





Untersuchung der elastischen Eigenschaften von  
Gelatine-Gelen mittels Magnetisierungsmessungen  
unter Verwendung von Nickelnanostäben als  
Sonden

Dissertation

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

von

Philipp Bender

Saarbrücken  
2012

Tag des Kolloquiums: 16. April 2013

Dekan: Prof. Dr. Christian Wagner

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Andreas Schütze (Vorsitzender)

Prof. Dr. Rainer Birringer

Prof. Dr. Uwe Hartmann

Prof. Dr. Ludwig Schultz

Dr. Frank Müller

## Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es aus Magnetisierungsmessungen, mithilfe von Nickelnanostäben als Sonden den Schermodul von Gelatine-Gelen zu bestimmen. Für die Herstellung der Nickelnanostäbe mit Durchmessern von 17–29 nm und Längen von 125–454 nm wurden nanoporöse Aluminiumoxidtemplate elektrochemisch befüllt. Die Stäbe wurden aus dem Oxid herausgelöst und zunächst durch Verwendung mechanisch harter Gelatine-Gele als Matrix magnetisch charakterisiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass es sich um uniaxiale, ferromagnetische Eindomänenpartikel handelt und dass die reversible Rotation der magnetischen Momente aus der Stabachse vermutlich delokalisiert und kohärent, die irreversible Ummagnetisierung jedoch lokalisiert erfolgt. Wurden die Nickelnanostäbe in einer mechanisch weichen Gelatine-Matrix dispergiert, zeigten sich in den Magnetisierungsmessungen charakteristische Änderungen die auf eine reversible Drehung der Stäbe zurückgeführt werden konnten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt vier Verfahren entwickelt und angewendet, um anhand solcher Magnetisierungskurven den Schermodul weicher Gel-Matrizen zu ermitteln. Bei der Auswertung der Magnetisierungsmessungen einer weichen Gel-Probe lieferten alle vier Methoden konsistente Ergebnisse. Zudem zeigte der zeitliche Verlauf des Schermoduls aller untersuchten Proben den für Gelatine charakteristischen logarithmischen Anstieg mit zunehmender Aushärtezeit. Abschließend konnte außerdem noch gezeigt werden, dass der unter Verwendung der Nickelnanostäbe als Sonden bestimmte Schermodul von weichen Gelatine-Gelen mit unterschiedlichen Gelatine-Konzentrationen  $c$  die für Gelatine ebenfalls charakteristische  $c^2$ -Abhängigkeit aufweist.

## Abstract

The main objective of the present study was the determination of the shear modulus of gelatine gels via magnetization measurements using Nickel nanorods as probes. Nickel nanorods with diameters of 17–29 nm and lengths of 125–454 nm were synthesized by electrodeposition of Ni into nanoporous alumina templates. After dissolution of the templates the nanorods were dispersed in mechanically hard gelatine gels in order to characterize their magnetic behaviour by magnetization measurements. It could be shown, that the nanorods are uniaxial, ferromagnetic single-domain particles and that the reversible rotation of the magnetic moments out of the long-rod axis occurs by a delocalized coherent rotation, whereas the irreversible switching of the magnetization is localized. Dispersed in soft gelatine matrices magnetization measurements showed, that the Nickel nanorods rotate reversibly in field direction. In this study four methods were developed and applied in order to obtain the shear modulus of the surrounding matrix from magnetization curves. The analysis of the same gel sample with these four methods provided nearly identical values for the shear modulus. Furthermore, a logarithmic increase of the shear modulus with increasing gelation time was observed with all analyzed gels which is in good agreement with macroscopic rheological measurements of gelatine-gels. Additionally it could be shown, that the shear modulus of soft gelatine gels with varying gelatine concentrations  $c$  follows the characteristic  $c^2$ -dependency of the macroscopic shear modulus of gelatine.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Synthese der Ferrogele</b>	<b>11</b>
2.1	PAO-Templatsynthese . . . . .	11
2.1.1	Anodisierung . . . . .	11
2.1.2	Porenbildung in verdünnter Schwefelsäure . . . . .	13
2.1.3	Zweistufige Anodisierung nach Masuda . . . . .	16
2.1.4	Praktische Durchführung . . . . .	16
2.2	Elektrochemische Abscheidung von Nickel . . . . .	19
2.2.1	Abdünnen des Barrierenoxids . . . . .	21
2.2.2	Stromgepulste Abscheidung . . . . .	22
2.2.3	Praktische Durchführung . . . . .	22
2.3	Herauslösen der Nickelnanostäbe aus dem PAO-Templat . . . . .	24
2.3.1	Praktische Durchführung . . . . .	25
2.4	Synthese der Ferrogele . . . . .	27
2.4.1	Gelatine-Gele . . . . .	27
2.4.2	Praktische Durchführung . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Theorie</b>	<b>33</b>
3.1	Elastische Eigenschaften von Gelatine-Gelen . . . . .	33
3.1.1	Netzwerkmodell . . . . .	33
3.1.2	Netzwerkbildung in wässrigen Gelatine-Lösungen . . . . .	36
3.1.3	Rheologische Untersuchungen von Gelatine-Gelen . . . . .	37
3.2	Magnetische Eigenschaften ferromagnetischer Nanopartikel . . . . .	41
3.2.1	Physikalische Eigenschaften von Nickel-Festkörpern . . . . .	41
3.2.2	Mikromagnetisches Energiefunktional von Ferromagneten . . . . .	43
3.2.3	Eindomänenpartikel . . . . .	45
3.2.4	Formanisotropie . . . . .	48
3.2.5	Stoner-Wohlfarth-Modell . . . . .	49
3.2.6	Ensembles von Stoner-Wohlfarth-Partikeln . . . . .	57
3.2.7	Alternative Magnetisierungsumkehrprozesse . . . . .	67
3.3	Erweitertes Stoner-Wohlfarth-Modell . . . . .	74
3.3.1	Erweiterung der reduzierten Energiedichte eines SW-Partikels . . . . .	74
3.3.2	Magnetisierungskurven in Abhängigkeit vom Gel-Faktor $f$ . . . . .	76
3.3.3	Verfahren zur Bestimmung des Schermoduls uniaxialer Ferrogele . . . . .	78
3.3.4	Verfahren zur Bestimmung des Schermoduls isotroper Ferrogele . . . . .	83
3.3.5	Zusammenfassung der vier Auswerteverfahren . . . . .	84
<b>4</b>	<b>Charakterisierungsmethoden</b>	<b>89</b>
4.1	Elektronenmikroskopie . . . . .	89
4.2	Statische Magnetisierungsmessungen . . . . .	92

4.3	Rheometermessungen . . . . .	94
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>97</b>
5.1	Strukturelle Charakterisierung der Nickelnanostäbe . . . . .	99
5.2	Magnetische Charakterisierung der Nickelnanostäbe . . . . .	103
5.2.1	Analyse der dipolaren Wechselwirkungen . . . . .	103
5.2.2	Untersuchung des Magnetisierungszustands . . . . .	106
5.2.3	Richtungsabhängigkeit der Remanenz . . . . .	106
5.2.4	Bestimmung der Formanisotropieenergie . . . . .	107
5.2.5	Irreversible Ummagnetisierung der magnetischen Momente . . . . .	110
5.2.6	Zusammenfassung der magnetischen Charakterisierung der Nickelnanostäbe . . . . .	118
5.3	Magnetische Charakterisierung der weichen Ferrogele und Bestimmung ihres Schermoduls . . . . .	120
5.3.1	Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen . . . . .	120
5.3.2	Reproduzierbarkeit der Verfahren . . . . .	132
5.3.3	Kalibrierungsmessung . . . . .	137
5.3.4	Zusammenfassung der magnetischen Charakterisierung der weichen Ferrogele . . . . .	140
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>143</b>
<b>A</b>	<b>Zusätzliche Messkurven</b>	<b>149</b>
A.1	Henkel-Plots . . . . .	149
A.2	Magnetisierungsmessungen . . . . .	150
A.3	Superposition der winkelabhängigen Magnetisierungskurven . . . . .	151
A.4	Remanenz und Koerzitivität . . . . .	152
A.5	Formanisotropieenergie . . . . .	153
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>154</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Zeichnung des Aufbaus zur Aufnahme einer Magnetisierungskurve eines ferromagnetischen Drahtes mittels der sogenannten ballistischen Methode nach W. Thomson. . . . .	1
1.2	Magnetisierungskurven eines Nickeldrahtes aus dem Jahre 1888 von J. A. Ewing. . . . .	2
1.3	Magnetisierungskurve einer makroskopischen Nickel-Kugel und eines Nickel-Zylinders parallel beziehungsweise senkrecht zur Zylinderachse. . .	4
1.4	Magnetisierungskurve einer makroskopischen Nickel-Kugel und eines Ensembles von sphärischen Nickel-Nanopartikeln. . . . .	5
1.5	Schematische Darstellung einer mittels der PAO-Templatsynthese hergestellten hexagonal geordneten porösen Aluminiumoxidschicht, deren Poren mit Nickel befüllt sind. . . . .	6
1.6	Magnetisierungskurve eines Ensembles von spärlichen Nickel-Nanopartikeln und eines mit Nickel befüllten Templats jeweils parallel und senkrecht zur Vorzugsrichtung. . . . .	6
1.7	Schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Hydrogele mit eingebauten Nickelnanostäben. . . . .	9
2.1	Schematische Darstellung der beim Eloxal-Verfahren relevanten chemischen Reaktionen. . . . .	12
2.2	Schematische Darstellung der Nukleation von zwei Poren in einer Aluminiumoxidschicht bei Verwendung eines Elektrolyten, der das Aluminiumoxid schwach angreift. . . . .	14
2.3	Hexagonale Anordnung der Porenkanäle an der Wachstumsfront nach einer mehrstündigen Anodisierung. . . . .	15
2.4	Charakteristischer Stromverlauf während der Elektropolitur einer Aluminiumfolie in einem Ethanol-Perchlorsäure-Gemisch. . . . .	17
2.5	Charakteristischer Verlauf des Anodisierungsstroms in Abhängigkeit von der Zeit bei der ersten Anodisierung einer Aluminiumfolie. . . . .	18
2.6	REM-Aufnahmen der Oberfläche einer porösen Oxidstruktur nach einer zweistufigen Anodisierung. . . . .	19
2.7	Schematische Darstellung der Porenwandstruktur einer porösen Aluminiumoxidschicht bei Verwendung von verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt. . . . .	21
2.8	REM-Aufnahme des Querschnitts einer mit Nickel befüllten porösen Aluminiumoxidschicht. . . . .	24
2.9	REM-Aufnahme von Nickelnanostäben. . . . .	27
2.10	Schematische Darstellung der helikalen Struktur eines Tropokollagenmoleküls. . . . .	29
2.11	Fibrillärer Aufbau eines Kollagenmoleküls. . . . .	29

2.12	ESEM-Aufnahmen von einem dünnen Gelatine-basierten Ferrogel mit einer isotropen und einer anisotropen Verteilung der Nickelnanostäbe. . . .	31
3.1	Schematische Darstellung der Bildung eines Netzwerks aus acht Netzwerketten mit jeweils vier tetrafunktionalen Knotenpunkten. . . . .	35
3.2	Experimentell bestimmter Anstieg des Anteils an Helixstrukturen $\chi$ in einem Gelatine-Wasser-System in Abhängigkeit von der Aushärtezeit für verschiedene Gelatinekonzentrationen und Temperaturen. . . . .	36
3.3	Mithilfe von makroskopischen Rheometermessungen bestimmte charakteristische zeitliche Entwicklung des Schermoduls eines Gelatine-Gels. . . .	38
3.4	Replika zweier Gelatine-Netzwerke mit unterschiedlichen Gelatine-Konzentrationen. . . . .	40
3.5	Magnetisierungsvektor in Kugelkoordinaten. . . . .	44
3.6	Magnetisierung eines sphärischen Ferromagneten mit uniaxialer Anisotropie im Ein- beziehungsweise Zweidomänenzustand. . . . .	46
3.7	Magnetische Gesamtenergie eines kugelförmigen Nickel-Partikels im Ein- und Zweidomänenzustand als Funktion des Radius. . . . .	47
3.8	Formanisotropiekonstante $K_s$ eines prolaten Rotationsellipsoiden in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis $n$ . . . . .	48
3.9	Schematische Darstellung eines SW-Partikels und Einführung der im Rahmen des SW-Modells verwendeten Winkeldefinitionen. . . . .	49
3.10	Magnetisierungskurve eines SW-Partikels für $\Theta = 90^\circ$ . . . . .	51
3.11	Magnetisierungskurven eines SW-Partikels in Abhängigkeit von seiner Orientierung $\Theta$ . . . . .	51
3.12	Verlauf der reduzierten Energiedichte $\epsilon(\Phi)$ eines SW-Partikels mit der Orientierung $\Theta = 45^\circ$ für verschiedene Feldstärken $h$ und die entsprechende Magnetisierungskurve $\cos\Phi(h)$ . . . . .	52
3.13	Verlauf des Nukleationsfeldes, des Betrags der reduzierten Magnetisierung zum Zeitpunkt der irreversiblen Ummagnetisierung und der Verlauf der Koerzitivität eines SW-Partikels in Abhängigkeit von seiner Orientierung. . . . .	53
3.14	Koerzitivfeldstärke eines SW-Partikels in Abhängigkeit von seinem Aspektverhältnis. . . . .	55
3.15	Anschauliche Darstellung des Aktivierungsvolumens. . . . .	56
3.16	Magnetisierungskurve eines isotropen Ensembles von SW-Partikeln. . . . .	58
3.17	Einfluss einer gaußförmigen Verteilung der Formanisotropiekonstante sowie einer leichten Variation der Orientierung auf die Magnetisierungskurven eines uniaxialen Ensembles von SW-Partikeln. . . . .	60
3.18	Einfluss einer gaußförmigen Verteilung der Formanisotropiekonstante und einer leichten Variation der Orientierung auf die Magnetisierungskurven eines uniaxialen Ensembles von SW-Partikeln. . . . .	61
3.19	Verlauf von $h$ und $h\cos\vartheta$ für ein Ensemble von SW-Partikeln als Funktion von $\vartheta$ , aus dessen Verlauf die reduzierte Formanisotropieenergiedichte $\epsilon_s(\vartheta)$ bestimmt werden kann. . . . .	63
3.20	SFD eines uniaxialen Ensembles von SW-Partikeln. . . . .	65
3.21	Parallele Stabanordnung aufgrund dipolarer Wechselwirkungen zwischen zwei homogen magnetisierten Zylindern. . . . .	66
3.22	Schematische Darstellung einer kohärenten und inkohärente Ummagnetisierung eines sphärischen Eindomänenpartikels. . . . .	67

3.23	Verlauf des Nukleationsfeldes und der Koerzitivität eines unendlich langen homogen magnetisierten Rotationsellipsoiden als Funktion der Partikelorientierung im Fall einer inkohärenten Ummagnetisierung. . . . .	69
3.24	Lokalisierte Magnetisierungsumkehr in einem unendlich langen und homogen magnetisierten Zylinder aufgrund eines Defektes. . . . .	70
3.25	Koerzitivfeldstärke eines SW-Partikels in Abhängigkeit von seinem Aspektverhältnis und eines Zylinders für den Fall einer lokalisierten Nukleation. . . . .	71
3.26	Koerzitivfeldstärke eines SW-Partikels und eines Zylinders für den Fall einer lokalisierten Nukleation in Abhängigkeit vom Durchmesser. . . . .	72
3.27	SW-Partikel in einer mechanisch festen und in einer mechanisch weichen Matrix. . . . .	74
3.28	Vergleich der richtungsabhängigen Magnetisierungskurven eines SW-Partikels in Abhängigkeit vom Gel-Faktor $f$ . . . . .	77
3.29	Magnetisierungskurven eines isotropen Ensembles von SW-Partikeln für $f = 0, 0.4$ und $2$ , sowie die Magnetisierungskurve eines SW-Partikels für $f = 2$ bei einer Anfangsorientierung von $57.5^\circ$ . . . . .	78
3.30	SW-Partikel in einer mechanisch festen und in einer mechanisch weichen Matrix bei denen der Winkel, um den die Magnetisierung aus der Vorzugsrichtung herausgedreht ist, gleich groß ist. . . . .	80
3.31	Bestimmung des Drehwinkels eines SW-Partikels für $f = 0.4$ und $f = 2$ mittels eines $\Phi(h\sin\Phi)$ -Plots. . . . .	81
3.32	Schematische Darstellung der Bestimmung des Drehwinkels $\omega$ unter Verwendung der Schnittpunktmethode. . . . .	82
3.33	Bestimmung des Drehwinkels $\omega$ eines SW-Partikels in einer Matrix mit dem Gel-Faktor $f = 0.4$ mittels der Schnittpunktmethode. . . . .	83
3.34	Mithilfe des erweiterten SW-Modells berechneter Verlauf der reduzierten Koerzitivität und Remanenz eines isotropen Ensembles von SW-Partikeln. . . . .	85
3.35	Schematische Darstellung des Einflusses einer inkohärenten Rotation zweier magnetischer Momente auf die Bestimmung des magnetischen Drehmoments $T_Z$ . . . . .	86
4.1	Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Nickelnanostäben. . . . .	91
4.2	Durch elektronenmikroskopische Aufnahmen bestimmte Häufigkeitsverteilungen der Länge und des Durchmessers von Nickelnanostäben. . . . .	91
4.3	Schematischer Aufbau eines Vibrating Sample Magnetometers (VSM). . . . .	92
4.4	Magnetisierungskurve eines mit Nickel befüllten porösen Aluminiumoxid-Templats. . . . .	93
4.5	Schematische Darstellung eines Rotationsrheometers mit Platten-Platten-Geometrie. . . . .	94
4.6	Schermodul Messung eines Gelatine-Gels mittels eines Rotationsrheometers. . . . .	95
5.1	TEM-Hellfeldaufnahmen der Nickelnanostäbe der Proben 1 und 4 sowie eine TEM-Dunkelfeldaufnahme der Stäbe der Probe 4. . . . .	100
5.2	Annahmen bezüglich der Stabgeometrie bei der Ermittlung des Schermoduls der umgebenden Matrix. . . . .	101

5.3	Magnetisierungskurve und Henkel-Plot des Ferrogels der Probe 1 im uniaxialen Zustand sowie eines befüllten Templats jeweils parallel zur Vorzugsrichtung. . . . .	104
5.4	Winkelabhängige Magnetisierungskurven des uniaxialen Ferrogels der Probe 1 und Magnetisierungskurve des selben Ferrogels im isotropen Zustand. . . . .	105
5.5	Richtungsabhängigkeit der normierten Remanenz und Koerzitivität der Stäbe der Probe 1. . . . .	107
5.6	Bestimmung der Formanisotropieenergie der Nickelnanostäbe der Probe 1.	109
5.7	Vergleich der Magnetisierungskurve der Nickelnanostäbe der Probe 1 parallel zur Vorzugsrichtung mit dem SW-Modell sowie die experimentell bestimmte SFD der Stäbe. . . . .	111
5.8	Auftragung der ermittelten Formanisotropiekonstanten und Koerzitivitäten der Stäbe der Proben 1, 2, 3, 4, 6 und 7 gegen das Aspektverhältnis. Zudem Auftragung der Koerzitivitäten gegen die mittlere Stablänge und den mittleren Stabdurchmesser. . . . .	113
5.9	Vergleich der gemessenen Koerzitivitäten der untersuchten Proben mit denen unter thermischer Aktivierung im Rahmen des SW- und des Braun-Modells erwarteten Koerzitivitäten. . . . .	114
5.10	Richtungsabhängigkeit der Koerzitivität der Nickelnanostäbe der Probe 1 sowie der im Rahmen des Braun-Modells erwartete Verlauf. . . . .	115
5.11	Ratenabhängige Magnetisierungskurven des harten uniaxialen Ferrogels der Probe 7 bei $\Theta = 0^\circ$ und Auftragung der gemessenen Koerzitivität gegen den Logarithmus der jeweiligen Feldrate. . . . .	117
5.12	Winkelabhängige Magnetisierungskurven des harten und weichen uniaxialen Ferrogels der Probe 1 sowie der richtungsabhängige Verlauf der normierten Remanenz und Koerzitivität beider Gele. . . . .	120
5.13	Zeitabhängige Magnetisierungskurven senkrecht zur Vorzugsrichtung des weichen Ferrogels der Probe 1 im uniaxialen Zustand. . . . .	122
5.14	Relevanter Bereich der Magnetisierungskurven des weichen Ferrogels der Probe 1 für die Bestimmung des Schermoduls aus der Anfangssuszeptibilität (Verfahren 1). . . . .	123
5.15	Aus der Anfangssuszeptibilität (Verfahren 1) bestimmter Schermodul des weichen Ferrogels der Probe 1 in Abhängigkeit von der Aushärtezeit. . . . .	124
5.16	Bestimmung des Drehwinkels $\omega$ der Nickelnanostäbe im weichen Ferrogel der Probe 1 unter Verwendung des Gleichgewichts des magnetischen Drehmoments (Verfahren 2). . . . .	125
5.17	Mittels der Anfangssuszeptibilität (Verfahren 1) und über das Gleichgewicht des magnetischen Drehmoments (Verfahren 2) bestimmter Schermodul des weichen Ferrogels der Probe 1 in Abhängigkeit von der Aushärtezeit.	127
5.18	Bestimmung des Drehwinkels $\omega$ der Nickelnanostäbe im weichen Ferrogel der Probe 1 unter Verwendung der Schnittpunktmethode (Verfahren 3). . . . .	127
5.19	Mittels der Anfangssuszeptibilität (Verfahren 1), dem Gleichgewicht des magnetischen Drehmoments (Verfahren 2) und der Schnittpunktmethode (Verfahren 3) bestimmter Schermodul des weichen Ferrogels der Probe 1 in Abhängigkeit von der Aushärtezeit. . . . .	129

5.20	Zeitabhängige Magnetisierungskurven des weichen Ferrogels der Probe 1 im isotropen Zustand und Verlauf der gemessenen Koerzitivität in Abhängigkeit von der Aushärtezeit. . . . .	130
5.21	Mittels der Anfangssuzeptibilität (Verfahren 1), dem Gleichgewicht des magnetischen Drehmoments (Verfahren 2), der Schnittpunktmethode (Verfahren 3) und der reduzierten Koerzitivität (Verfahren 4) bestimmter Schermodul des weichen Ferrogels der Probe 1 in Abhängigkeit von der Aushärtezeit. . . . .	131
5.22	Zeitabhängige Magnetisierungskurven der weichen Ferrogele der Proben 2, 3 und 4 im uniaxialen und im isotropen Zustand. . . . .	133
5.23	Der unter Verwendung des Gleichgewichts des magnetischen Drehmoments (Verfahren 2) beziehungsweise der Schnittpunktmethode (Verfahren 3) anhand der Magnetisierungskurven bestimmte Verlauf des Drehwinkels $\omega$ der Stäbe der Proben 2, 3 und 4 als Funktion von $\mu_0 H \sin \Phi$ . . . . .	134
5.24	Obere und untere Schranke der mit den Verfahren 1, 2, 3 und 4 ermittelten Schermodule der weichen Ferrogele der Proben 1, 2, 3 und 4 in Abhängigkeit von der Aushärtezeit. . . . .	135
5.25	Magnetisierungskurven der weichen Ferrogele der Probe 5 nach einer Aushärtezeit von je 1654 Minuten sowie die entsprechende zeitabhängige Entwicklung der gemessenen Koerzitivität . . . . .	137
5.26	Obere Schranke des über die reduzierte Koerzitivität (Verfahren 4) ermittelten Schermoduls der weichen Ferrogele der Probe 5. . . . .	140
6.1	Nickelnanostäbe die mithilfe des Stöber-Verfahrens mit einer Siliziumoxid-Schicht ummantelt wurden und Magnetisierungsmessungen parallel zur Vorzugsrichtung des harten Ferrogels der Probe 3 sowie eines harten Ferrogels mit eingebauten Permalloynnanostäben, die etwa dieselbe Stabgeometrie aufweisen. . . . .	147
A.1	Henkel-Plots der harten uniaxialen Ferrogele der Proben 2, 3, 4, 6 und 7 parallel zur Vorzugsrichtung. . . . .	149
A.2	Winkelabhängige Magnetisierungskurven der harten uniaxialen Ferrogele der Proben 2, 3, 4, 6 und 7. . . . .	150
A.3	Magnetisierungskurven der harten Ferrogele der Proben 2, 3 und 4 im isotropen Zustand und Magnetisierungskurve, die sich aus der winkeltgewichteten Superposition der Magnetisierungskurven im uniaxialen Zustand ergibt. . . . .	151
A.4	Richtungsabhängiger Verlauf der normierten Remanenz und der Koerzitivität der harten uniaxialen Ferrogele der Proben 2, 3, 4, 6 und 7. . . . .	152
A.5	Formanisotropieenergie der Stäbe der Proben 2, 3, 4, 6 und 7. . . . .	153



# Tabellenverzeichnis

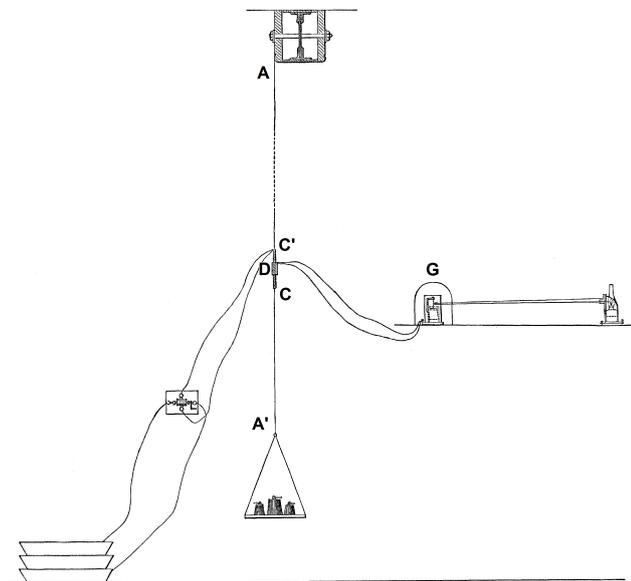
3.1	Auflistung der wichtigsten intrinsischen magnetischen Kenngrößen von Nickel bei Raumtemperatur. . . . .	43
3.2	Auflistung der relevanten Charakteristika der vier Messmethoden zur Bestimmung des Schermoduls $G$ weicher Gel-Matrizen. . . . .	88
5.1	Anodisierungsspannungen, Länge des nasschemischen Aufweitens der Porenkanäle, die aus TEM- und REM-Aufnahmen ermittelten mittleren Stablängen und Stabdurchmesser sowie die mittlere Dicke der PVP-Schicht der untersuchten Proben. . . . .	99
5.2	Mittlere Aspektverhältnisse und Volumina der Nickelnanostäbe der untersuchten Proben sowie der Korrekturfaktor $C$ . . . . .	102
5.3	Mittlerer Stabdurchmesser und Aspektverhältnis der Nickelnanostäbe der Proben 1, 2, 3, 4, 6 und 7, die ermittelte Formanisotropiekonstante und ihre bei $\Theta = 0^\circ$ gemessene Koerzitivität. Zudem die jeweils theoretisch berechnete Formanisotropiekonstante und die im Rahmen des SW- und des Braun-Modells berechneten Koerzitivitäten. . . . .	112
5.4	Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Aktivierungsvolumen der drei Proben 4, 6 und 7. . . . .	117
5.5	Anfangssuszeptibilitäten der zeitabhängigen Magnetisierungskurven des weichen Ferrogels der Probe 1 im uniaxialen Zustand und der daraus über die Anfangssuszeptibilität (Verfahren 1) ermittelte Schermodul in Abhängigkeit von der Aushärtezeit. . . . .	124
5.6	Steigungen der mithilfe des Gleichgewichts des magnetischen Drehmoments (Verfahren 2) bestimmten Verläufe der $\omega(\mu_0 H \sin\Phi)$ -Kurven im Bereich $\omega = 0^\circ \rightarrow 10^\circ$ und der daraus ermittelte zeitabhängige Schermodul des weichen Ferrogels der Probe 1. . . . .	126
5.7	Steigungen der mithilfe der Schnittpunktmethode (Verfahren 3) bestimmten Verläufe der $\omega(\mu_0 H \sin\Phi)$ -Kurven im Bereich $\omega = 0^\circ \rightarrow 10^\circ$ und der daraus ermittelte zeitabhängige Schermodul des weichen Ferrogels der Probe 1. . . . .	128
5.8	Die gemessene Koerzitivität und reduzierte Koerzitivität, der Gel-Faktor und über die reduzierte Koerzitivität (Verfahren 4) ermittelte Schermodul des weichen Ferrogels der Probe 1 im isotropen Zustand in Abhängigkeit von der Aushärtezeit. . . . .	130
5.9	Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der Charakterisierung des weichen Ferrogels der Probe 1. . . . .	132
5.10	Die reduzierte Koerzitivität, der Gel-Faktor und die daraus berechneten Schermodule der isotropen Ferrogele mit 1.5 wt% und 2 wt% Gelatine der Probe 5 in Abhängigkeit von der Aushärtezeit. . . . .	138

- 5.11 Die reduzierte Koerzitivität, der Gel-Faktor und der daraus berechnete Schermodul des isotropen Ferrogels der Probe 5 mit 2.5 wt% Gelatine in Abhängigkeit von der Aushärtezeit und das Verhältnis  $f_{2.5}/f_c$  der Gel-Faktoren der Ferrogele mit 1.5 wt% und 2 wt% Gelatine aus Tabelle 5.10. 139

# 1 Einleitung

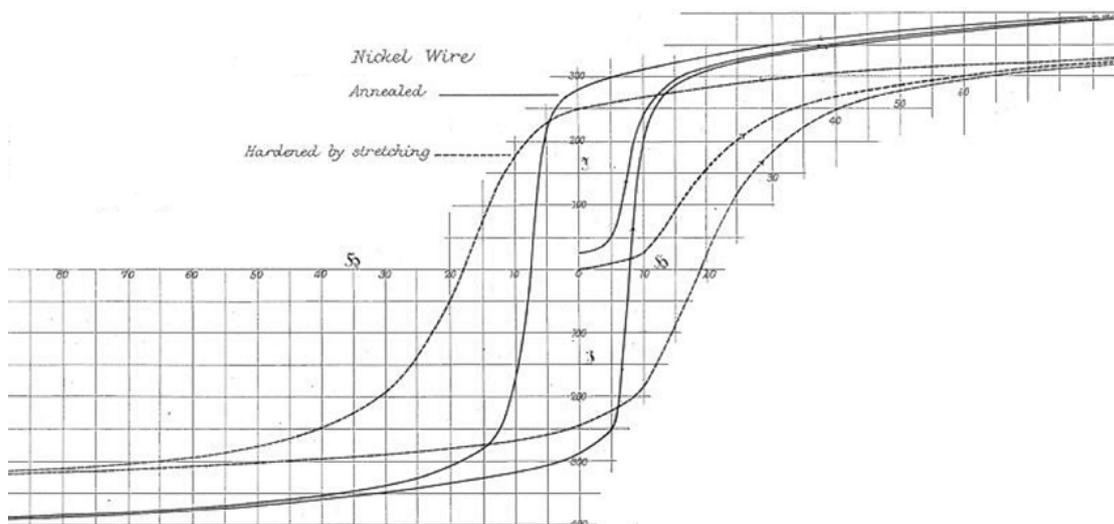
Ferromagnetische (von lateinisch *ferrum*: Eisen) Materialien werden bereits seit dem 11. Jahrhundert für praktische Anwendungen, wie zum Beispiel Kompass, verwendet, konnten aber erst mit Beginn des „elektromagnetischen Zeitalters“ [1] im 19. Jahrhundert wissenschaftlich untersucht werden. Insbesondere die Arbeiten von Hans-Christian Oersted und André-Marie Ampère [2] (Stromfluss durch Spule erzeugt Magnetfeld, 1820) sowie Michael Faraday [3] (magnetische Induktion, 1821) waren hierfür bahnbrechend und ermöglichten schlussendlich die Durchführung erster quasi-statischer Magnetisierungsmessungen. Dabei wird die Magnetisierung des untersuchten Ferromagneten als Funktion des angelegten homogenen Magnetfeldes bestimmt, was zum Beispiel die Untersuchung der stattfindenden Magnetisierungsprozesse erlaubt [4, 5] oder die Analyse des Einflusses der Kristallstruktur [6, 7] beziehungsweise der Geometrie eines Ferromagneten [8, 9, 10] auf seine magnetischen Eigenschaften.

In Abbildung 1.1 ist die von William Thomson [11], besser bekannt als Lord Kelvin, entwickelte ballistische Methode zur Aufnahme der Magnetisierungskurve eines langen ferromagnetischen Drahtes aus dem Jahre 1876 gezeigt. Bei diesem Verfahren wird um die Drahtmitte ein Kupferdraht gewickelt (Spule) durch den ein Strom fließt. Der Stromfluss bewirkt innerhalb der Spule ein homogenes Magnetfeld entlang des Drahtes, welches diesen in Feldrichtung magnetisiert. Durch Abschalten des Stroms



**Abbildung 1.1:** Schematische Zeichnung des Aufbaus zur Aufnahme einer Magnetisierungskurve eines ferromagnetischen Drahtes (A' - A) mittels der sogenannten ballistischen Methode nach W. Thomson (aus [11]). Hierfür wird durch eine Spule (C' - C) ein homogenes Magnetfeld erzeugt. Die Magnetisierung wird durch eine Induktionsspule detektiert (D) und an einem ballistischen Galvanometer (G) abgelesen.

entmagnetisiert der Draht, wodurch sich der magnetische Fluss ändert. In einer Induktionsspule, die ebenfalls um den Draht gewickelt ist, wird dadurch ein Strom induziert und mit einem ballistischen Galvanometer detektiert. Solche Messungen haben gezeigt, dass bei Ferromagnetika die Magnetisierung keine eindeutige Funktion von der Feldstärke ist, sondern abhängig vom vorherigen Magnetisierungszustand [12]. Dieser Umstand veranlasste J. A. Ewing im Jahre 1881 einem solchen Kurvenverlauf den Namen Hysterese (von griechisch *hysteros*: hinterher) zu geben [13]. Schnell zeigte sich, dass der Verlauf der Hysteresen durch gezielte Vorbehandlungen des untersuchten Drahtes manipuliert werden kann [6, 12, 14]. In Abbildung 1.2 sind exemplarisch die Magnetisierungskurven eines Nickeldrahtes aus [6] gezeigt, der zunächst mit einem Bunsen-Brenner erhitzt (durchgezogene Linie) und anschließend durch Befestigung eines Gewichtes am unteren Ende mechanisch gestreckt wurde (gestrichelte Linie).



**Abbildung 1.2:** Magnetisierungskurven eines Nickeldrahtes aus dem Jahre 1888 von J. A. Ewing [6], der zunächst erhitzt (annealed) und anschließend mechanisch gestreckt wurde (hardened by stretching).

Nach der Streckung des Drahtes ist die Fläche der ermittelten Hysterese signifikant erhöht. Zudem ist die Magnetfeldstärke, die benötigt wird, um die Magnetisierung nach einer vorherigen Sättigung wieder auf Null zu reduzieren, deutlich höher. J. Hopkinson erkannte, dass es sich bei dieser charakteristischen Feldstärke um einen Messparameter allergrößter Wichtigkeit handelt, dem er den Namen Koerzitivkraft (von lateinisch *coercere*: bändigen) gab [15]. Systematische Untersuchungen an Eisen- oder Stahldrähten haben ebenfalls gezeigt, dass durch eine mechanische Streckung der Drähte die Koerzitivität deutlich erhöht werden kann [12, 14]. Diese Befunde konnten zur damaligen Zeit jedoch noch nicht erklärt werden, da allgemein das theoretische Fundament für die Beschreibung des Magnetisierungsverhaltens eines Ferromagneten fehlte. Erst durch die Quantenmechanik konnten diese Lücken geschlossen werden, wobei insbesondere die Arbeiten von G. E. Uhlenbeck und S. Goudsmit [16] (Elektronenspin, 1925) sowie W. Heisenberg [17] (Austauschwechselwirkung, 1928) hervorzuheben sind. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die atomaren magnetischen Momente ihren Ursprung im Spin- und Bahndrehimpuls der Elektronen nicht abgeschlossener Elektronenschalen haben und dass in Ferromagnetika die Austauschwechselwirkung eine Parallelstellung

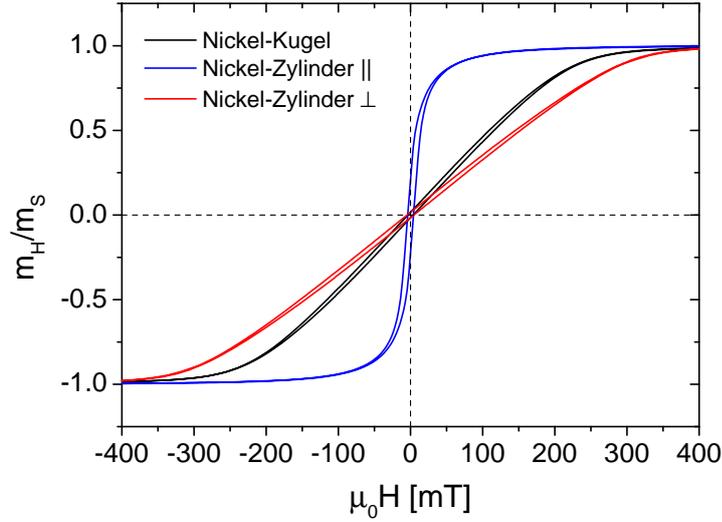
---

benachbarter Momente begünstigt. Die Momente sind dabei in Abwesenheit eines externen Magnetfelds entlang einer Vorzugsrichtung ausgerichtet, die bei den ferromagnetischen Drähten ausschließlich durch die Kristallstruktur (Kristallanisotropie oder magnetokristalline Anisotropie) determiniert ist [7] (Spin-Bahn-Kopplung, 1937). Ein Nickel-Festkörper besitzt aufgrund seiner Kristallstruktur (kfz) eine kubische Anisotropie mit der Vorzugsrichtung entlang der [111]-Raumdiagonalen. Die Kristallanisotropiekonstante erster Ordnung beträgt dabei  $|K_1| = 5 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$  [1]. Im Jahre 1968 konnten R. F. Krause und B. D. Cullity jedoch zeigen [18], dass sich bei der Streckung eines polykristallinen Nickel-Festkörpers eine uniaxiale Anisotropie entlang der Verformungsrichtung ausbildet, was a posteriori die Ergebnisse von J. A. Ewing aus dem Jahre 1888 in Abbildung 1.2 erklärt.

Von Bedeutung sind zudem die Prozesse die bei der Magnetisierung eines Ferromagneten in Feldrichtung ablaufen. Mittels der ballistischen Methode erkannten Bozorth et al. [4] bereits im Jahre 1929, dass bei Anlegen eines externen Feldes die Magnetisierung einen diskontinuierlichen Verlauf aufweist (Barkhausen-Sprünge). Daraus schlussfolgerten sie, dass sich immer innerhalb kleiner Bereiche von ungefähr  $10^{10}$  Atomen die Magnetisierung schlagartig ändert, was auf einzelne homogen magnetisierte Bereiche innerhalb eines Ferromagneten hindeutet. Dieser Befund konnte auf theoretischer Ebene von F. Bloch [19] (1931) sowie L. Landau und E. Lifshits [20] (1935) verifiziert werden, die zeigen konnten, dass ein Ferromagnet im feldfreien Raum im Normalfall nicht homogen magnetisiert ist, sondern in einzelne Bereiche (magnetische Domänen) mit unterschiedlichen Magnetisierungsrichtungen aufspaltet, die durch Domänenwände (Bloch-Wände) voneinander getrennt sind. Ursache für die Domänenbildung ist nach Landau und Lifshits das sogenannte Entmagnetisierungsfeld, welches seinen Ursprung in einer Divergenz der Magnetisierung an internen oder externen Grenzflächen hat. Wird ein Ferromagnet magnetisiert, verschieben sich die Bloch-Wände nicht kontinuierlich sondern aufgrund von Haltekräften, die zum Beispiel durch Gitterdefekte verursacht werden, sprunghaft, was sich bei Magnetisierungsmessungen in den von Bozorth et al. beobachteten Barkhausen-Sprüngen manifestiert [5].

Parallel zur Entwicklung der fundamentalen theoretischen Modelle zur Beschreibung des magnetischen Verhaltens eines Ferromagneten, hat sich auch die Messtechnik zur Aufnahme quasi-statischer Magnetisierungskurven entwickelt und erlaubt heutzutage die Charakterisierung von Ferromagneten nahezu jedweder Geometrie [21]. Wie im Folgenden exemplarisch für Nickelfestkörper gezeigt wird, kann durch die Partikelgeometrie das Magnetisierungsverhalten eines Ferromagneten signifikant manipuliert und mittels Magnetisierungsmessungen detektiert und somit auch quantitativ interpretiert werden.

In Abbildung 1.3 ist die Magnetisierungskurve einer Nickel-Kugel mit einem Durchmesser von etwa fünf Millimetern gezeigt. Nach einer vorherigen Sättigung bei  $\mu_0 H = 400 \text{ mT}$  beträgt die auf das Sättigungsmoment  $m_S$  normierte Magnetisierung der Nickel-Kugel in Feldrichtung bei  $\mu_0 H = 0 \text{ mT}$  nur noch  $m_H/m_S = 0.02$ . Bei dieser Restmagnetisierung handelt es sich neben der Koerzitivität um die zweite wichtige Kenngröße einer Hysteresekurve, welche als Remanenz oder das remanente magnetische Moment  $m_r$  bezeichnet wird. Die geringe Remanenz der Nickel-Kugel bedeutet nun, dass die Magnetisierung in einzelne Domänen aufspaltet, um die Entmagnetisierungsenergie zu minimieren. Begünstigt wird die Domänenbildung durch die zumindest im Vergleich zu Eisen oder Cobalt niedrige magnetokristalline Anisotropie von Nickel [1], die im Endeffekt eine große Beweglichkeit der Domänenwände zulässt. Mit der geringen



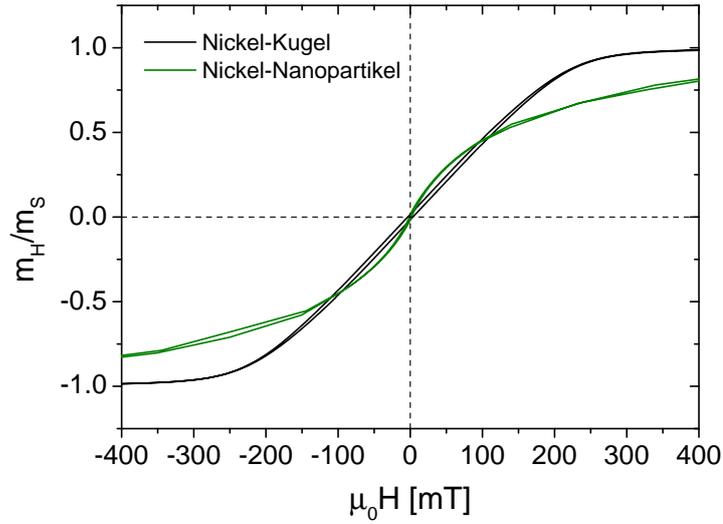
**Abbildung 1.3:** Magnetisierungskurve einer Nickel-Kugel mit einem Durchmesser von 5 mm und die eines Nickel-Zylinders ( $d = 0.5$  mm,  $l = 4$  mm) parallel beziehungsweise senkrecht zur Zylinderachse.

Remanenz direkt korreliert ist auch eine vergleichsweise geringe Koerzitivität von gerade einmal  $\mu_0 H_C = 5$  mT.

Werden stattdessen Magnetisierungskurven von einem Nickel-Zylinder mit einem Durchmesser von  $d = 0.5$  mm und einer Länge von  $l = 4$  mm aufgenommen, zeigt sich, dass diese in Abhängigkeit von der Orientierung der Zylinderachse zum angelegten homogenen Magnetfeld unterschiedliche Verläufe aufweisen (Abb. 1.3). Ursache hierfür ist die Richtungsabhängigkeit der Entmagnetisierungsenergie, die bewirkt, dass sich der Stab entlang der Zylinderachse leichter magnetisieren lässt als senkrecht dazu. Dieser Energiebeitrag wird als Formanisotropieenergie bezeichnet, mit der Formanisotropiekonstante  $K_s = 1/4\mu_0 M_S^2(1 - 3N_{||})$  [22]. Hierbei ist  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  N/A<sup>2</sup> die Vakuumpermeabilität,  $M_S$  [A/m] die Sättigungsmagnetisierung und  $N_{||}$  der sogenannte Entmagnetisierungsfaktor parallel zur Zylinderachse [8]. Aus einem Vergleich der beiden Magnetisierungskurven lassen sich so die Entmagnetisierungsfaktoren parallel und senkrecht zur Hauptrotationsachse abschätzen.

In Abbildung 1.4 wiederum ist die Magnetisierungskurve eines Ensembles sphärischer Nickel-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von  $\langle d \rangle = 20$  nm zu sehen, die in einer Silber-Matrix wechselwirkungsfrei dispergiert sind. Im Vergleich zur Kurve der makroskopischen Nickel-Kugel hat diese eine verschwindende Koerzitivität.

Ursache hierfür ist, dass man im Fall sphärischer Ferromagnete bei Unterschreitung eines kritischen Durchmessers  $d_c \approx 72\sqrt{AK}/(\mu_0 M_S^2)$  nach C. Kittel [9] (1946) Ein-domänenpartikel erhält, was bedeutet, dass alle atomaren magnetischen Momente  $\vec{\mu}_a$  innerhalb der untersuchten Nickel-Nanopartikel parallel zueinander sind. Hierbei ist  $A$  [J/m] die Austauschkonstante und  $K$  [J/m<sup>3</sup>] die effektive Anisotropiekonstante womit man für Nickel  $d_C = 42$  nm erhält [1]. Damit besitzen die Nickel-Nanopartikel einen Makrospin  $\vec{m} = \sum \vec{\mu}_a$ , der bei  $T = 0$  K entlang der durch die Kristallstruktur vorgegebenen Anisotropierichtung ausgerichtet ist. Oberhalb einer bestimmten Temperatur, der sogenannten Blocking-Temperatur  $T_B$ , ist die thermische Energie  $k_B T$  jedoch größer als die magnetokristalline Anisotropieenergie  $K_1 V$  der Nickel-Nanopartikel, weshalb die



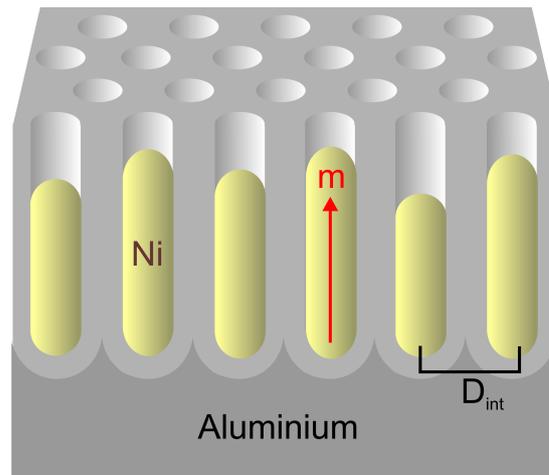
**Abbildung 1.4:** Magnetisierungskurve einer makroskopischen Nickel-Kugel ( $d = 5$  mm) und eines Ensembles von sphärischen Nickel-Nanopartikeln ( $\langle d \rangle = 20$  nm).

magnetischen Momente  $\vec{m}$  fluktuieren. Nach C. P. Bean und J. D. Livingston [10] (1959) handelt es sich dann um sogenannte Superparamagnete, deren Magnetisierungskurve analog zu Paramagneten mit dem Superspin  $\vec{m}$  durch die Langevin-Funktion beschrieben werden kann und somit keine Hysterese aufweist. Das bedeutet, dass dieselben Partikel je nach Temperatur ferromagnetisches (mit Hysterese) oder superparamagnetisches (ohne Hysterese) Verhalten aufweisen können.

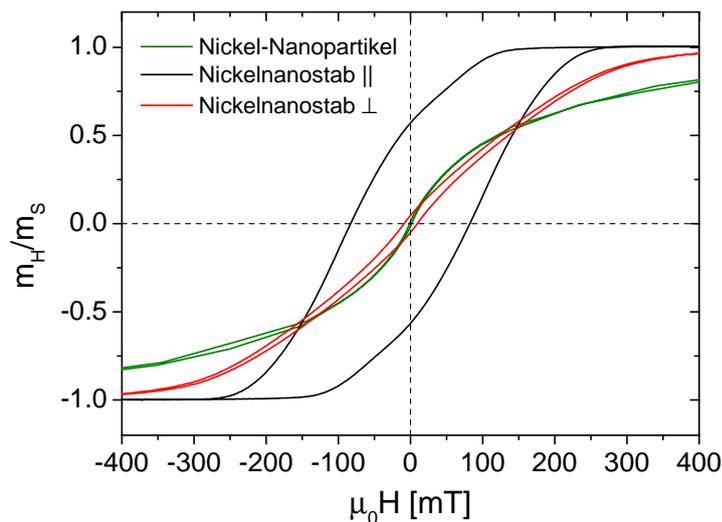
Ein Vergleich zwischen der makroskopischen Nickel-Kugel und dem Zylinder hat bereits gezeigt, dass die Form einen signifikanten Einfluss auf das Magnetisierungsverhalten hat. Dies gilt in besonderem Maß für Nanopartikel. Mittels der **PAO**-Templatsynthese (**P**orous **A**luminium **O**xide) lassen sich nun auch eindomänige Nickel-Zylinder, im Folgenden als Nickelnanostäbe bezeichnet, herstellen. Innerhalb des Templats dienen die Porenkanäle im Aluminiumoxid als Form, in denen die Stäbe erzeugt werden [23] (Abb. 1.5).

Durch Variation der Syntheseparameter (z.B. Elektrolyt, Oxidationsspannung) lässt sich die Poren- beziehungsweise Stabgeometrie, und daraus resultierend die magnetischen Eigenschaften der Nanostäbe, manipulieren.

In Abbildung 1.6 sind die Magnetisierungskurven eines solchen mit Nickel befüllten Templats senkrecht beziehungsweise parallel zur Vorzugsrichtung gezeigt und im Vergleich dazu die Magnetisierungskurve des Ensembles sphärischer Nanopartikel aus Abbildung 1.4. Die Nanostäbe haben einen mittleren Durchmesser von  $\langle d \rangle = 19$  nm und eine mittlere Länge von  $\langle l \rangle = 172$  nm. Trotz des vergleichbaren mittleren Durchmessers unterscheiden sich die Magnetisierungskurven des Ensembles der Nanostäbe signifikant von der superparamagnetischen Magnetisierungskurve der sphärischen Nanopartikel. Aufgrund der Formanisotropie der Stäbe zeichnen sich die entsprechenden Magnetisierungskurven, wie auch im Fall des makroskopischen Nickel-Stabs (Abb. 1.3), zum einen durch eine signifikante Richtungsabhängigkeit aus. Zum anderen wird insbesondere bei der Messung parallel zur Vorzugsrichtung des Templats, im Gegensatz zum Ensemble der sphärischen Nanopartikel, eine ausgeprägte Hysterese detektiert. Die charakteristischen Größen sind hierbei die Koerzitivität  $\mu_0 H_C = 82.8$  mT und



**Abbildung 1.5:** Schematische Darstellung einer mittels der PAO-Templatsynthese hergestellten hexagonal geordneten porösen Aluminiumoxidschicht, deren Poren mit Nickel befüllt sind.



**Abbildung 1.6:** Magnetisierungskurve eines Ensembles von spärlichen Nickel-Nanopartikeln ( $\langle d \rangle = 20$  nm) und eines mit Nickel befüllten Templats ( $\langle d \rangle = 19$  nm,  $\langle l \rangle = 172$  nm) parallel und senkrecht zur Vorzugsrichtung.

die reduzierte Remanenz  $m_r/m_s = 0.57$ . Das bedeutet, dass diese Nickelnanostäbe im Gegensatz zu den kugelförmigen Nanopartikeln ferromagnetisch sind. Ursache für das stark hysteretische Verhalten ist ebenfalls die Formanisotropieenergie, die bereits ab Aspektverhältnissen  $n > 1.1$  dominant gegenüber der magnetokristallinen Anisotropie von Nickel und deutlich größer als die thermische Energie ist. Da die Nickelnanostäbe wie auch die sphärischen Nickelnanopartikel aufgrund des geringen Durchmessers ( $\langle d \rangle = 19$  nm) Eindomänenpartikel sind, bewirkt die Formanisotropie, dass die Nickelnanostäbe homogen entlang der langen Stabachse magnetisiert sind. Die Nanostäbe besitzen somit eine ausgeprägte magnetische Uniaxialität. Für solche ferromagnetische Eindomänenpartikel mit uniaxialer Anisotropie würde man

---

nach E. C. Stoner und E. P. Wohlfarth [24] (1947) eine reduzierte Remanenz von  $m_r/m_S = 1$  erwarten. Diese Diskrepanz wurde bereits in anderen Arbeiten beobachtet [23, 25, 26, 27]. Entsprechende experimentelle Untersuchungen mittels quasi-statischer Magnetisierungskurven [28, 29, 30] und Henkel-Plots [31] zeigen, dass die Ursache hierfür dipolare Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Nickelnanostäben aufgrund des geringen mittleren Abstands im Templat sind, der in diesem Fall gerade einmal  $D_{int} \approx 37$  nm beträgt. Mikromagnetische Simulationen untermauern diesen Befund [32, 33]. Bei den Magnetisierungsmessungen an den Templaten aus Abbildung 1.6 werden also neben den intrapartikulären Wechselwirkungen der magnetischen Momente auch die interpartikulären dipolaren Wechselwirkungen detektiert.

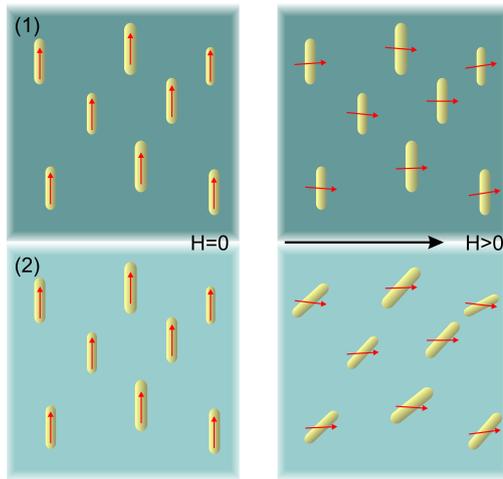
Für potentielle technische Anwendungen ferromagnetischer Nanostäbe, zum Beispiel als magnetische Datenspeicher [34], spielt ihr Ummagnetisierungsverhalten eine entscheidende Rolle und muss entsprechend sorgfältig charakterisiert werden. Neben den Absolutwerten und dem winkelabhängigen Verlauf der Koerzitivität sind hierfür unter anderem auch die Formanisotropiekonstante [24] und die **Switching Field Distribution (SFD)** der Nanostab-Ensembles wichtige Kenngrößen [35], die sich jeweils aus Magnetisierungsmessungen extrahieren lassen. Da bei den Templatmessungen stets Störeinflüsse durch die dipolaren Wechselwirkungen zu beachten sind, ist es für eine exakte Bestimmung der relevanten Parameter zwingend notwendig, den Einfluss kollektiver Streufelder durch eine Vergrößerung des mittleren Teilchenabstandes zu minimieren. Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, die mithilfe der PAO-Templatsynthese hergestellten Nickelnanostäbe aus der Oxidmatrix herauszulösen und sie in einer Hydrogel-Matrix zu dispergieren, um sie somit möglichst wechselwirkungsfrei mittels Magnetisierungsmessungen charakterisieren zu können. Dabei werden die ferromagnetischen Nanostäbe in der Gel-Matrix sterisch eingebaut und im Folgenden als *Ferrogele* bezeichnet, ein Begriff, der erstmals 1997 von M. Zrínyi [36] geprägt wurde. Abhängig von der Prozedur erhält man dabei entweder eine isotrope oder uniaxiale Verteilung der langen Stabachsen der Nickelnanostäbe und dementsprechend magnetisch isotrope oder uniaxiale Ferrogele. Als Hydrogel wird in dieser Arbeit Gelatine verwendet, dessen mechanische Eigenschaften unter anderem durch die Gelatine-Konzentration eingestellt werden können. Um die magnetischen Eigenschaften der Nanostäbe zu charakterisieren muss dabei gewährleistet sein, dass die Stäbe, wie bereits angesprochen, einzeln und wechselwirkungsfrei in der Gelatine-Matrix dispergiert und fest verankert sind, sodass bei Anlegen eines externen homogenen Magnetfeldes die Ausrichtung der magnetischen Momente in Feldrichtung ausschließlich durch deren Rotation aus der Anisotropieachse erfolgt. Letzteres lässt sich unter anderem durch Verwendung eines hohen Gelatine-Anteils realisieren, weshalb im Folgenden solche Nanostab-Gelatine-Systeme als mechanisch **harte** Ferrogele bezeichnet werden.

Wie auch bei den bisher präsentierten Beispielen (Nickel-Kugel, Nickel-Zylinder, sphärische Nickel-Nanopartikel, Nickelnanostäbe) zielen die Magnetisierungsmessungen der harten Ferrogele auf die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der Partikel beziehungsweise von Ensembles solcher Partikel. In den vergangenen Jahren hat sich jedoch als weiterer interessanter Aspekt herauskristallisiert, dass das Magnetisierungsverhalten dispergierter ferromagnetischer Nanopartikel auch von den mechanischen Eigenschaften der umgebenden Matrix beeinflusst wird. Das prominenteste Beispiel sind Ferrofluide [37]. Dabei handelt es sich um stabile kolloidale Suspensionen magnetischer Nanopartikel in einer viskosen Matrix. Auch im Fall ferromagnetischer Eindomänenpartikel zeichnen sich solche Ferrofluide makroskopisch

betrachtet durch ein superparamagnetisches Magnetisierungsverhalten aus [38]. Grund hierfür ist, dass die Ausrichtung der magnetischen Momente der Partikel in Feldrichtung durch eine Drehung der Partikel in der fluiden Phase (Brown'sche Relaxation) erfolgt [39]. Durch entsprechende Magnetisierungskurven und einer nachfolgenden Anpassung mit einer Langevin-Funktion lässt sich so das mittlere magnetische Volumen der dispergierten ferromagnetischen Nanopartikel abschätzen. Desweiteren wurden in den letzten Jahren Arbeiten veröffentlicht, in denen gezeigt werden konnte, dass anhand von Magnetisierungsmessungen an Polymer-Matrizen mit eingebauten magnetischen Nanopartikeln prinzipiell auch die elastischen Eigenschaften des umgebenden Netzwerks untersucht werden können. Schulz et al. [40] haben zum Beispiel in Diblock-Copolymer Filmen dispergierte Maghemite-( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )-Nanopartikel untersucht. Diese sind bei Raumtemperatur superparamagnetisch, unterhalb der Blocking-Temperatur jedoch ferromagnetisch. In diesem Temperatur-Bereich zeigen die Magnetisierungskurven der untersuchten Nanokomposite daher hysteretisches Verhalten, wobei die Kurvenverläufe von denen im Rahmen des Stoner-Wohlfarth-Néel-Modells [24, 41] berechneten abweichen. Diese Diskrepanz konnte von ihnen jedoch unter anderem durch die Annahme einer elastischen Torsion der Partikel in Feldrichtung erklärt werden. Eine solche mechanische Drehung verwenden Schmidt et al. [42], um die elastischen Eigenschaften der umgebenden Matrix zu charakterisieren. Hierfür verwenden sie Cobalt-Ferrit-( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )-Nanopartikel, die, abhängig von ihrem Durchmesser, auch bei Raumtemperatur ferromagnetisch sein können. Die Nanopartikel sind mit 3-Methacryloxypropyl-Trimethoxysilane (MTS) beschichtet und werden über kovalente Bindungen in Poly-Acrylamid-(PAAm)-Gelnetzwerke eingebaut [43]. Die Nanopartikel fungieren in den fertigen Gel-Systemen als Knotenpunkte, was bedeutet, dass die Netzwerkketten mit der Partikeloberfläche chemisch vernetzt sind. Bei Anlegen eines magnetischen Drehmoments wird eine Partikelrotation in Feldrichtung zum Teil durch die Netzwerkketten gehemmt. Schmidt et al. konnten daher durch Messung der Anfangsuszeptibilität der Magnetisierungskurven den Elastizitätsmodul der Polymerstränge abschätzen.

In dieser Arbeitsgruppe wurden Nickelnanostäbe bereits als Sonden verwendet, um mittels AC Magnetisierungsmessungen, dynamischer Lichtstreuung und optischer Transmission [44] die Viskosität von Flüssigkeiten zu bestimmen [45, 46]. Vorteil der Nickelnanostäbe im Vergleich zu sphärischen magnetischen Nanopartikeln ist, dass sie aufgrund der Formanisotropie bei Raumtemperatur in jedem Fall ferromagnetisch sind und sich zudem durch eine ausgeprägte magnetische Uniaxialität auszeichnen. Diese speziellen magnetischen Eigenschaften liefern auch die Grundlage für die Entwicklung theoretischer Modelle zur quantitativen Analyse der mechanischen Eigenschaften der Matrix.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun untersucht werden, ob sich die Nickelnanostäbe ebenfalls eignen, um die elastischen Eigenschaften von Hydrogelen (in diesem Fall wasserbasierte Gelatine-Gele) anhand von Magnetisierungsmessungen zu charakterisieren. Während für die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Nickelnanostäbe eine Partikelrotation unterbunden werden muss (mechanisch **hartes** Ferrogel), ist sie für eine Charakterisierung der umgebenden Matrix gerade erwünscht (Abb. 1.7). Solche Gel-Systeme werden im Folgenden als mechanisch **weiche** Ferrogele bezeichnet, welche sich im Vergleich zu den harten dadurch auszeichnen, dass der Gelatine-Anteil entsprechend geringer ist.



**Abbildung 1.7:** Magnetisierungsverhalten der entlang einer Vorzugsrichtung ausgerichteten Nickelnanostäbe in Gel-Matrizen mit unterschiedlichen elastischen Eigenschaften. In (1) sind die aus dem Templat herausgelösten Nickelnanostäbe in einer mechanisch **harten** Gel-Matrix dispergiert. Bei Anlegen eines externen homogenen Magnetfeldes senkrecht zur Vorzugsrichtung richten sich die magnetischen Momente der Stäbe durch eine Rotation aus der langen Stabachse in Feldrichtung aus. In (2) sind die Stäbe in einer mechanisch **weichen** Gel-Matrix eingebaut, wodurch eine zusätzliche elastische Partikelrotation in Feldrichtung erfolgt.

Die vorliegende Arbeit kann demnach in zwei Themenschwerpunkte unterteilt werden:

- (1) Die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der Nickelnanostäbe in Abwesenheit dipolarer Wechselwirkungen durch Verwendung mechanisch harter Hydrogele als Matrix. Insbesondere soll anhand quasi-statischer Magnetisierungsmessungen untersucht werden, ob es sich bei den Stäben um ferromagnetische Eindomänenpartikel mit uniaxialer Anisotropie handelt. Zudem wird der Ummagnetisierungsprozess der magnetischen Momente innerhalb der Stäbe charakterisiert.
- (2) Die Untersuchung der elastischen Eigenschaften mechanisch weicher Hydrogele mittels quasi-statischer Magnetisierungsmessungen, unter Verwendung der Nickelnanostäbe als Sonden. Es werden insgesamt vier verschiedene Verfahren eingeführt, um über die Magnetisierungskurven der weichen Ferrogele den Schermodul der umgebenden Matrix abzuschätzen.

Die Probensynthese erfolgt dabei in beiden Fällen analog zueinander. Die Stäbe werden mithilfe der PAO-Templatsynthese hergestellt, in eine stabile wasserbasierte kolloidale Suspension überführt und anschließend in Gelatine-Sole bei  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingerührt. Durch Abkühlen auf Raumtemperatur ( $20 - 21\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) erhält man Gelatine-Gele mit den eingebauten statistisch orientierten Nickelnanostäben (isotrope Ferrogele), beziehungsweise uniaxiale Ferrogele, wenn durch Anlegen eines homogenen Magnetfeldes während des Aushärtvorgangs eine magnetische Vorzugsrichtung aufgeprägt wird [38, 47].

Die magnetische Charakterisierung der Ferrogele erfolgt ausschließlich mittels quasi-statischer Magnetisierungsmessungen bei Raumtemperatur. Um das magnetische Verhalten der Nickelnanostäbe zu beschreiben, werden die Ergebnisse mit dem sogenannten Stoner-Wohlfarth-(SW)-Modell verglichen, welches das Magnetisierungsverhalten wechselwirkungsfreier Ensembles homogen magnetisierter Rotationsellipsoide mit einer festen Partikelorientierung beschreibt und die Berechnung entsprechender Magnetisierungskurven erlaubt [24]. Daher wird zunächst überprüft, ob die Stäbe in den Ferrogele wechselwirkungsfrei dispergiert und uniaxiale ferromagnetische Eindomänenpartikel sind. Eine wichtige Annahme im Rahmen des SW-Modells ist zudem, dass die magnetischen Momente kohärent ummagnetisieren. Zum Abschluss der magnetischen Charakterisierung der Nickelnanostäbe wird deshalb der Ummagnetisierungsprozess der in dieser Arbeit verwendeten Stäbe untersucht.

Das SW-Modell bildet zudem die Grundlage für die Untersuchung des Einflusses

einer mechanischen Rotation der Partikel auf ihre Magnetisierungskurven. Unter Berücksichtigung einer elastischen Rotation in der Energiedichte eines Stoner-Wohlfarth-Partikels lassen sich Magnetisierungskurven in Abhängigkeit von den elastischen Eigenschaften der umgebenden Matrix theoretisch berechnen. Unter Verwendung dieses Modells werden vier verschiedene Messverfahren zur Charakterisierung der elastischen Eigenschaften der Gel-Matrizen entwickelt und für die Auswertung der Magnetisierungsmessungen weicher Ferrogele angewandt. Die gesuchte Messgröße ist dabei der Schermodul, wobei die Ergebnisse mit Messwerten aus klassischen rheologischen Untersuchungen von Gelatine-Gele verglichen werden.

## 2 Synthese der Ferrogele

Die Synthese der Gelatine-basierten Hydrogele mit Nickelnanostäben als magnetischer Phase kann in vier Prozessschritte unterteilt werden. Zunächst werden mithilfe einer zweistufigen Anodisierung (anodische Oxidation) nach Masuda poröse Aluminiumoxidschichten hergestellt (PAO-Templatsynthese) [48]. Im zweiten Schritt werden die Porenkanäle elektrolytisch mittels einer stromgepulsten Abscheidung mit Nickel befüllt [23]. Die daraus resultierenden Nickelnanostäbe werden anschließend aus der Aluminiumoxidmatrix herausgelöst, mehrmals gewaschen und in destilliertem Wasser zu einer stabilen kolloidalen Suspension dispergiert. Im letzten Prozessschritt werden die magnetischen Fluide zu isotropen oder uniaxialen Ferrogele weiterverarbeitet. Im Folgenden werden diese vier Prozessschritte detailliert vorgestellt.

### 2.1 PAO-Templatsynthese

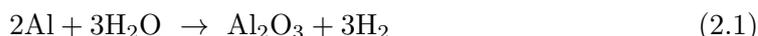
Bei der Anodisierung von Aluminium in einem wässrigen Elektrolyten unter Verwendung einer konstanten Spannung, auch bekannt als Eloxal-Verfahren, entsteht eine Aluminiumoxidschicht, deren Morphologie entscheidend von den Syntheseparametern, wie dem pH-Wert des Elektrolyten oder der Anodisierungsspannung, abhängt. Während bei pH-Werten  $\approx 5-7$  eine geschlossene Oxidschicht mit limitierter Schichtdicke entsteht [49], kann sich bei Verwendung saurer Elektrolyte eine Porenstruktur innerhalb des Oxids ausbilden, deren Geometrie (Porendurchmesser, -abstand) unter anderem über die Anodisierungsspannung gesteuert wird [23, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56].

Im Folgenden werden zunächst allgemein die bei der Anodisierung ablaufenden Prozesse vorgestellt. Anschließend wird das Phänomen der Porenbildung erklärt und dargelegt, wie mithilfe einer zweistufigen Anodisierung eine durchgehend homogene poröse Aluminiumoxidschicht hergestellt werden kann.

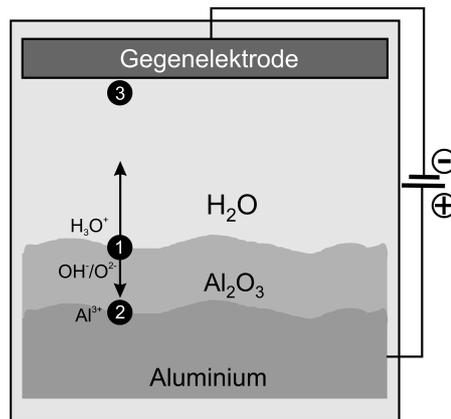
#### 2.1.1 Anodisierung

Die zu oxidierende Aluminiumfolie wird bei der Anodisierung anodisch geschaltet und als Gegenelektrode (Kathode) wird ein Material verwendet, das eine hohe elektrische Leitfähigkeit hat und vom verwendeten Elektrolyten nicht angegriffen wird.

In einem wässrigen Elektrolyten läuft die Umwandlung von Aluminium zu Aluminiumoxid

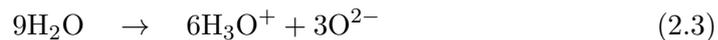


an der Oberfläche spontan ab und es bildet sich eine natürliche Oxidschicht von einigen Nanometern aus. Wird nun eine konstante Anodisierungsspannung angelegt, fällt bei Verwendung eines leitfähigen Elektrolyten die angelegte Spannung über der Oxidschicht ab und es kommt an der Anode zu folgenden Reaktionen (Abb. 2.1):



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der beim Eloxal-Verfahren relevanten chemischen Reaktionen.

- ❶ An der Grenzfläche Oxid/Elektrolyt wird Wasser dissoziiert

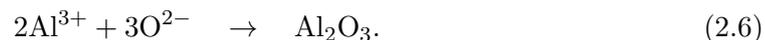
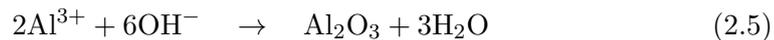


wobei Gleichung 2.3 berücksichtigt, dass ein Teil der Hydroxid-Ionen ( $\text{OH}^-$ ) an der Oxidoberfläche oder im Oxid selber zu Sauerstoff-Ionen umgewandelt wird [55].

- ❷ An der Aluminiumoberfläche wird Aluminium oxidiert



und die entstehenden Aluminium-Ionen reagieren mit den zum Aluminium diffundierenden Hydroxid/Sauerstoff-Ionen zu Aluminiumoxid:

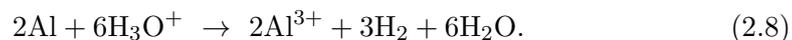


Bei der Oxidation des Aluminiums werden nach Gleichung 2.4 sechs Elementarladungen freigesetzt. Damit ein geschlossener Stromkreislauf entsteht, müssen diese an der Kathode wieder umgesetzt werden.

- ❸ Die bei der Wasserspaltung entstandenen Oxonium-Ionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) werden gemäß



reduziert. Für die während der Elektrolyse ablaufende Redoxreaktion (Glg. 2.4 und 2.7) lässt sich demnach insgesamt schreiben:



Für die Gesamtreaktion, die sich aus den drei relevanten chemischen Reaktionen, gegeben durch die Gleichungen 2.2/2.3, 2.5/2.6 und 2.8, zusammensetzt, erhält man wiederum Gleichung 2.1. Ohne zusätzliche chemische Reaktionen, wie zum Beispiel ei-

ne Oxidauflösung, werden demnach alle bei der Oxidation des Aluminiums generierten Aluminium-Ionen gemäß Gleichung 2.5/2.6 zu Aluminiumoxid umgewandelt und es entsteht eine kompakte Barrierenoxidschicht. Die Dicke der Schicht wird durch den Ionenfluss im elektrischen Feld bestimmt und ist dabei proportional zur Anodisierungsspannung ist. Typische Elektrolyte für die Synthese planarer Oxidschichten sind unter anderem wässrige Lösungen aus Essig-, Bor-, oder Zitronensäure. Diesen ist gemein, dass durch die Dissoziation eines Teils der Säuremoleküle die relative Leitfähigkeit des Elektrolyten aufgrund der zusätzlichen Oxonium-Ionen groß genug ist, damit die angelegte Spannung überwiegend über der Oxidschicht abfällt (man beachte Glg. 2.7), während gleichzeitig die Löslichkeit für Aluminiumoxid aber sehr gering ist.

Um die Ausbildung einer Porenstruktur in der Oxidschicht zu ermöglichen, ist eine Grundvoraussetzung, dass nicht alle Aluminium-Ionen umgesetzt werden, sondern dass ein Teil des gebildeten Aluminiumoxids im Elektrolyten gelöst wird [54]:



Hierfür benötigt man somit einen Elektrolyten mit einer substanziellen aber auch nicht zu hohen<sup>1</sup> Löslichkeit für Aluminiumoxid, was zum Beispiel in verdünnter Schwefel-, Phosphor- oder Oxalsäure der Fall ist [23, 50, 52, 56]. Im Folgenden wird exemplarisch die Porenentstehung in verdünnter Schwefelsäure im Detail behandelt.

### 2.1.2 Porenbildung in verdünnter Schwefelsäure

In wässriger Lösung liegt Schwefelsäure bei Molaritäten im Bereich von 1 mol/l überwiegend in der ersten Protolysestufe



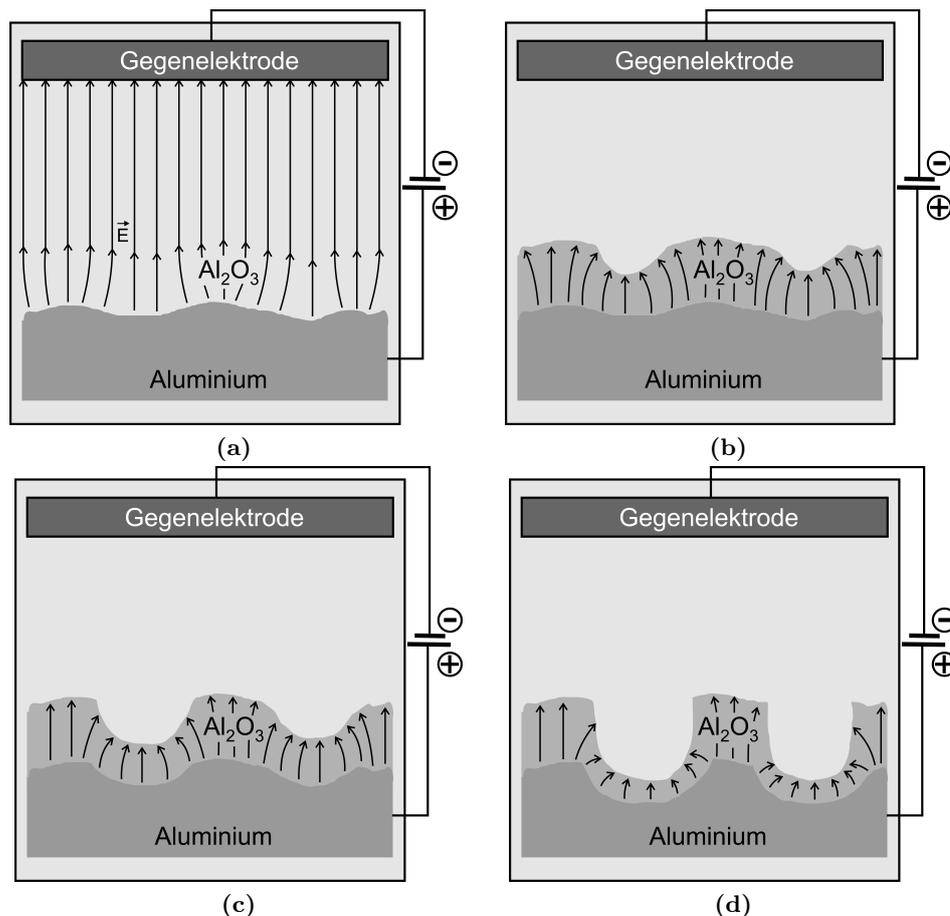
vor. Der Elektrolyt besteht somit aus Wasser mit zusätzlichen Hydrogensulfat- ( $\text{HSO}_4^-$ ) und Oxonium-Ionen, wodurch die relative Leitfähigkeit des Elektrolyten signifikant erhöht ist im Vergleich zu reinem Wasser. Die Schwefelsäure selber ist nicht am Oxidwachstum beteiligt (Glg. 2.1), aber aufgrund der Löslichkeit von Aluminiumoxid in Schwefelsäure



von entscheidender Bedeutung für die Porenausbildung, wobei Aluminiumsulfat  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ein in wässriger Umgebung gut lösliches Salz ist. Für die Porenentstehung ist vermutlich eine lokale feldinduzierte Auflösung nach Gleichung 2.9 verantwortlich [54, 55]. Dabei handelt es sich um einen selbstverstärkenden Prozess, der anschaulich in Abbildung 2.2 für die Ausbildung von zwei benachbarten Poren dargestellt ist und vermutlich folgendermaßen erklärt werden kann:

Die Elektrolytparameter (Temperatur, Molarität der Säure) müssen so gewählt sein, dass die Löslichkeit von Aluminiumoxid im Elektrolyten selber, ohne Anlegen einer Anodisierungsspannung, sehr gering ist. Wird nun eine Gleichspannung angelegt ist auf der Oberfläche des Aluminiums (Äquipotentialfläche) die Oberflächenladungsdichte in Bereichen mit einem kleinen Krümmungsradius (Erhebungen) größer als in Bereichen mit einem großen Krümmungsradius, weshalb an solchen Punkten das elektrische Feld  $\vec{E}$  am größten ist (Abb. 2.2(a)). Ein hohes lokales elektrisches Feld bedingt zunächst ei-

<sup>1</sup>Bei einer zu hohen Löslichkeit kommt es zur Elektropolitur.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Nukleation von zwei Poren in einer Aluminiumoxidschicht bei Verwendung eines Elektrolyten, der das Aluminiumoxid schwach angreift.

Die Pfeile symbolisieren in (a) den Verlauf der elektrischen Feldlinien im gesamten Elektrolyten. In ausreichend großen Abstand von der Aluminiumfolie ist das Feld homogen und die Feldlinien äquidistant und parallel. In (b)-(d) ist der Verlauf der elektrischen Feldlinien der Übersicht halber nur im Aluminiumoxid dargestellt.

ne vermehrte Oxidbildung, was in einer, das Oberflächenprofil verstärkenden Dickenfluktuation der entstehenden Aluminiumoxidschicht resultiert (Abb. 2.2(b)). Aufgrund der geringen spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  von Aluminiumoxid führt die Dickenfluktuation wiederum zu einer Änderung des Verlaufs der elektrischen Feldlinien innerhalb des Oxids (Abb. 2.2(a)-(b)). Bei der Porenbildung (Abb. 2.2(b)-(d)) sind nun verschiedene chemische Reaktionen beteiligt (Oxidbildung, Oxidauflösung, Wasserspaltung) deren Raten unter anderem von der lokalen Feldverteilung abhängen. Damit es zur Ausbildung der Poren kommt muss an diesen Stellen zunächst eine vermehrte, feldinduzierte Oxidauflösung stattfinden, wobei die genauen Prozesse hierfür nicht bekannt sind [54]. Haben sich nun erste Mulden gebildet (Abb. 2.2(c)) ist in diesen Bereichen lokal das elektrische Feld erhöht und somit auch die Stromdichte  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ . Demzufolge findet unter anderem eine vermehrte Diffusion von Hydroxid/Oxid-Ionen in die Barrierenschicht (Glg. 2.2 und 2.3) statt, was in einem lokalen Konzentrationsanstieg von Oxonium-Ionen an der Grenzfläche Oxid/Elektrolyt resultiert und somit den pH-Wert erniedrigt. Zudem wird durch

die erhöhte Stromdichte im Oxid Joulesche Wärme erzeugt, die zusammen mit der bei der exothermen Reaktion der Oxidauflösung freigesetzten Energie lokal die Temperatur des Elektrolyten und somit die Löslichkeit für Aluminiumoxid weiter erhöht [54]. Die Dicke der Oxidschicht wird sukzessive reduziert, bis es zu einem Gleichgewichtszustand zwischen Oxidauflösung und -bildung kommt. Ab diesem Moment laufen die Oxidbildung an der Aluminiumoberfläche und die Auflösung des Oxids an der Grenzfläche Elektrolyt/Oxid mit der selben Rate ab und es kommt zur Porenbildung (Abb. 2.2(c)-(d)). Die halbkugelförmigen Porenböden bilden somit die Wachstumsfront der Porenkanäle, die in das Aluminium hineinwächst. Durch die Volumenzunahme, aufgrund des Dichteunterschieds von Aluminium-Atomen in Aluminium und Aluminiumoxid, entstehen dabei mechanische Spannungen innerhalb des Oxids. Um diese zu reduzieren, bildet sich eine hexagonale Anordnung der Porenkanäle aus (Abb. 2.3) [53]. Es konnte gezeigt werden, dass für die Bildung einer homogenen hexagonal geordneten Porenstruktur  $\approx 70\%$  der Aluminium-Ionen zu Aluminiumoxid umgesetzt werden müssen, was einer Volumenzunahme von  $\xi \approx 1.4$  entspricht [23, 54]. Außerdem konnte empirisch ermittelt werden, dass im Regime des homogenen Porenwachstums die Dicke des Barrierenoxids  $D_{ox}$ , der mittlere Porenabstand  $D_{int}$ , der mittlere Porendurchmesser  $D_P$  und die Porenflächendichte  $c$  ausschließlich von der Anodisierungsspannung  $U$  abhängen [23]:

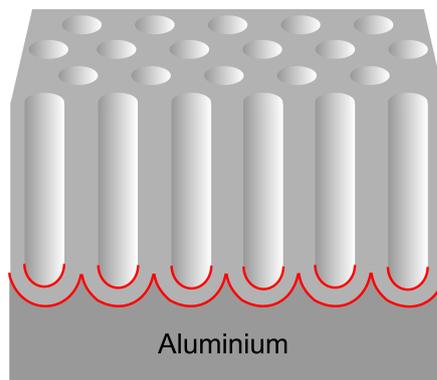
$$D_{ox} \approx 1.2 - 1.4 \text{ nm/V} \cdot U \quad (2.12)$$

$$D_{int} \approx 2 \cdot D_{ox} \quad (2.13)$$

$$D_P \approx 1/3 \cdot D_{int} \quad (2.14)$$

$$c \approx 1.85 \cdot 10^{13} \text{ V}^2/\text{m}^2 \cdot 1/U^2 \quad (2.15)$$

Nach einer anfänglich inhomogen verteilten Porennukleation auf der Oxidoberfläche dauert die Ausbildung einer hochgeordneten Porenstruktur aber mehrere Stunden, weshalb im Rahmen dieser Arbeit für die Synthese einer durchgehend homogenen porösen Oxidschicht eine zweistufige Anodisierung nach Masuda angewandt wurde [48].



**Abbildung 2.3:** Hexagonale Anordnung der Porenkanäle an der Wachstumsfront nach einer mehrstündigen Anodisierung. Die Wachstumsfront ist rot markiert und wächst während der Anodisierung in das Aluminium hinein.

### 2.1.3 Zweistufige Anodisierung nach Masuda

Bei der zweistufigen Anodisierung wird zunächst über mehrere Stunden eine Anodisierung des Aluminiums durchgeführt, bis sich eine hexagonale Ordnung der Porenkanäle an der Wachstumsfront einstellt. Dies führt zu einer entsprechenden Strukturierung des Aluminiums entlang der Wachstumsfront Aluminium/Oxid durch die halbkugelförmigen Abdrücke der Porenstruktur (Abb. 2.3). Anschließend wird das Aluminiumoxid selektiv aufgelöst, ohne dabei die Aluminiumoberfläche anzugreifen. Bei einer zweiten Anodisierung mit (nahezu) identischen Syntheseparametern dienen die regelmäßigen Vertiefungen auf der Metalloberfläche als Keime für das Wachstum einer von Anfang an geordneten Porenstruktur mit denen in Gleichung 2.12- 2.15 gegebenen charakteristischen Strukturgrößen.

Im Folgenden wird das praktische Vorgehen für die Synthese geordneter poröser Aluminiumoxidschichten aufgezeigt.

### 2.1.4 Praktische Durchführung

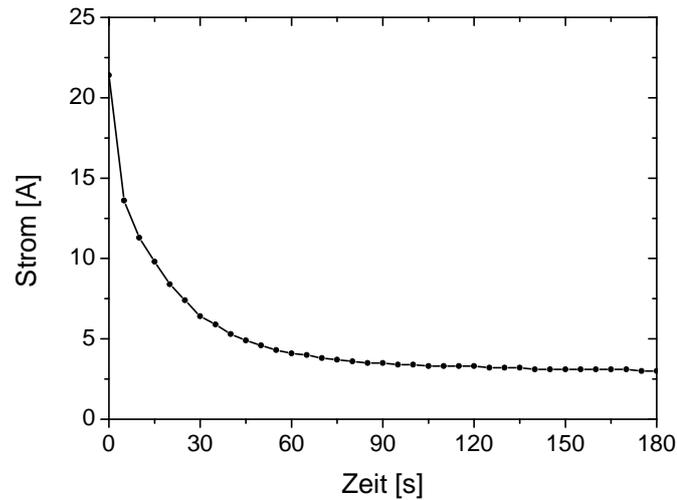
Als Ausgangsmaterial für die PAO-Templatsynthese werden hochreine Aluminiumbleche (Aluminiumanteil = 99.999 %) der Firma *Goodfellow* verwendet. Die gelieferten Bleche haben eine Dicke von 1.5 mm bei einer Grundfläche von  $30 \times 30 \text{ cm}^2$  und werden zu zwölf Templaten mit den Maßen  $1.5 \times 7.5 \times 9 \text{ cm}^3$  zugeschnitten. Diese Template werden jeweils mehrmals für die Templatsynthese verwendet, weshalb vor jedem neuen Zyklus die Oberfläche präpariert werden muss. Insbesondere ist eine geringe Oberflächenrauheit für eine homogene Porenstruktur von großer Bedeutung [23, 54, 56].

#### Vorbehandlung der Templatoberfläche

Zunächst werden mithilfe von Natronlauge (1-molare NaOH) Oberflächenverschmutzungen und Oxidreste entfernt. Die Template werden hierfür für etwa fünf Minuten in die Lösung gehalten. Durch eine gleichzeitig stattfindende Ultraschallbehandlung soll gewährleistet werden, dass sämtliche Abfallprodukte der dabei stattfindenden chemischen Reaktion in Lösung gehen und nicht auf der Oberfläche haften bleiben. Anschließend werden die Folien aus der Lösung genommen und direkt mit destilliertem Wasser gründlich abgewaschen.

Um die Oberflächenrauheit der Folien auf Nanoebene signifikant zu reduzieren, werden die Template zudem in einem Gemisch aus Perchlorsäure (60 wt%) und Ethanol ( $\text{HClO}_4 : \text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 1 : 4$ ) bei  $T \approx 0^\circ\text{C}$  elektropliert [57]. Hierfür werden die Aluminiumfolien wie beim Eloxal-Verfahren anodisch geschaltet und als Gegenelektrode ein Edelstahlblech verwendet. Im Gegensatz zum Eloxal-Verfahren geht das bei Anlegen einer Gleichspannung gebildete Oxid jedoch instantan in Lösung. Das liegt daran, dass es sich bei Perchlorsäure um eine sogenannte Supersäure handelt und daher die chemische Auflösungsrate des Oxids größer ist als die Wachstumsrate. Da in Abwesenheit einer isolierenden Oxidschicht die Feldlinien an Spitzen der Aluminiumoberfläche gebündelt werden, wird an diesen Stellen lokal mehr Aluminium abgetragen und infolgedessen die Oberfläche auf einer Nanoskala geglättet [58].

In Abbildung 2.4 ist exemplarisch der Verlauf des geflossenen Stroms in Abhängigkeit von der Zeit während der Elektropolitur eines Aluminiumtemplats bei  $U = 16 \text{ V}$  dargestellt. Wie zu sehen ist, nimmt die Stromdichte bereits nach wenigen Sekunden stark ab, was dadurch erklärt werden kann, dass das elektrische Feld zunächst an Spitzen

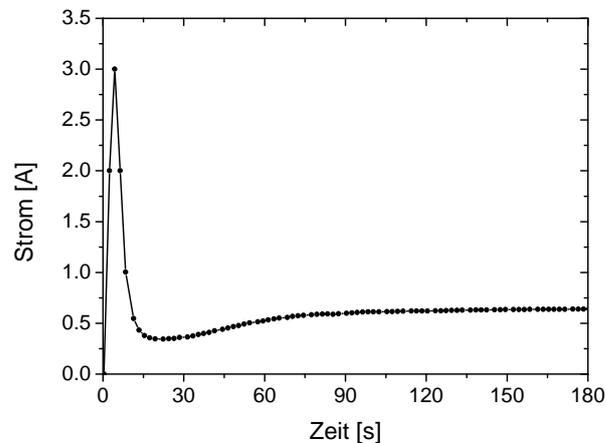


**Abbildung 2.4:** Charakteristischer Stromverlauf während der Elektropolitur einer Aluminiumfolie, bei der eine Fläche von  $A = 7.5 \times 6 \text{ cm}^2$  bei  $U = 16 \text{ V}$  elektropolitur wurde [58].

auf der Aluminiumoberfläche fokussiert wird. Diese werden durch die Elektropolitur eingeebnet, weshalb der Strom nach etwa 90 s in ein Plateau läuft. Um den Verlust an Aluminium möglichst gering zu halten, werden die Template in der Regel maximal zwei Minuten lang elektropolitur und anschließend gründlich mit Ethanol und destilliertem Wasser gewaschen.

### Erste Anodisierung

Bei dem verwendeten Elektrolyt handelt es sich um 2-molare Schwefelsäure, die sich in einem runden Glasgefäß mit einem Fassungsvermögen von  $V \approx 3.5 \text{ l}$  befindet. Durch ein integriertes Umlaufkühlsystem wird der Elektrolyt während der Anodisierung auf  $T \approx 0^\circ \text{C}$  gekühlt. Als Gegenelektroden werden sechs hochreine Bleifolien (Bleianteil = 99.9 %) von *Goodfellow* mit einer Grundfläche von  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  verwendet, die in einem Halter so angebracht sind, dass gleichzeitig bis zu fünf Aluminiumtemplate beidseitig anodisiert werden können. Sowohl die sechs Bleifolien als auch die fünf Aluminiumfolien sind jeweils parallel geschaltet und bei Anlegen einer konstanten Anodisierungsspannung von  $U = 15 \text{ V}$  ergibt sich, analog zur Elektropolitur, ein charakteristischer Stromverlauf (Abb. 2.5). Der anfänglich starke Anstieg des Stroms lässt sich dadurch erklären, dass sich zu Beginn der Anodisierung nur eine dünne natürlich gewachsene Oxidschicht auf der Aluminiumoberfläche befindet, die einen Ionenfluss kaum behindert. Nach einigen Sekunden beginnt das Wachstum der isolierenden Oxidschicht, wodurch bei konstanter Spannung die Diffusionsrate der Ionen abnimmt und demzufolge der Strom stark abfällt. Bevor der Stromfluss jedoch gänzlich zum Erliegen kommt, setzt die Porennukleation ein, was sich in einem Anstieg der Stromstärke aufgrund der feldinduzierten Oxidauflösung manifestiert. Ab diesem Moment beginnt die Ausbildung der hexagonalen Porenstruktur, weshalb sich der Anodisierungsstrom einem konstanten Gleichgewichtswert annähert. Dieser Prozess ist nach etwa 24 h abgeschlossen und die Template werden aus dem Elektrolyten genommen. Um Säurerückstände zu entfernen, werden die Template gründlich mit destilliertem Wasser und Aceton gewaschen.



**Abbildung 2.5:** Charakteristischer Verlauf des Anodisierungsstroms in Abhängigkeit von der Zeit bei der ersten Anodisierung einer Aluminiumfolie in 2-molarer Schwefelsäure bei  $U = 15\text{ V}$ .

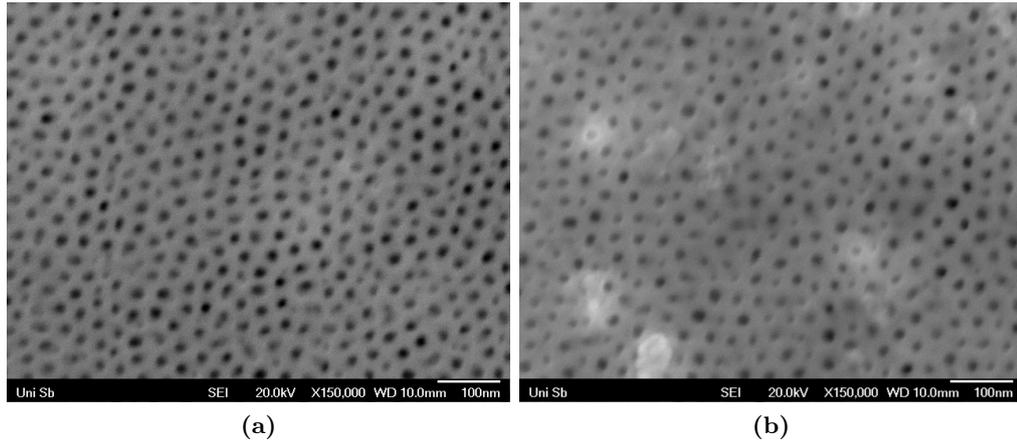
### Selektive Auflösung des Aluminiumoxids

Um die poröse Aluminiumoxidschicht aufzulösen ohne dabei die strukturierte Oberfläche des Aluminiumtemplats zu zerstören, verwendet man eine auf  $T = 60^\circ\text{C}$  hochgeheizte wässrige Lösung aus 0.2-molarer Chromsäure und 0.12-molarer Phosphorsäure. Dabei ist die Phosphorsäure ausschließlich dafür verantwortlich, das Aluminiumoxid aufzulösen (analog zu Glg. 2.11), während die Chromsäure benötigt wird, um das freigelegte Aluminium zu passivieren. Dabei bildet sich eine dünne unlösliche Passivierungsschicht, wodurch das Aluminium vor einer weiteren Oxidation geschützt ist. Um zu gewährleisten, dass die gesamte poröse Oxidschicht entfernt ist, werden die Template erst nach einer Zeit von  $t > 24\text{ h}$  der Lösung entnommen. Anschließend ist eine gründliche Reinigung der Template in Wasser erforderlich, was der Tatsache geschuldet ist, dass Chromsäure ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) hoch toxisch ist, da es sich dabei um in Wasser gelöstes Chrom(VI)-Oxid ( $\text{CrO}_3$ ) handelt.

Nachdem das Wasser auf der Templatoberfläche verdampft ist, lässt sich kontrollieren, ob die poröse Oxidschicht vollständig entfernt wurde. Während eine Oxidschicht eine milchige Oberfläche verursacht, zeichnen sich die reinen Aluminiumtemplate durch eine glänzende Oberfläche aus. Diese können anschließend für die folgende zweite Anodisierung präpariert werden. Hiefür wird an der Grenzfläche Luft/Elektrolyt ein dünner Streifen mit Nagellack versiegelt, da somit in diesem Bereich unter Umständen eine inhomogene Oxidschicht entstehen würde.

### Zweite Anodisierung

Die gereinigten und präparierten Aluminiumfolien werden im selben Aufbau wie bei der ersten Anodisierung eloxiert. Die Anodisierungsspannung beträgt dabei in der Regel ebenfalls  $U = 15\text{ V}$ , kann aber auch leicht variiert werden. Wie in Abbildung 2.6 zu sehen ist, bleibt die Ordnung der Porenstruktur bei einer Erhöhung von  $U = 15\text{ V} \rightarrow 20\text{ V}$  erhalten, wobei der mittlere Porendurchmesser  $D_P$  bei Erhöhung der Anodierungs-



**Abbildung 2.6:** REM-Aufnahmen der Oberfläche einer porösen Oxidstruktur nach einer zweistufigen Anodisierung. In beiden Fällen betrug die Oxidationsspannung bei der ersten Anodisierung  $U = 15$  V, bei der zweiten jedoch (a)  $U = 15$  V bzw. (b)  $U = 20$  V.

spannung leicht zunimmt (Abb. 2.6(a):  $D_P \approx 14$  nm, Abb. 2.6(b):  $D_P \approx 16$  nm.) Der mittlere Porenabstand beträgt dabei jeweils  $D_{int} \approx 40$  nm.

Die Schichtdicke wird bei der zweiten Anodisierung über die geflossene Ladungsträgerdichte reguliert. Unter der Annahme, dass zunächst alle Aluminium-Ionen (Glg. 2.4) gemäß Gleichung 2.6 zu Aluminiumoxid umgewandelt werden<sup>1</sup>, lässt sich mithilfe der Avogadro-Zahl  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , der Mol-Masse von Aluminiumoxid  $M_{Al_2O_3} = 102 \text{ g/mol}$  und der Dichte von Aluminiumoxid  $\rho_{Al_2O_3} = 3.94 \text{ g/cm}^3$  die Dicke der entstehenden Oxidschicht wie folgt abschätzen:

$$\begin{aligned}
 1 \frac{\text{C}}{\text{cm}^2} &\cong \frac{6.24 \cdot 10^{18} \text{e}}{\text{cm}^2} \xrightarrow{\text{Glg. 2.4}} \frac{2.08 \cdot 10^{18} \text{Al}^{3+}}{\text{cm}^2} \\
 &\xrightarrow{\text{Glg. 2.6}} \frac{1.04 \cdot 10^{18} \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{cm}^2} \xrightarrow{N_A} \frac{0.17 \cdot 10^{-5} \text{mol Al}_2\text{O}_3}{\text{cm}^2} \\
 &\xrightarrow{M_{Al_2O_3}} \frac{17.62 \cdot 10^{-5} \text{g Al}_2\text{O}_3}{\text{cm}^2} \xrightarrow{\rho_{Al_2O_3}} \frac{4.47 \cdot 10^{-5} \text{cm}^3 \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{cm}^2} \\
 &= 447 \text{ nm Al}_2\text{O}_3 = d_S.
 \end{aligned}$$

Diese einfache Abschätzung ist in guter Übereinstimmung mit einer entsprechenden experimentellen Untersuchung, bei der für die Schichtdicke  $d_S$  poröser Aluminiumoxid-schichten in Abhängigkeit von der geflossenen Ladungsdichte ein Wert von  $d_S/[C/\text{cm}^2] = 416$  nm ermittelt wurde.

Bei einer Limitierung der Ladungsdichte auf  $2 \text{ C/cm}^2$  entstehen bei der zweiten Anodisierung somit etwa 800-900 nm dicke, homogen geordnete poröse Oxidschichten, die als Templat für die Herstellung von Nickelnanostäben verwendet werden können.

## 2.2 Elektrochemische Abscheidung von Nickel

Für die elektrochemische Abscheidung von Nickel auf eine Metalloberfläche wird in der Regel ein Nickel-Watts-Bad als Elektrolyt verwendet [59]. Dieser spezielle Elektro-

<sup>1</sup>Da nur am Porenboden Aluminiumoxid in Lösung geht, wird dadurch die Dicke der Schicht selber nicht beeinflusst

lyt besteht aus einer wässrigen Lösung von Nickelsulfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Nickelchlorid ( $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) und Borsäure ( $\text{B}(\text{OH})_3$ ). Das zu vernickelnde Trägermetall wird als Kathode geschaltet und als Gegenelektrode/Anode wird eine Nickelfolie verwendet. Generell lassen sich bei Anschalten eines konstanten Galvanisierungsstroms die Elektrodenvorgänge wie folgt zusammenfassen [60]:



Das Nickelsulfat ist der Hauptlieferant an Nickel-Ionen im Elektrolyten, deren Konzentration durch die gleichzeitig stattfindende Oxidation/Auflösung der Nickelfolie konstant bleibt.

Bei der Nickelabscheidung ist allerdings darauf zu achten, dass keine weiteren chemischen Reaktionen an den Elektroden ablaufen [61, 62]. An der Kathode würde unter Standardbedingungen (u. a.  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol/l} \cong \text{pH} = 0$ ) entsprechend ihrer Redoxpotentiale  $E_0$  gemäß Gleichung 2.7 überwiegend Wasserstoff gebildet statt Nickel abgeschieden werden ( $E_0(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = 0 \text{ V}$ ,  $E_0(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}) = -0.23 \text{ V}$ ) [60]. Durch Erhöhung des pH-Werts auf  $\text{pH} = 4$  wird das Redoxpotential des Wasserstoffs laut Nernstscher-Gleichung aber erniedrigt ( $E_{\text{pH}=4}(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = -0.0059 \text{ V} \cdot \text{pH} = -0.236 \text{ V}$ ), weshalb ab  $\text{pH} > 4$  die Nickelabscheidung begünstigt ist. Bei einer zu basischen Lösung wiederum würde die Gefahr einer Passivierung der Nickelfolie durch die Entstehung einer  $\text{NiOH}$ -Schicht bestehen [60]. Unter ungünstigen Randbedingungen könnte daher statt der Oxidation von Nickel die Oxidation von Hydroxid-Ionen zu Sauerstoff stattfinden. Daher wird der pH-Wert des Elektrolyten durch die Zugabe von Borsäure bei ungefähr  $\text{pH} \approx 4-5$  gepuffert [61, 63]. Das Nickelchlorid wiederum wird verwendet, da durch die dissoziierten Chlorid-Ionen die Leitfähigkeit des Elektrolyten signifikant erhöht wird, was die Korrosion der Anode gemäß Gleichung 2.16 begünstigt.

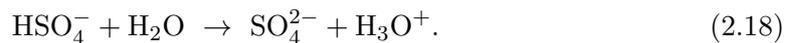
Bei der elektrochemischen Abscheidung von Nickel auf Metalloberflächen werden mithilfe von Nickel-Watts-Bädern Wirkungsgrade von fast 100 % erreicht, was bedeutet, dass nahezu alle an der Anode gelösten Nickelionen an der Kathode abgeschieden werden. Bei den zu befüllenden PAO-Templaten ist aber aufgrund des Barrierenoxids eine direkte Abscheidung des Nickels auf dem Aluminium nicht möglich. Nach Gleichung 2.17 müssen zur Reduktion der Nickelionen Elektronen durch die nichtleitende Oxidschicht tunneln, wofür, abhängig von der Dicke der Schicht, zum Teil sehr große Potentialdifferenzen nötig sind. Aufgrund des limitierten Stromflusses durch das Oxid kann es zu einem Anstieg des Kathodenpotentials kommen. Dadurch wird die Wasserstoffabscheidung gegenüber der Nickelabscheidung begünstigt, was zu einer Verstopfung der Poren führen kann. Zudem stellt das geringe Elektrolytvolumen innerhalb der Porenkanäle ein Problem dar, da bei einem Mangel an Nickel-Ionen die vorhandenen Oxonium-Ionen zu Wasserstoff reduziert werden.

Um trotz des Barrierenoxids einen homogenen Füllgrad von Nickel in den Poren zu ermöglichen, wird daher zunächst die Oxidschicht abgedünnt [64]. Außerdem wird für die elektrolytische Abscheidung kein konstanter Galvanisierungsstrom verwendet, sondern eine stromgepulste Abscheidung nach Nielsch et al. [64], um die Bildung von Wasserstoff zu diskriminieren.

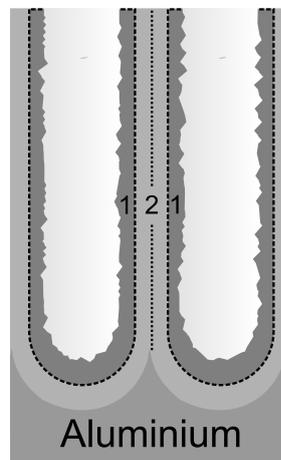
### 2.2.1 Abdünnen des Barrierenoxids

Nach Gleichung 2.12 ist die Dicke des Barrierenoxids nach der Anodisierung direkt proportional zur angelegten Oxidationsspannung. Um die Schichtdicke zu reduzieren, bietet sich daher an, im Anschluss an die zweite Anodisierung die angelegte Spannung zu reduzieren, wodurch zunächst vermehrt Oxid abgetragen wird, bis sich ein neues Gleichgewicht zwischen Oxidbildung und -auflösung einstellt [64]. Da aber laut Gleichung 2.15 die Porenflächendichte  $c$  ebenfalls proportional ist zur Oxidationsspannung, kann dies zur Ausbildung neuer Porenkanäle innerhalb der Wachstumsfront, den halbkugelförmigen Porenböden, führen. Eine solche unerwünschte Aufspaltung der Porenkanäle kann jedoch durch ein spannungsgesteuertes Abdünnverfahren verhindert werden, bei der die angelegte Spannung schrittweise, in Zeitintervallen von nur einigen Sekunden, bis zum gewünschten Wert erniedrigt wird [65, 45, 44].

Zusätzlich kann außer durch einen elektrochemischen Abdünnprozess das Barrierenoxid auch nasschemisch aufgelöst werden [64, 66]. Mit Bezug auf Gleichung 2.11 bietet sich hierfür die Verwendung verdünnter Säuren an. Die Rate der Oxidauflösung wird im Vergleich zur Anodisierung, wo eine direkte chemische Auflösung des Oxids nicht erwünscht ist, entweder durch eine Erhöhung der Molarität oder der Temperatur vergrößert. Dabei ist aber darauf zu achten, dass die Porenstruktur nicht zerstört wird und auch keine vollständige Auflösung des Barrierenoxids erfolgt, da dieses ein Ablösen der porösen Oxidschicht aufgrund interner mechanischer Spannungen zur Folge hätte. Von Vorteil hierbei ist, dass das poröse Aluminiumoxid selbst nicht homogen ist sondern aus zwei unterschiedlichen Oxidschichten besteht, wobei die äußere Schicht der Dicke  $D_a$  chemisch deutlich weniger beständig ist als die innere Schicht der Dicke  $D_i$  (Abb. 2.7) [23, 52, 67]. Für das Verhältnis zwischen den Dicken der beiden Schichten konnte bei Verwendung von verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt ein Wert zwischen  $D_i/D_a = 0.18 - 0.24$  ermittelt werden [23]. Ursache für die geringe chemische Reinheit der äußeren Schicht sind Kontaminationen. Bei der Anodisierung in verdünnter Schwefelsäure kann neben der Wasseraufspaltung auch eine Protolyse der Hydrogensulfat-Ionen an der Oxidoberfläche erfolgen [54, 55]:



Die dabei entstehenden Sulfat-Ionen ( $\text{SO}_4^-$ ) diffundieren in die Oxidschicht, bis ihre Migration wegen der größer werdenden mittleren Kristallitgröße des Aluminiumoxids zum



**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung der Porenwandstruktur, bestehend aus einer kontaminierten und inhomogenen äußeren Oxidschicht (1) und einem reinen inneren Oxid (2).

Erliegen kommt. Da Sauerstoff-Ionen deutlich kleiner sind, ersetzen die Sulfat-Ionen lokal Sauerstoff-Ionen im Aluminiumoxid, welche im elektrischen Feld bis zur Aluminiumoberfläche weiter diffundieren, wo sie mit  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reagieren. Dadurch ergibt sich eine mit Sulfat kontaminierte Schicht, deren Schichtdicke durch die maximale Diffusionslänge der Sulfat-Ionen limitiert ist und eine im Vergleich zum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ungefähr 25-fach geringere Beständigkeit in saurer Umgebung besitzt [67]. Durch ein selektives Auflösen dieser  $\text{SO}_4^-$ -kontaminierten Schicht wird dabei nicht nur das Barrierenoxid abgedünnt, sondern der Porenkanal in Gänze aufgeweitet und begradigt.

### 2.2.2 Stromgepulste Abscheidung

Bei der stromgepulsten Abscheidung besteht eine Abscheidesequenz aus einem Strompuls, bei dem das PAO-Templat kathodisch geschaltet ist, einem Gegenpuls mit anodischer Schaltung des Templates und einer anschließenden Pause. Sowohl die Stärke als auch die Dauer der Strompulse werden manuell festgelegt, was impliziert, dass bei dem kathodischen Strompuls fest vorgegeben ist, wieviel Nickel an der Anode gemäß Gleichung 2.16 oxidiert wird. An der Kathode wiederum kann es zu mehreren Reaktionen kommen.

Im Idealfall wird der Kathodenstrom ausschließlich in eine Reduktion des Nickels nach Gleichung 2.17 umgesetzt. Wie bereits erwähnt, kann aber ein Teil der Elektronen auch in die Reduktion von Oxonium-Ionen fließen. Dies ist in erster Linie einer lokalen Verarmung von Nickel-Ionen im Elektrolytvolumen am Porenboden geschuldet und soll durch die zeitliche Begrenzung des Strompulses (einige Millisekunden) weitestgehend unterbunden werden. Zudem kann es zu einer Polarisierung des nichtleitenden Barrierenoxids kommen. Um die dadurch entstehende Kapazität der Grenzfläche Aluminium/Oxid wieder zu entladen, wird dem eigentlichen Galvanisierungspuls ein Gegenpuls mit entgegengesetzter Stromrichtung angeschlossen. Der Gegenpuls entspricht vom Betrag her dem des Abscheidepulses, ist aber etwas kürzer, da neben einer Depolarisation des Barrierenoxids die Gefahr besteht, dass das abgeschiedene Nickel wieder oxidiert wird und in Lösung geht.

Um die Verarmung an Nickel-Ionen am Porenboden durch Diffusion auszugleichen, wird zum Schluss eine Pause eingelegt, bevor die nächste Sequenz aus Abscheidepuls, Entladungspuls und Pause gestartet wird. Das insgesamt in den Poren abgeschiedene Nickelvolumen kann über die Anzahl der Sequenzen gesteuert, jedoch aufgrund der angesprochenen möglichen Strombeiträge durch die Wasserstoffbildung oder die Polarisierung des Oxids nicht direkt aus dem insgesamt geflossenen Galvanisierungsstrom berechnet werden.

Die genauen Prozessparameter für die Nickelabscheidung und die vorangehenden Präparationsschritte sind im Folgenden Abschnitt angegeben.

### 2.2.3 Praktische Durchführung

Bei der elektrochemischen Befüllung der Poren mit Nickel muss gewährleistet sein, dass die Porenkanäle nicht mit Luft gefüllt sind damit der Elektrolyt bis zum Porenboden eindringen kann. Daher erfolgen die zweite Anodisierung, das Abdünnen des Barrierenoxids und die stromgepulste Abscheidung direkt nacheinander, ohne dass es zu einem Austrocknen der Poren kommt.

### Elektrochemisches Abdünnen des Barrierenoxids

Nachdem bei der zweiten Anodisierung die vorgegebene Ladungsmenge geflossen ist und die Schicht damit die gewünschte Dicke erreicht hat, wird die angelegte Anodisierungsspannung alle drei Sekunden in 1 V-Schritten bis auf  $U = 5$  V reduziert. Im Gleichgewicht sollte die Dicke des Barrierenoxids nach Gleichung 2.12 auf etwa 6.5 nm abnehmen. Allerdings ist aufgrund der kurzen Zeitintervalle ( $t = 3$  s) zu erwarten, dass sich noch kein Gleichgewicht eingestellt hat und das Barrierenoxid deutlich dicker ist. Daher erfolgt im Anschluss das zusätzliche nasschemische Aufweiten der Poren.

### Nasschemisches Aufweiten der Poren

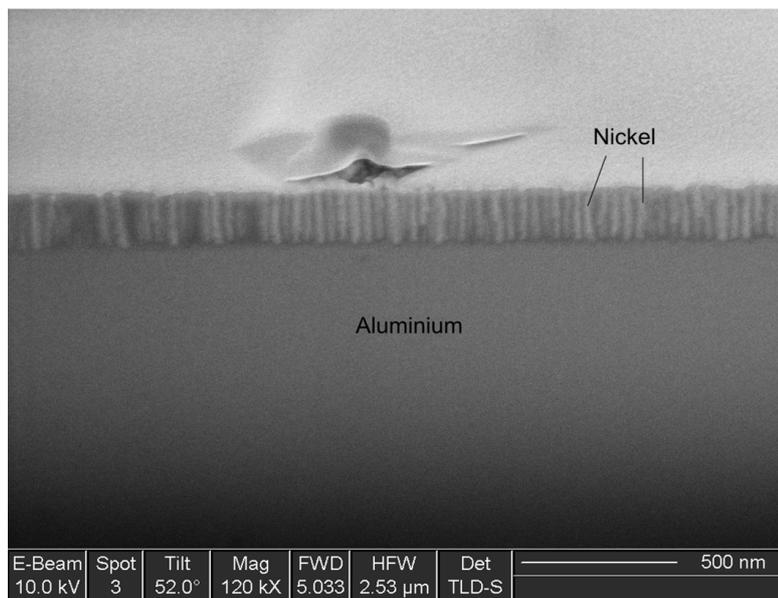
Im Anschluss an die zweite Anodisierung und dem elektrochemischen Abdünnen werden die Template aus dem Elektrolyten genommen und mit destilliertem Wasser abgespült. Anschließend werden sie bei Raumtemperatur in 0.1-molare Phosphorsäure getaucht. Bei einer Aufweitdauer von  $t \approx 9$  min vergrößern sich die Porendurchmesser, abhängig von der Anodisierungsspannung bei der zweiten Anodisierung ( $U = 15 - 20$  V), auf etwa 18-25 nm.

### Befüllung der Porenkanäle

Sobald die gewünschte Aufweitzeit erreicht ist, werden die Template der Phosphorsäure entnommen und mit destilliertem Wasser abgespült. Um ein Austrocknen der Porenkanäle zu verhindern, werden die Template in einem Gefäß zwischengelagert, welches den Elektrolyten für die Nickelabscheidung enthält. Wie bereits erwähnt, handelt es sich dabei um ein Nickel-Watts-Bad mit folgender Zusammensetzung: 300 g/l  $\text{NiSO}_4$ , 45 g/l  $\text{NiCl}_2$ , 45 g/l  $\text{B(OH)}_3$ . Die elektrolytische Abscheidung findet in einem separaten Gefäß mit einem Volumen von  $V \approx 1.5$  l statt, in dem die Template nacheinander befüllt werden können. Der Elektrolyt wird dabei auf 35 °C geheizt und zwei parallel geschaltete Nickelfolien dienen als Gegenelektroden.

Die Strompulse werden von einem programmierbaren *Sourcemeater 2601* der Firma *Keithley* generiert, deren Stromdichten jeweils  $50 \text{ mA/cm}^2$  betragen. Die Dauer des kathodischen Abscheidepulses beträgt  $t = 8$  ms und die des anodischen Entladungspulses  $t = 2$  ms, während sich bei Schichtdicken von ungefähr 800-900 nm für die anschließende Pause eine Zeitspanne von  $t = 0.2$  s bewährt hat. Nach 300 dieser Sequenzen erhält man bei einem Porendurchmesser von  $D_P = 18$  nm Stäbe mit einer Länge von etwa 150 nm (Abb. 2.8), wobei die Abweichungen zwischen verschiedenen Proben zum Teil erheblich sind.

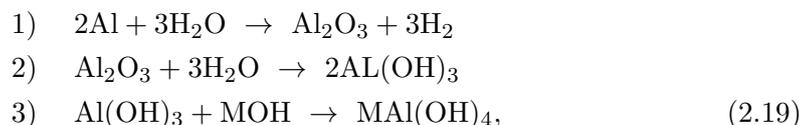
Für die Herstellung der Ferrogele werden die synthetisierten Nickelnanostäbe aus der Oxidmatrix herausgelöst.



**Abbildung 2.8:** REM-Aufnahme des Querschnitts einer mit Nickel befüllten porösen Aluminiumoxidschicht (Die Probe wurde von Birgit Heiland vom Institut für Neue Materialien (INM), Saarbrücken präpariert).

### 2.3 Herauslösen der Nickelnanostäbe aus dem PAO-Templat

Um die Stäbe aus dem Templat herauszulösen, bietet sich ein nasschemisches Auflösen der umgebenden Aluminiumoxidmatrix an. Wie in Abschnitt 2.1.1 erörtert, bildet Aluminium unter Sauerstoffeinwirkung spontan eine Aluminiumoxidschicht. In wässriger Lösung liegt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Aluminiumhydroxid  $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  vor, welches amphoter ist [60]. Das bedeutet, dass Aluminium bzw. Aluminiumoxid sowohl in verdünnten Säuren aufgelöst wird, vorausgesetzt, die verwendete Säure bietet die erforderliche Löslichkeit für Aluminiumoxid (z. B. Schwefelsäure, Glg. 2.11), als auch in starken alkalischen Lösungen, wie zum Beispiel wässrige Lösungen aus Natrium- oder Kaliumhydroxid, gemäß:



wobei M das entsprechende Alkalimetall ist. Daher kann man Aluminiumoxid unter anderem in Natronlauge ( $\text{NaOH}$ ) auflösen.

Nickel hat wie Aluminium ein negatives Redoxpotential, weshalb sich auf der Oberfläche von Nickel unter Sauerstoffeinwirkung spontan eine dünne Nickeloxidschicht bildet, die in wässriger Lösung gemäß  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$  hydratisiert wird [68]. Von entscheidender Bedeutung ist nun, dass Nickelhydroxid zwar ebenfalls in verdünnten Säuren in Lösung gehen kann, im Gegensatz zu Aluminiumhydroxid jedoch beständig ist gegen starke Laugen. Daraus folgt, dass man unter Verwendung alkalischer Lösungen selektiv das Aluminiumoxid auflösen kann, ohne dabei die Nickelnanostäbe anzugreifen.

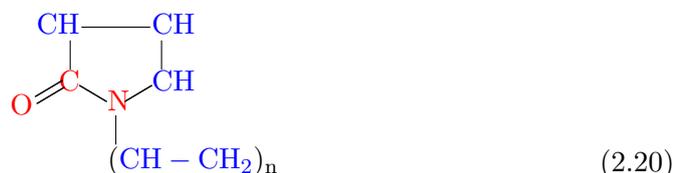
Beim Herauslösen der Stäbe ist jedoch darauf zu achten, dass eine Agglomeration aufgrund attraktiver van-der-Waals- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen unterbunden wird.

Zur Stabilisierung kolloidal suspendierter Partikel existieren unterschiedliche Verfahren, welche die notwendigen repulsiven Kräfte erzeugen [69]. Eine Möglichkeit beruht auf elektrostatischer Abstoßung durch Oberflächenladungen. Die von Nickelhydroxid ummantelten Nickel-Stäbe besitzen sowohl in neutraler als auch basischer Lösung eine negative Oberflächenladung [68]. Allerdings wird die Abschirmlänge durch Ionen signifikant erniedrigt [70], weshalb während der Synthese eine zusätzliche Stabilisierung vonnöten ist. Die am häufigsten verwendete Methode, um eine Agglomeration der Partikel in Ferrofluiden zu verhindern, beruht auf sterischer Abstoßung. Hierfür werden die Teilchen mit einer oberflächenaktiven Substanz, einem Surfactant (Surface Active Agent) [71], beschichtet. Typische Surfactants sind Tenside oder Makromoleküle, die auf der Partikeloberfläche eine strukturmechanische Barriere bilden, welche einen direkten Kontakt zweier benachbarter Teilchen unterbindet. Aus dem breiten Spektrum an potentiellen Surfactants muss eine Substanz ausgewählt werden, die hydrophil ist, resistent gegenüber Laugen und eine hohe Affinität für Nickelhydroxid besitzt. Da die Stäbe anschließend durch Zentrifugation aus der Natriumhydroxid-Lösung separiert werden, ist die sterische Abstoßung insbesondere in diesem Stadium von entscheidender Bedeutung.

Die Details für die Herstellung stabiler kolloidaler Suspension der Nickelnanostäbe werden im Folgenden Abschnitt erklärt.

### 2.3.1 Praktische Durchführung

Für das Auflösen des Aluminiumoxids wird stark verdünnte Natronlauge (NaOH) verwendet und als Surfactant dient Polyvinyl-Pyrrolidon (PVP,  $(C_6H_9NO)_n$ ) mit einer Molmasse von 3500-8000 g/mol [72], dessen Strukturformel wie folgt aussieht:



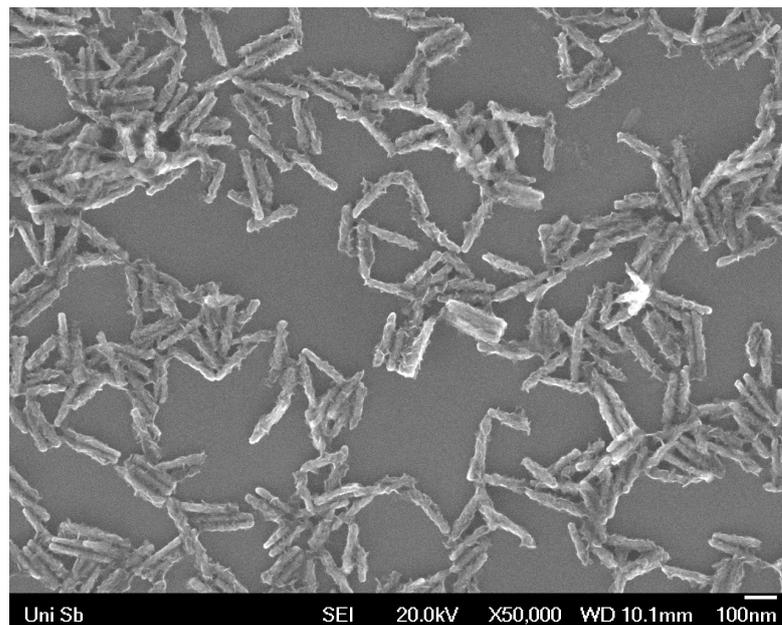
PVP zeichnet sich dadurch aus, dass sich im Pyrrolidonring sowohl unpolare Methingruppen (CH) befinden als auch eine sehr polare Amidgruppe (NCO). Demzufolge handelt es sich bei PVP um ein amphiphiles Polymer, welches auf einer Vielzahl von Oberflächen adsorbiert werden kann, wie zum Beispiel Metallen und Metalloxiden [73]. Zudem ist es in weiten Bereichen pH-stabil und wird lediglich unter stark sauren Bedingungen zersetzt.

Für die Herstellung der Lösung wird zunächst das PVP ( $\approx 5$  g) in 250 ml destilliertes Wasser eingerührt. Dieser Vorgang dauert etwa zehn Minuten, bis das PVP gut gelöst ist, wobei eine zusätzliche Ultraschallbehandlung zu empfehlen ist. Anschließend wird durch die Zugabe von 1-molarer Natronlauge der pH-Wert auf etwa 11.5-12 eingestellt, wobei zu beachten ist, dass PVP in Wasser sauer reagiert ( $\text{pH} = 3-7$ ). In diesem pH-Bereich geht das Aluminiumoxid zwar gemäß Gleichung 2.19 in Lösung, die Auflösungsrate ist aber relativ gering. Dadurch soll gewährleistet werden, dass das PVP genügend Zeit hat, auf der Oberfläche der Nickelnanostäbe zu adsorbieren, um die notwendige Schutzschicht zu bilden, bevor die Stäbe aus der Matrix herausgelöst sind. Dieser Prozess dauert etwa 3-6 Stunden in deren Verlauf der pH-Wert regelmäßig durch Zugabe von

konzentrierter Natronlauge auf etwa  $\text{pH} = 11.5-12$  nachjustiert werden muss. Sobald die Oxidschicht vollständig von der Aluminiumfolie abgelöst ist, werden die Template der Lösung entnommen und gründlich mit destilliertem Wasser abgespült. Die Lösung mit den Nickelnanostäben wiederum wird wie folgt weiterbehandelt.

Da davon auszugehen ist, dass ein Teil der Nickelnanostäbe nach wie vor von Aluminiumoxid umgeben ist, wird der Lösung zunächst erneut konzentrierte Natronlauge hinzugegeben und sie wird zusätzlich einer Ultraschallbehandlung unterzogen. Es ist darauf zu achten, dass die Suspension nicht zu stark erhitzt, da PVP in basischer Lösung und bei erhöhten Temperaturen weiter polymerisieren kann. Deshalb wird über einen Zeitraum von 10-20 Minuten das Gefäß immer nur kurz (ca. eine Minute) in Abständen von einigen Minuten (3-5 Minuten) in das Ultraschallbecken gehalten. Anschließend wird die Lösung auf mehrere Zentrifugenröhrchen verteilt und für 5-10 Minuten bei 15560 g zentrifugiert, um den Feststoffanteil zu separieren (g bezeichnet hierbei die Erdbeschleunigung:  $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ ). Dieser wird erneut in einer wässrigen Lösung aus Natronlauge ( $\text{pH} = 11.5-12$ ) und PVP dispergiert, um letzte Aluminiumoxidreste, die die Nickelnanostäbe umgeben, aufzulösen. Nach etwa zehn Minuten und einigen zusätzlichen Ultraschallbehandlungen wird die Lösung erneut für fünf Minuten bei 15560 g zentrifugiert. Nach Beseitigung der überschüssigen Flüssigkeit befinden sich im Bodensatz die herausgelösten Nickelnanostäbe. In diesem befinden sich allerdings auch andere Feststoffpartikel wie zum Beispiel Aluminate ( $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ , Glg. 2.19), Natriumhydroxid und überschüssige PVP-Moleküle, die durch die nachfolgenden Schritte entfernt werden sollen.

Zunächst sollen mithilfe mehrerer Waschschrte Rückstände der Natronlauge und des PVP's entfernt werden. Hierfür werden die Sedimente in destilliertem Wasser mittels Ultraschall dispergiert, per Zentrifuge separiert (15560 g für  $\sim 20-45$  Minuten) und danach erneut in destilliertem Wasser verrührt. Dieser Vorgang wird mehrmals (3-4 mal) wiederholt, wobei zu beachten ist, dass mit jedem Durchgang der Dispersionsgrad der Stäbe zunimmt und demzufolge die Dauer des Zentrifugationsprozesses angepasst werden muss. Um größere Fremdpartikel zu entfernen, werden anschließend zwei verschiedene Verfahren angewandt. Nach dem letzten Waschschrte werden die Stäbe in 2 ml destilliertem Wasser suspendiert und das Fluid in eine Polystyrolküvette gegeben. Mithilfe eines Permanentmagneten, der seitlich an der Küvette fixiert wird, werden die magnetischen Stäbe in das Gradientenfeld hineingezogen, wohingegen unmagnetische Partikel entweder in Lösung bleiben oder sedimentieren. Das überschüssige Fluid samt Bodensatz wird nachfolgend mittels einer Pipette abgezogen und die extrahierten Stäbe erneut in destilliertem Wasser dispergiert. Allerdings hilft dieser Prozessschritt nur einen Teil der Fremdpartikel auszusondieren, weshalb zusätzlich über eine langsame Zentrifugation größere Partikel aus der Lösung entfernt werden sollen. Die radiale Beschleunigung wird dabei so gewählt, dass einzeln dispergierte Stäbe in Lösung bleiben, wohingegen sich größere Partikel am Boden absetzen. Um den Verlust an Nickelnanostäben während dieses Prozessschritts möglichst gering zu halten, werden die Stäbe vorher erneut mehrmals (3-6 mal) in destilliertem Wasser gewaschen (s. o.), bevor für zwei Stunden die resultierende Lösung bei 200 g zentrifugiert wird. Danach wird der Überstand, der die Nickelnanostäbe enthält, vorsichtig abgezogen und abschließend bei 15560 g für etwa eine Stunde zentrifugiert. Nach der Entfernung des Überstandes können die separierten Nickelnanostäbe in der gewünschten Menge an destilliertem Wasser dispergiert werden. Bei einem Gesamtvolumen von typischerweise 400-1000  $\mu\text{l}$  erhält man nach einer mehrstündigen Ultraschallbehandlung stabile kolloidale Suspensionen von überwiegend



**Abbildung 2.9:** REM-Aufnahme von Nickelnanostäben.

einzelnen dispergierten Nickelnanostäben (Abb. 2.9) mit einem Volumenanteil an magnetischer Phase von  $\sim 10^{-4}$ . Diese werden im Weiteren für die Synthese von Ferrogele verwendet.

## 2.4 Synthese der Ferrogele

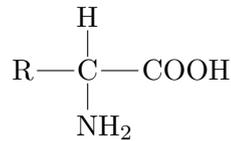
In der Rheologie werden Gele der Klasse der viskoelastischen Fluide zugeordnet und bestehen aus mindestens einer festen Phase – in der Regel ein Polymer – und einer fluiden Phase [74]. Gelcharakter wird einem viskoelastischen Fluid dann zugesprochen, wenn es gegenüber äußeren Kräften eine mechanische Stabilität besitzt. Hierfür müssen die Polymerketten über intermolekulare Bindungen ein flexibles dreidimensionales Makromolekül aufbauen, in dessen Maschen sich das entsprechende Fluid befindet [75]. Handelt es sich dabei um Wasser, spricht man von den sogenannten Hydrogelen, die man wiederum bezüglich ihrer dominanten Bindungsmechanismen unterteilt [76]. Während eine chemische Vernetzung über kovalente Bindungen in der Regel irreversibel ist und das Gel somit einen fest definierten Vernetzungsgrad besitzt, ist die Vernetzung eines physikalischen Hydrogels meist reversibel. Die Bindungen zwischen einzelnen Polymerketten können dabei über Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, van-der-Waals-Kräfte oder aber auch eine mechanische Verhakung erfolgen, weshalb die Eigenschaften physikalischer Netzwerke sehr stark von den äußeren Bedingungen abhängen. In den meisten Fällen handelt es sich bei physikalischen Gelen um thermoreversible Netzwerke, deren bekanntester Vertreter Gelatine ist.

### 2.4.1 Gelatine-Gele

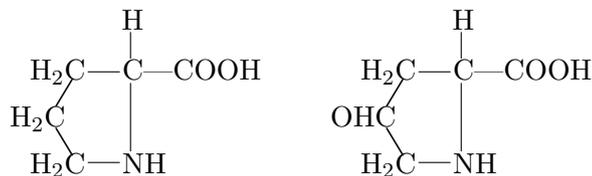
Gelatine wird aus Kollagen gewonnen, einem Strukturprotein, welches die Grundsubstanz des Bindegewebes und der Haut von mehrzelligen Tieren ist. Der Aufbau von Kollagenfasern kann dabei in vier Strukturniveaus unterteilt werden [77, 78, 79]:

### 1. Primärstruktur

Die Kollagenfasern setzen sich in erster Instanz aus den 22 bekannten proteinogenen Aminosäuren zusammen, deren allgemeine Strukturformel folgendermaßen ist:



R bezeichnet hierbei die für eine Aminosäure X spezifische Restgruppe. Für die in Kollagen am häufigsten vorkommende Aminosäure Glycin zum Beispiel ist  $\text{R} = \text{H}$ . Neben Glycin haben zudem Prolin (Pro) und Hydroxyprolin (Hypro) eine entscheidende Bedeutung bezüglich des Aufbaus von Kollagenfasern und für ihre Strukturformeln gilt:



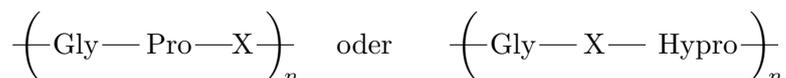
wobei auf der linken Seite Prolin und auf der rechten Seite Hydroxyprolin dargestellt ist. Diese zeichnet aus, dass die Restgruppe mit der Aminogruppe verbunden ist.

### 2. Sekundärstruktur

Etwa 1050 Aminosäuren sind über Peptidbindungen zu langen Polypeptidketten miteinander verbunden



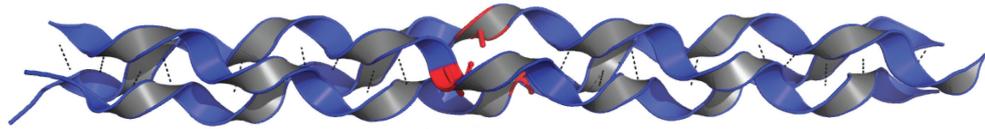
Dabei werden in der Regel die beiden folgenden repetitiven Sequenzen beobachtet:



Aufgrund der heterocyclischen Ringe von Prolin und Hydroxyprolin verstärken diese lokal die Polypeptidketten.

### 3. Tertiärstruktur

Wie in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt ist, setzt sich aus drei linksdrehenden Peptidketten eine rechtsdrehende Triple-Helix zusammen, das sogenannte Tropo-Kollagen. Die drei Peptidketten sind dabei über Wasserstoff-

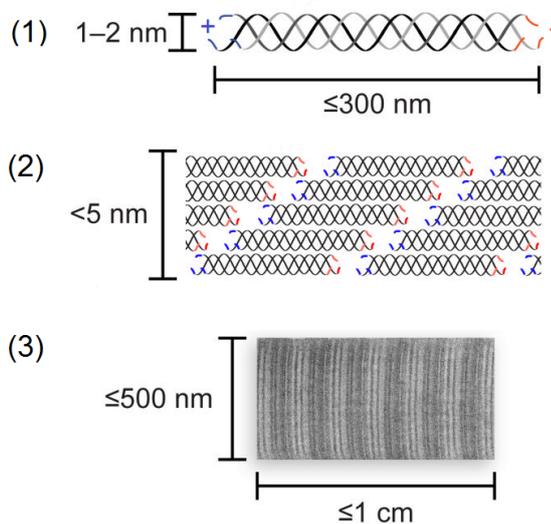


**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung der helikalen Struktur eines Tropokollagenmoleküls. Die gepunkteten Linien symbolisieren dabei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Peptidketten [78].

brückenbindungen miteinander verbunden. Diese entstehen entweder direkt zwischen CO- und NH-Gruppen der benachbarten Ketten oder aber über Wassermoleküle, die zwei CO-Gruppen verbinden. Für diese helikale Konfiguration liefert die kurze Aminosäure Glycin die notwendige Flexibilität innerhalb der einzelnen Peptidketten, während Prolin und Hydroxyprolin den Ketten genügend Stabilität verleiht. Ein Tropokollagenmolekül ist etwa 300 nm lang und hat ein Molekulargewicht von knapp  $3 \cdot 10^5$  g/mol (Abb. 2.11(1)).

#### 4. Quartärstruktur

Aufgrund ihrer entweder positiv oder negativ geladenen endständigen Ammonium- bzw. Carboxylgruppen ordnen sich mehrere Tropokollagenmoleküle zu einigen Nanometer breiten Mikrofibrillen an (Abb. 2.11(2)). Aus diesen wiederum setzen sich in letzter Instanz die Kollagenfasern zusammen, die über kovalente Bindungen stabilisiert sind. Wie in Abbildung 2.11(3) dargestellt ist, sind Kollagenfasern mehrere Zentimeter lang, mit einem Querschnitt von etwa 500 nm.



**Abbildung 2.11:** Fibrillärer Aufbau des Kollagenmoleküls: (1) Tropokollagen, (2) Mikrofibrille, (3) Kollagenfaser [78].

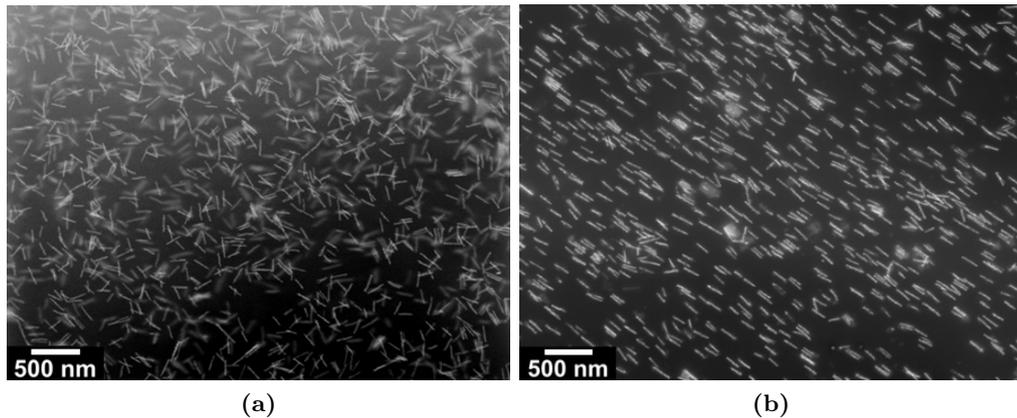
Für die Gewinnung von Gelatine müssen zunächst die kovalenten Bindungen zwischen den Tropokollagen-Molekülen durch eine chemische Hydrolyse gespalten werden. Dabei wird zwischen einem sauren Aufschluss (Typ A) und einem alkalischen Aufschluss (Typ B) unterschieden [80]. Anschließend werden durch eine thermische Hydrolyse die Wasserstoffbrückenbindungen aufgebrochen, wodurch die Triple-Helixstrukturen in die

einzelnen Polypeptidketten aufgelöst werden. Die Einzelketten bilden schlussendlich die Gelatine, welche im Idealfall ein Molekulargewicht von knapp  $10^5$  g/mol hat. Allerdings kann zum einen während des Herstellungsprozesses ein Teil der Polypeptidketten selber hydrolytisch gespalten werden und zum anderen ein Teil der Tropokollagenmoleküle nach wie vor in der Triple-Helixstruktur vorliegen.

Die Gelatine-Gele werden nun hergestellt, indem die Peptidketten bei erhöhten Temperaturen  $T > 40^\circ\text{C}$  in Wasser gelöst werden [77, 79]. In diesen kolloidalen Lösungen (Sol) sind die Gelatinemoleküle mehr oder weniger frei beweglich und liegen als statistische Knäuel vor. Durch ein Abkühlen des Sols unterhalb einer kritischen Temperatur  $T_G$  kommt es zur Koagulation. Der entscheidende Prozess dabei ist die partielle Renaturierung helikaler Strukturen aufgrund intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Polypeptidketten. Allerdings bilden sich dabei keine separaten Tropokollagenmoleküle, sondern durch die Helices Verbindungsstellen zwischen benachbarten Strukturen. Bei einer genügend großen Anzahl von Knotenpunkten bildet sich ein über das gesamte Volumen ausgestrecktes Makromolekül aus. Eine genauere Diskussion erfolgt in Abschnitt 3.1.2.

### 2.4.2 Praktische Durchführung

Die verwendete Gelatine wurde von *SigmaAldrich* bezogen (CAS-nr.: 9000-70-8). Dabei handelt es sich um Gelatine vom Typ A, die aus Schweinehaut gewonnen wurde und deren isoelektrischer Punkt im neutralen bis leicht basischen Bereich liegt. Für die Herstellung der Gelmatrix wird die gewünschte Menge an Gelatinepulver in 5 ml destilliertem Wasser für eine Stunde bei Raumtemperatur gequollen. Um das Gelatine-Wasser-System nun in einen stabilen Solzustand zu überführen, wird es für drei Stunden auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit wird das Sol mit einem Spatel umgerührt und kontrolliert, ob eventuell ein Teil des Wassers verdampft ist und demzufolge nachgefüllt werden muss. Für die Herstellung eines Ferrogels wird ein Teil des Gelatine-Sols in eine vorgeheizte Polystyrol-Küvette gegeben und rasch die entsprechende Menge der kolloidalen Suspension mit den Nickelnanostäben hinzugegeben. Diese sollte vorher ebenfalls kurz in einem erwärmten Ultraschallbecken erhitzt werden. Das Ferrogel-Sol wird nun für etwa eine Minute in dem  $60^\circ\text{C}$  warmen Ultraschallbad homogenisiert. Im letzten Schritt der Ferrogel-Synthese wird das Sol in die Probenhalter für die Magnetisierungsmessungen abgefüllt. Diese müssen mit *Nesco*-Folie gut abgedichtet werden, um eine Verdampfung von Wasser zu unterbinden. Durch Abkühlen auf Raumtemperatur ( $\text{RT} \approx 20\text{-}21^\circ\text{C}$ ) erhält man Ferrogele mit statistisch verteilten Nickelnanostäben als magnetischer Phase (isotrope Ferrogele). Zusätzlich können auch uniaxiale Ferrogele hergestellt werden, indem während des Sol-Gel-Übergangs ein homogenes magnetisches Feld anlegt wird und damit die anfangs frei beweglichen ferromagnetischen Nanostäbe ausgerichtet werden [65]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierfür stets eine Feldstärke von 500 mT verwendet. Bei Ausbildung des Gelnetzwerkes und des damit verbundenen Einbaus der Stäbe wird diese Vorzugsrichtung *eingefroren* und bleibt auch nach Abschalten des Feldes erhalten. In den Abbildungen 2.12 sind die ESEM-Aufnahmen von zwei dünnen Ferrogel-Filmen zu sehen. Um diese herzustellen, wurde jeweils ein bereits verfestigtes Ferrogel nochmal für kurze Zeit auf  $T = 60^\circ\text{C}$  erhitzt und ein Tropfen von  $V = 2.5 \mu\text{l}$  auf ein TEM-Netz gegeben. Im Unterschied zu dem Gelfilm in Abbildung 2.12(a) befand sich der Gel-Film aus Abbildung 2.12(b) während des Sol-Gel-Übergangs in einem homogenen Magnetfeld der Stärke 100 mT. Ein Vergleich der beiden Bilder zeigt, dass die Gelatine-basierten



**Abbildung 2.12:** ESEM-Aufnahmen von dünnen Gelatine-basierten Ferrogelen: (a) Isotroper Ferrogel-Film, (b) Uniaxialer Ferrogel-Film (Die Aufnahmen wurden von Dr. Marcus Koch vom Institut für Neue Materialien (INM), Saarbrücken gemacht).

Ferrogele auch nach einer vorherigen Gelierung in einen uniaxialen Zustand überführt werden können. Aufgrund dieser Eigenschaft eignen sich Gelatine-Matrizen insbesondere für die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften der Stäbe, weil dasselbe Ensemble sowohl im isotropen als auch anisotropen Zustand untersucht werden kann.

Bezüglich der nanorheologischen Untersuchungen von weichen Gelatine-Matrizen muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Verwendung von Gelatine einige Probleme birgt, insbesondere bezüglich der Reproduzierbarkeit. Hauptproblem hierbei ist, dass die elastischen Eigenschaften von Gelatine-Gelen stark von ihrer thermischen Historie abhängen [81, 82]. Die im Folgenden aufgelisteten Syntheseparameter können bei ansonsten gleichen Bedingungen (gleiche Gelatinekonzentration, gleich lange Gelierungszeit, gleiche Messtemperatur) einen signifikanten Einfluss auf die Elastizität des Geles haben [80]:

- Temperatur, bei der das Gelatine-Wasser-System in den Sol-Zustand überführt wird
- Dauer dieser thermischen Vorbehandlung
- Kühlrate, bei der Überführung des Gelatine-Sols in den Gelzustand

Um Proben untereinander vergleichen zu können, müssen die Syntheseparameter demzufolge möglichst identisch sein. Daher wurden die weichen Ferrogele wenn möglich, direkt nach der Herstellung charakterisiert. Für die Untersuchung eines weichen Ferrogeles, welches bereits *ausgehärtet* war, wurde dieses nochmals für etwa drei Minuten auf 60 °C erhitzt. Wichtig hierbei war vor allem, dass das Gel vollständig in den Sol-Zustand überführt wird, ohne dass dabei Wasser verdampft.

Eine detailliertere Einführung in die grundlegenden elastischen Eigenschaften von Gelatine-Gelen findet im Folgenden Kapitel statt. Zudem werden die magnetischen Eigenschaften der Nickelnanostäbe auf theoretischer Ebene erörtert und die Messverfahren zur Bestimmung der elastischen Eigenschaften der Ferrogele mittels Magnetisierungsmessungen vorgestellt.



## 3 Theorie

Im diesem Kapitel werden die notwendigen theoretischen Grundlagen für die magnetische Charakterisierung der Gelatine-basierten Ferrogele mit eingebauten Nickelnanostäben präsentiert. Von zentraler Bedeutung hierbei ist die magneto-elastische Kopplung zwischen den Nanostäben und der Gelatine-Matrix, da die magnetischen Eigenschaften der Ferrogele sowohl vom Magnetismus der Nanostäbe als auch von der Elastizität der Gelatine-Matrix determiniert werden. Daher werden zunächst die elastischen Eigenschaften von Polymernetzwerken auf theoretischer Ebene diskutiert und ein entsprechendes Netzwerkmodell eingeführt. Davon ausgehend werden die für diese Arbeit relevanten experimentellen Befunde rheologischer Untersuchungen an Gelatine-Gelen präsentiert. Anschließend erfolgt eine Einführung in die Grundlagen des Magnetismus mit dem Fokus auf den magnetischen Eigenschaften ferromagnetischer Nanopartikel. Insbesondere wird ein theoretisches Modell für die Bestimmung von Magnetisierungskurven uniaxialer Eindomänenteilchen, das Stoner-Wohlfarth-Modell [24], eingeführt. Dieses wird im abschließenden Teil dieses Kapitels verwendet und erweitert, um die magneto-elastische Kopplung zwischen einer elastischen Gelmatrix und uniaxialen ferromagnetischen Eindomänenpartikeln auf theoretischer Ebene zu untersuchen.

### 3.1 Elastische Eigenschaften von Gelatine-Gelen

Grundlage für dieses Kapitel bildet unter anderem die Arbeit von Normand et al. [83], in der die Netzbildung von Gelatine-Gelen in Abhängigkeit von der mittleren Molmasse der Gelatinemoleküle, dem Gelatine-Anteil, der Temperatur und der Aushärtezeit untersucht wurde. Insbesondere wurde für den Schermodul von Gelatine-Gelen ein konzentrations- und zeitabhängiges Skalierungsverhalten ermittelt, auf welches im Laufe dieser Arbeit zurückgegriffen wird. Diese empirisch ermittelten Zusammenhänge zwischen der Elastizität von Gelatine-Gelen und ihrer molekularen Struktur wurden zudem von Normand et al. mit einem Netzwerkmodell von Pearson und Graessley [84] verglichen. Dieses theoretische Modell wird zunächst präsentiert.

#### 3.1.1 Netzwerkmodell

Bei Einwirken einer externen Kraft ist die resultierende Verformung bei ideal elastischen Körpern direkt proportional zum Betrag der Kraft und zeitunabhängig [85]. Beim Anlegen einer Scherkraft  $\tau$  zum Beispiel ist die Proportionalitätskonstante zwischen der formverändernden Kraft und der Scherung  $\gamma$  der Schermodul  $G$ ,

$$G = \frac{\tau}{\gamma}. \quad (3.1)$$

Bei Gelen wird die elastische Rückstellkraft bei Einwirkung einer externen Kraft durch das Polymernetzwerk getragen. Die Theorie der Gummielastizität hat das Ziel, die makroskopischen elastischen Eigenschaften von Gelen auf mikrostruktureller Ebene zu er-

klären. Es wird davon ausgegangen, dass die freie Energie  $F = U - TS$  der Deformation eines Polymernetzwerks ausschließlich durch die Konformationsänderung der in Knotenpunkten vernetzten Polymerketten hervorgerufen wird [85]. Die Netzwerkketten werden dabei als statistische Knäuel betrachtet, deren Streckung bei konstanter Temperatur in einer deutlichen Abnahme der Entropie resultiert (Entropieelastizität). Im Rahmen des Phantom-Modells sind die möglichen Konfigurationen der Polymerketten ausschließlich von ihrem Anfangs- und Endpunkt abhängig und werden von benachbarten Ketten nicht beeinflusst [86]. Bei einer Verformung des Netzwerks wird die mittlere Position der Knotenpunkte durch die makroskopische Dimension der Probe festgelegt, wobei die Schwankungen um diese Position einer Gauß-Statistik unterliegen. Dies gilt nach Flory [87] zum Beispiel für kleine bis mittlere Deformationen verdünnter Systeme. Ob eine Verschiebung der Vernetzungsstellen in einer Konformationsänderung der Ketten resultiert, hängt davon ab, ob es sich bei ihnen um elastisch aktive Knotenpunkte beziehungsweise Netzwerkstränge handelt. Nach Scanlan [88] und Case [89] ist ein Polymerstrang dann elastisch aktiv, wenn er an beiden Enden mit Knotenpunkten verbunden ist, die mindestens drei Pfade zum Gelnetzwerk besitzen (elastisch aktive Knotenpunkte). Wie im Folgenden gezeigt wird, ist im Rahmen des Phantom-Modells primär die Anzahl der elastisch aktiven Knotenpunkte  $\mu$  und Netzwerkstränge  $\nu$  für die elastischen Eigenschaften des Netzwerks relevant [90].

Zunächst wird in Abbildung 3.1 exemplarisch ein Netzwerk betrachtet, das aus  $N = 8$  Ketten zusammengesetzt wird, die jeweils  $r = 4$  Struktureinheiten enthalten (z. B. Monomere [91]). Die Netzwerkbildung findet durch eine chemische oder physikalische Wechselwirkung zwischen zwei Struktureinheiten zweier unterschiedlicher Netzwerkketten statt. Im Idealfall kann daraus ein kubisches Netzwerk mit 16 tetrafunktionalen ( $f = 4$ , von einem Knotenpunkt zweigen vier Netzwerkpfade ab [92]) Knotenpunkten entstehen (Abb. 3.1(b)). Die acht Netzwerkketten werden durch die Knotenpunkte jeweils in fünf Netzwerkstränge aufgeteilt. Bei dem Netzwerk aus Abbildung 3.1(b) sind die Knotenpunkte in den Ecken (weiße Kreise) und alle Netzwerkstränge, die nur mit einem Knotenpunkt verbunden sind nicht elastisch aktiv [93]. Nach Flory [93] können zunächst die inaktiven Netzwerkstränge entfernt werden. Selbiges gilt auch für die inaktiven Knotenpunkte, womit das Netzwerk aus Abbildung 3.1(b) entsprechend Abbildung 3.1(c) dargestellt werden kann. Insgesamt besitzt dieses Netzwerk  $\nu = 20$  elastisch aktive Netzwerkstränge und  $\mu = 12$  elastisch aktive Knotenpunkte.

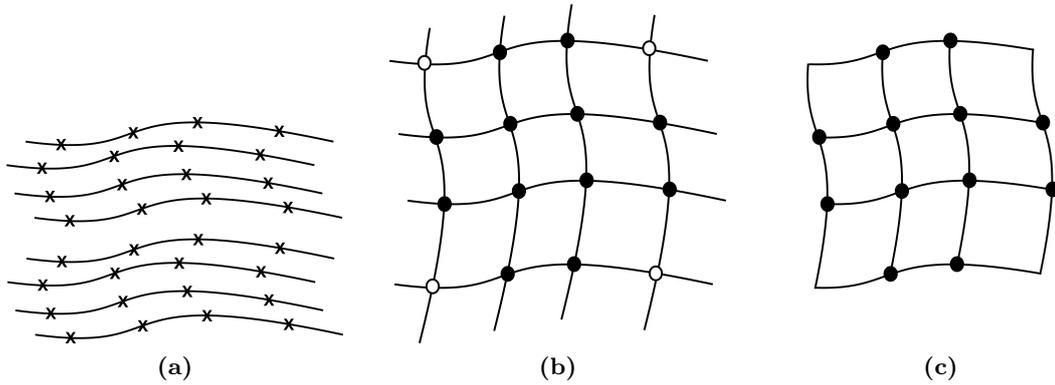
Allgemein lassen sich  $\nu$  und  $\mu$  nach Langley [94] im Fall von tetrafunktionalen Knotenpunkten wie folgt berechnen:

$$\nu = \frac{1}{2}\alpha r N(3p_1 p_2 + 2p_2^2) \quad (3.2)$$

$$\mu = \frac{1}{2}\alpha r N(2p_1 p_2 + p_2^2), \quad (3.3)$$

wobei  $\alpha$  der Anteil von Struktureinheiten ist, die vernetzt sind. Die Größen  $p_1$  und  $p_2$  sind jeweils die Anteile an Struktureinheiten, die einen beziehungsweise zwei Pfade zum Gelnetzwerk besitzen<sup>1</sup>. In dem Netzwerk aus Abbildung 3.1(b) sind alle Struktureinheiten vernetzt und somit beträgt  $\alpha = 1$ . Für  $p_1$  und  $p_2$  gilt jeweils  $p_1 = p_2 = 1/2$ , wodurch sich durch die Gleichungen 3.2 und 3.3 ebenfalls  $\nu = 20$  und  $\mu = 12$  ergibt. Pearson und

<sup>1</sup>In einem tetrafunktionalen Knotenpunkt sind zwei Struktureinheiten miteinander verbunden, die jeweils zwei Pfade zum Netzwerk besitzen



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der Bildung eines Netzwerks mit tetrafunktionalen Knotenpunkten: (a) Ausgangspunkt sind acht Netzwerkketten, die jeweils vier Struktureinheiten (X) besitzen. (b) Aus den acht Netzwerkketten zusammengesetztes kubisches Netzwerk mit 16 tetrafunktionalen Knotenpunkten und 40 Netzwerksträngen. (c) 'Bereinigtes' Netzwerk, in dem nur die elastisch aktiven Netzwerkknoten und -stränge berücksichtigt sind.

Greasley [84] haben dieses Modell für Netzwerke mit multifunktionalen Knotenpunkten erweitert und es gilt:

$$\nu = \frac{1}{2}\alpha rNP \quad (3.4)$$

$$\mu = \alpha rNQ. \quad (3.5)$$

$P$  und  $Q$  sind dabei statistische Parameter, die, analog zu den Gleichungen 3.2 und 3.3, zwischen Struktureinheiten mit einem, zwei oder auch keinem Pfad zum Netzwerk unterscheiden und zudem Knotenpunkte mit unterschiedlichen Funktionalitäten berücksichtigen. Kenntnisse über die Anzahl der elastisch aktiven Knotenpunkte und Netzwerkstränge erlauben die Bestimmung der Anzahl der im Netzwerk vorhandenen unabhängigen Maschen  $\xi$  [90, 93]:

$$\xi = \nu - \mu + 1. \quad (3.6)$$

Für ein unendlich großes Netzwerk mit ausschließlich tetrafunktionalen Knotenpunkten gilt nach Gleichung 3.2, 3.3 und 3.6:

$$\xi \approx \nu - \mu \approx \frac{1}{2}\alpha rN. \quad (3.7)$$

Dieser Parameter ist direkt mit dem Schermodul des Netzwerks verknüpft [84]

$$G = \frac{\Phi \xi kT}{V_0} \approx \frac{\Phi(\nu - \mu)RTc}{N\bar{M}_N} \approx \frac{\Phi \alpha rRTc}{2\bar{M}_N}, \quad (3.8)$$

wobei der Parameter  $\Phi$  von der Konnektivität des Netzwerks abhängt und für Phantomnetzwerke als ungefähr 1 angesehen werden kann [90],  $V_0$  das Volumen des Netzwerks,  $c$  [g/L] die Konzentration der Polymerketten und  $\bar{M}_N$  [g/mol] ihr mittleres Molekulargewicht ist.

Eine weitere wichtige Größe ist die kritische Dichte von vernetzten Struktureinheiten  $\alpha_c$

[92, 95, 96], ab der ein über das gesamte Volumen ausgedehntes Makromolekül existiert (Gelübergang) [84]:

$$\alpha_c = \frac{1}{[(f_w/2 - 1)(r - 1)]}. \quad (3.9)$$

Hierbei ist  $f_w$  die gewichtete mittlere Funktionalität der Knotenpunkte und für tetrafunktionale Knotenpunkte ( $f_w=4$ ) und Netzwerketten mit vielen Struktureinheiten ( $r \gg 1$ ) folgt:

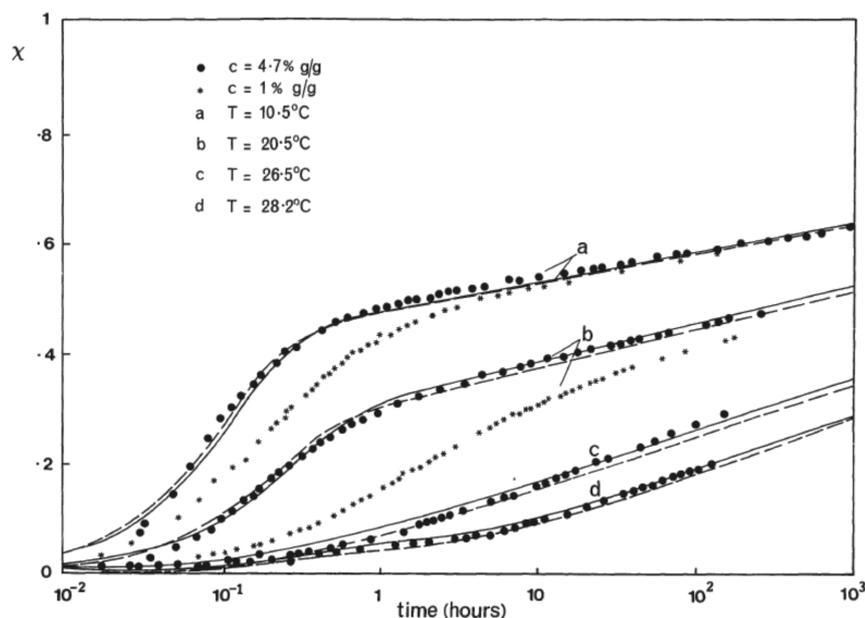
$$\alpha_c \approx \frac{1}{r}. \quad (3.10)$$

Das bedeutet, dass beim Gelübergang von jeder der  $N$  Netzwerketten mit jeweils  $r$  Struktureinheiten im Mittel eine Struktureinheit in einem Knotenpunkt vernetzt ist.

### 3.1.2 Netzwerkbildung in wässrigen Gelatine-Lösungen

Wie bereits in Abschnitt 2.4 erwähnt, findet bei einem Abkühlen von Gelatine-Solen unterhalb einer konzentrationsabhängigen kritischen Temperatur  $T_G$  nach endlicher Zeit die Gelnetworkbildung statt [97]. Bei den entstehenden Knotenpunkten handelt es sich um teilweise renaturierte Helices zwischen benachbarten Polypeptidketten. Dieser Prozess kann in zwei Teilprozesse unterteilt werden [77]:

1. Die in der Lösung vorhandenen individuellen Polypeptidketten nehmen teilweise die Konformation linksdrehender Mono-Helices ein.
2. Benachbarte Mono-Helices aggregieren zu Doppel- oder Triple-Helices.



**Abbildung 3.2:** Anstieg des Anteils an Helixstrukturen  $\chi$  in einem Gelatine-Wasser-System in Abhängigkeit von der Aushärtezeit (logarithmische Auftragung) für verschiedene Gelatinekonzentrationen und Temperaturen [98].

Mithilfe optischer Rotationsmessungen können die Konformationsänderungen der gelösten Gelatine-Moleküle analysiert werden [77, 98]. Entsprechende Untersuchungen

haben gezeigt, dass der Anteil an Helixstrukturen  $\chi$  von der Gelatinekonzentration  $c$ , der Temperatur  $T$  und der Zeit  $t$  abhängen. Wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist, resultiert eine Erhöhung von  $c$  bei ansonsten gleichen Bedingungen in einer Zunahme von  $\chi$ , eine Erhöhung von  $T$  jedoch in einer Reduktion. Zudem nimmt  $\chi$  mit fortschreitender Aushärtezeit zu. Der zeitliche Verlauf von  $\chi$  kann dabei unabhängig von der Konzentration und Temperatur in zwei Phasen unterteilt werden [98]:

1. Anfänglich exponentieller Anstieg bis  $t \lesssim 1$  h: Ausbildung eines über das gesamte Volumen ausgestreckten Netzwerks durch Bildung von Helices zwischen benachbarten Polypeptidketten.
2. Der anschließende logarithmische Anstieg wird dahingehend interpretiert, dass die bereits existierenden helikalen Bereiche größer werden.

Diese Vermutungen werden durch eine von Normand et al. gemachte Beobachtung untermauert [83]. Schneidet man ein Gelatine-Gel nach einer Aushärtezeit von 30 Minuten in zwei Teile, wachsen diese wieder zusammen, nach einer Aushärtezeit von mehr als einer Stunde jedoch nicht.

Von entscheidender Bedeutung ist nun, die Ergebnisse der mikrostrukturellen Untersuchungen von Gelatine-Gelen mit ihren rheologischen Eigenschaften zu verknüpfen.

### 3.1.3 Rheologische Untersuchungen von Gelatine-Gelen

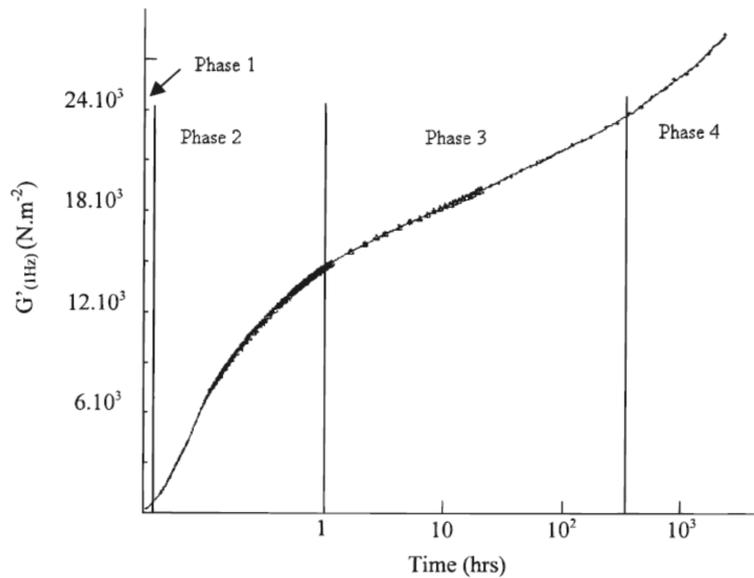
In [98, 99] haben Djabourov et al. den Gelübergang von Gelatine-Lösungen sowohl durch optische Rotationsmessungen als auch durch dynamische Rheometermessungen untersucht. Dabei ist zu beachten, dass Gelatine-Hydrogele in der Rheologie der Klasse der viskoelastischen Fluide zugeordnet werden, da das Lösungsmittel (Wasser) bei einer Verformung einen zusätzlichen zeitabhängigen viskosen Anteil liefert [85, 100]. In diesem Fall ist der Schermodul eine komplexe Größe

$$G^*(\omega) = G' + iG'' = \frac{\tau(f)}{\gamma(f)}, \quad (3.11)$$

welche mithilfe von oszillatorischen Rheometermessungen unter Variation der Frequenz  $f$  bestimmt werden kann. Die Größe  $G'$  bezeichnet hierbei den Speichermodul und beschreibt das elastische Verhalten der Probe (Maß für die im Material gespeicherte Deformationsenergie), während  $G''$  der Verlustmodul ist, welcher das viskose Verhalten der Probe beschreibt (Maß für die dissipierte Energie). Dem viskoelastischen Fluid wird dann Gelcharakter zugeschrieben, wenn der Speichermodul größer ist als der Verlustmodul, wobei zu beachten ist, dass beide Kenngrößen in der Regel frequenzabhängig sind. Bei Biopolymer-Gelen, wie zum Beispiel Gelatine, ist die Frequenzabhängigkeit im Gelzustand jedoch nur sehr gering ausgeprägt [100], weshalb im Folgenden der mit dynamischen Rheometermessungen bestimmte Speichermodul  $G'$  von Gelen mit dem statischen Schermodul  $G$  gleichgesetzt wird.

Djabourov et al. konnten durch ihre Untersuchungen zeigen, dass der Punkt  $G'/G'' = 1$  bei einer Gelatinekonzentration von  $c = 4.7$  wt% unabhängig von der Temperatur mit einem kritischen Anteil an Helixstrukturen ( $\chi \approx 7\%$ ) korreliert ist. Aus diesem Befund lassen sich zwei wichtige Schlussfolgerungen ableiten:

1. Die Anzahl der Helixstrukturen/Knotenpunkte ist der entscheidende strukturelle Parameter in Bezug auf die elastischen Eigenschaften von Gelatine-Gelen.



**Abbildung 3.3:** Die zeitliche Entwicklung des Schermoduls  $G'$  eines Gelatine-Gels mit  $c = 10 \text{ wt}\%$  bei einer Temperatur von  $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$  [83].

- Die Struktur der nukleierten Helices ist unabhängig von der Temperatur. Die Temperatur hat nur Einfluss auf die Kinetik der Netzwerkbildung.

Daher ist es nicht verwunderlich, dass die zeitliche Entwicklung des Schermoduls von Gelatine-Gelen ebenfalls in mehrere Phasen unterteilt werden kann, die eng mit dem Helixanteil korreliert sind. In Abbildung 3.3 ist der zeitliche Verlauf von  $G'$  eines Gelatine-Gels mit  $c = 10 \text{ wt}\%$  bei  $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$  aus der Arbeit von Normand et al. [83] zu sehen. Für die folgende Diskussion werden nur die ersten drei Phasen (bis  $t \approx 300 \text{ h}$ ) berücksichtigt:

**Phase 1:**  $G' < G''$  (Phase 1)

**Phase 2:** Starker Anstieg von  $G'$  bis  $t \approx 1 \text{ h}$  (Phase 2)

**Phase 3:** Logarithmischer Anstieg von  $G'$  (Phase 3)

Um die Netzwerkbildung auf mikrostruktureller Ebene zu interpretieren, haben Normand et al. versucht, ihre Messergebnisse mit dem Netzwerkmodell von Pearson und Greassley (Abschn. 3.1.1) anzupassen. Zunächst wurde der Gelpunkt (Übergang von Phase 1 zu Phase 2) untersucht. Hierfür wurde unter anderem angenommen, dass eine Polypeptidkette ( $\bar{M}_N = 110000 \text{ g/mol}$ ) in  $r = 220$  Struktureinheiten unterteilt werden kann mit einem mittleren Molekulargewicht pro Struktureinheit von  $\bar{M}_r = 500 \text{ g/mol}$ . Mithilfe des Netzwerkmodells von Pearson und Greassley konnten sie über den gemessenen Schermodul den Anteil an vernetzten Struktureinheiten  $\alpha$  zu verschiedenen Aushärtezeiten bestimmen (Glg. 3.8 für  $f = 4$ ). Die beste Übereinstimmung zwischen dem so bestimmten kritische Punkt  $\alpha_c/\alpha = 1$  (Glg. 3.10 für  $f = 4$ ) und dem experimentell bestimmten Gelpunkt  $G'/G'' = 1$  fanden sie nach eigener Aussage für die oben genannten Annahmen. Daraus haben Normand et al. geschlossen, dass die Knotenpunkte in Gelatine-Netzwerken jeweils Doppel-Helices, bestehend aus zwei benachbarten Polypeptidketten, sind. Um die Netzwerkbildung (Phase 2 und Phase 3) zu beschreiben, haben sie daher ein Wachstumsmodell zweiter Ordnung verwendet. Mit diesem Modell konnten Normand

et al. die zeitliche Entwicklung des Schermoduls in der zweiten Phase sehr gut anpassen. Den Übergang in die dritte Phase, in der experimentell ein logarithmischer Anstieg beobachtet wird, wird durch das Modell jedoch nicht wiedergegeben. Zur Erinnerung, dies ist der Bereich, in dem analog zum Schermodul ein logarithmischer Anstieg an helikalen Bereichen beobachtet wird und durch ein Wachstum bereits existierender Helices begründet wird. Eine mögliche Erklärung für die von Normand et al. beobachteten Abweichungen liefert die Arbeit von te Nijenhuis [82]. In dieser wurde ebenfalls die Wachstumskinetik von Gelatine-Netzwerken untersucht. Im Gegensatz zu Normand et al. kam er jedoch zu dem Schluss, dass die Netzwerkbildung am besten mit einer Reaktionsgleichung dritter Ordnung beschrieben wird. In diesem Fall wären an der Bildung eines Knotenpunktes somit drei Polypeptidketten beteiligt (Triple-Helices) und deren Funktionalität demzufolge  $f = 6$ . Daher ist bisher nicht genau geklärt, ob die Knotenpunkte Doppel- oder Triple-Helices sind, beziehungsweise ob beide Fraktionen vorkommen.

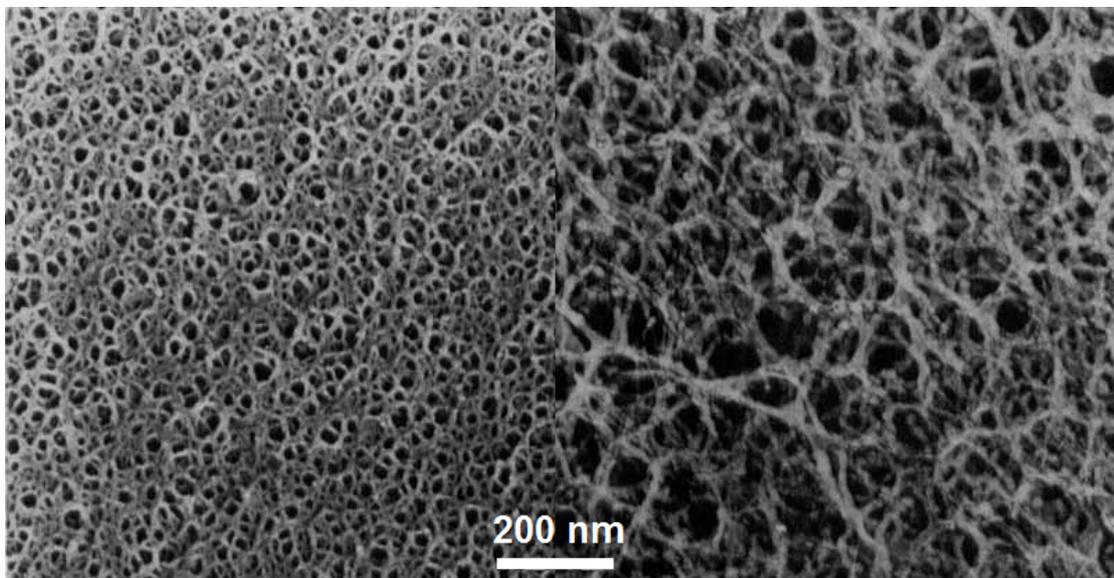
Neben der charakteristischen zeitlichen Entwicklung des Schermoduls ist ein weiterer wichtiger Befund makroskopischer rheologischer Untersuchungen von Gelatine-Gelen, dass der Schermodul bei ansonsten gleichen Messparametern ( $T, t$ ) quadratisch von der Gelatine-Konzentration abhängt ( $G \propto c^2$ ) [82]. Normand et al. haben unter anderem für verschiedene Gelatine-Zusammensetzungen (unterschiedliche Molekulargewichte der Polypeptidketten) und Temperaturen ( $T = 5 - 20^\circ\text{C}$ ) den Einfluss der Gelatinekonzentration auf den Schermodul untersucht. Dabei konnten sie bestätigen, dass in der dritten Phase der Netzwerkbildung in einem Konzentrationsbereich von  $c = 3 - 10 \text{ wt}\%$  folgender Zusammenhang gilt:

$$G' = G'_0 \left( \frac{c}{c_0} \right)^{2.03 \pm 0.2}. \quad (3.12)$$

Diese Gleichung gilt bei gleicher Messtemperatur und Aushärtezeit, wobei  $G'_0$  der gemessene Schermodul der Referenzprobe mit der Gelatinekonzentration  $c_0$  ist. Te Nijenhuis berichtet, dass diese quadratische Konzentrationsabhängigkeit bis zu Gelatinekonzentration von  $c = 1 - 2 \text{ wt}\%$  gilt. Bei geringeren Konzentrationen findet vermutlich vermehrt eine Vernetzung zwischen Struktureinheiten derselben Polypeptidkette statt. Dadurch bilden sich Schlaufen, die keinen Beitrag zur Elastizität liefern. Daher gibt es auch eine kritische Gelatine-Konzentration, die benötigt wird, damit es überhaupt zu einer Netzwerkbildung kommt. Diese beträgt in etwa  $c \approx 0.5 \text{ wt}\%$  [77].

Bei makroskopisch rheologischen Untersuchungen von Gelatine-Gelen ist jedoch zu beachten, dass stets nur die Bulkigenschaften untersucht werden können. In Abbildung 3.4 sind die Replika zweier Gelatine-Gele mit 10 (links) und 2 wt% (rechts) Gelatine aus der Arbeit von M. Djabourov [75] gezeigt. Dabei ist zu sehen, dass sich insbesondere das Gel mit 2 wt% Gelatine durch sehr heterogene Maschengrößen auszeichnet. Allerdings kann an dieser Stelle bereits darauf hingewiesen werden, dass auch bei 2 wt% Gelatine die mittlere Maschengröße klein genug zu sein scheint, dass die in dieser Arbeit verwendeten etwa 100-200 nm langen Nanostäbe durch sterische Wechselwirkung in dem Polymernetzwerk verankert sind.

Der logarithmische Anstieg des Schermoduls in Phase 3 sowie die quadratische Abhängigkeit von der Gelatinekonzentration sind charakteristische Merkmale von Gelatine-Gelen, die im späteren Verlauf dieser Arbeit eine wesentliche Rolle spielen werden.



**Abbildung 3.4:** Replika zweier Gelatine-Netzwerke mit 10 (links) und 2 wt% (rechts) Gelatine [75].

## 3.2 Magnetische Eigenschaften ferromagnetischer Nanopartikel

In diesem Abschnitt werden die besonderen magnetischen Eigenschaften von Nickelnanostäben auf theoretischer Ebene diskutiert. Im ersten Abschnitt werden hierfür die charakteristischen physikalischen Eigenschaften von kristallinen Nickel-Festkörpern erörtert und kurz dargelegt, warum sich eine ferromagnetische Ordnung der atomaren Momente ausbilden kann (Kap. 3.2.1). Anschließend erfolgt die Einführung der wichtigsten Energiebeiträge des mikromagnetischen Energiefunktional von Ferromagneten (Kap. 3.2.2). Ziel ist es dabei, die Magnetisierung  $\vec{M}(\vec{r})$  eines Ferromagneten mit seinen intrinsischen Parametern, wie zum Beispiel der Sättigungsmagnetisierung  $M_S$ , in Zusammenhang zu bringen. Insbesondere wird dargelegt, weshalb in makroskopischen Ferromagneten die Magnetisierung unter Umständen in magnetische Domänen aufspaltet, beziehungsweise wie eine Aufspaltung unterdrückt werden kann (Kap. 3.2.3). Davon ausgehend wird der Einfluss der Geometrie auf die magnetischen Eigenschaften von sogenannten Eindomänenpartikeln diskutiert (Kap. 3.2.4). Es wird gezeigt, dass aufgrund einer formbedingten Anisotropie (Formanisotropie) die Nickelnanostäbe unterhalb eines kritischen Radius theoretisch homogen entlang der langen Stabachse magnetisiert sind. Zudem wird ein Modell vorgestellt, welches die theoretische Berechnung der Magnetisierungskurven solcher uniaxialer ferromagnetischer Eindomänenteilchen erlaubt, das Stoner-Wohlfarth-Modell (Kap. 3.2.5). Darauf aufbauend werden zum Schluss dieses Kapitels Ensembles von Stoner-Wohlfarth-Partikeln betrachtet und unter anderem untersucht, welchen Einfluss Ensembleeigenschaften, wie eine statistische Variation der Anisotropiekonstante oder dipolare Wechselwirkung zwischen den Partikeln, auf ihre Magnetisierungskurven haben.

Grundlage für die Kapitel 3.2.1-3.2.4 bilden in erster Linie die Lehrbücher von J. M. D. Coey [1], R. Skomski und J. M. D. Coey [22], sowie S. Blundell [101]<sup>1</sup>. Für die Kapitel 3.2.5 und 3.2.6 wird primär auf die Originalarbeit von E. C. Stoner und E. P. Wohlfarth verwiesen [24]. Zusätzliche Referenzen werden wie üblich angegeben.

### 3.2.1 Physikalische Eigenschaften von Nickel-Festkörpern

Atomares Nickel hat die Elektronenkonfiguration  $3d^84s^2$  und somit ein atomares magnetisches Moment von  $\mu_a = 2\mu_B$ , wobei  $\mu_B = 9.247 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$  das Bohrsche Magneton bezeichnet. In einem Nickel-Festkörper ordnen sich die Nickel-Atome in einem kubisch-flächenzentrierten (kfz) Raumgitter an, mit einem Atomabstand von  $a_0 = 352.4 \text{ pm}$  [102]. Dabei kommt es zu einem starken Überlapp der  $4s$ -Orbitale benachbarter Atome und einem verhältnismäßig geringeren der  $3d$ -Orbitale, weshalb sich ein breites  $4s$ -Band und ein deutlich schmaleres  $3d$ -Band ausbildet [1] (Kap. 3.4). Die Überlappung führt zu einem Ladungsaustausch zwischen den Bändern und infolgedessen zu einer Elektronenkonfiguration in Nickel-Metallen von  $\sim 3d^{9.4}4s^{0.6}$  [22] (Kap. 2.4.2.2, Tab. 2.17). Im Folgenden wird dargelegt, warum die itineranten Leitungselektronen in einem Nickel-Festkörper unterhalb einer kritischen Temperatur, der sogenannten Curie-Temperatur  $T_C = 628 \text{ K}$ , eine ferromagnetische Ordnung einnehmen [22] (Kap. 2.4.2.2).

In erster Näherung werden die delokalisierten Leitungselektronen als ein freies Elektro-

<sup>1</sup>Sämtliche relevante Informationen lassen sich in allen drei Büchern unabhängig voneinander finden. Allerdings variieren die drei Bücher bezüglich ihrer Detailinformationen. Daher werden im Folgenden jeweils die Kapitel aus den drei Lehrbüchern in Klammern angegeben, an denen sich diese Arbeit explizit orientiert.

nengas angesehen. Für die Zustandsdichte des freien Elektronengases im paramagnetischen Zustand pro Atom gilt  $D_S(E) \propto \sqrt{E}$ , mit gleich vielen Spin-up und Spin-down Elektronen. Ferromagnetische Ordnung bedeutet nun, dass es einen Überschuss an Spin-up Elektronen gibt ( $N_\uparrow - N_\downarrow > 0$ ). Das impliziert eine Zunahme der kinetischen Energie  $\Delta E_{kin}$  des Gesamtsystems gemäß

$$\Delta E_{kin} = \frac{(N_\uparrow - N_\downarrow)^2}{4D_S(E_F)}, \quad (3.13)$$

wobei  $E_F$  die Fermienergie des Systems ist. Da ein System stets eine Minimierung der Gesamtenergie anstrebt, muss in einem Ferromagneten der Anstieg der kinetischen Energie durch eine Abnahme der potentiellen Energie  $\Delta E_{pot}$  kompensiert werden. Der hierfür verantwortliche Mechanismus ist die Verringerung der Coulomb-Energie bei paralleler Spinausrichtung, da der mittlere Abstand zwischen den Elektronen aufgrund des Pauli-Verbots vergrößert wird (Austauschloch). Für die Abnahme der potentiellen Energie lässt sich nach Stoner schreiben:

$$\Delta E_{pot} = -\frac{I}{4}(N_\uparrow - N_\downarrow)^2, \quad (3.14)$$

wobei  $I > 0$  das intra-atomare Austauschintegral bezeichnet. Im Unterschied zur elektronischen Zustandsdichte handelt es sich dabei in guter Näherung um eine atomare Größe. Dieser sogenannte Stoner-Parameter lässt sich als Funktion von der Ordnungszahl  $Z$  berechnen und liegt im Bereich von  $I \approx 0.5 - 1$  eV [103]. Die Änderung der Gesamtenergie des Systems ist demnach insgesamt:

$$\Delta E_{ges} = \Delta E_{kin} + \Delta E_{pot} = \frac{(N_\uparrow - N_\downarrow)^2}{4} \left( \frac{1}{D_S(E_F)} - I \right). \quad (3.15)$$

Ferromagnetische Ordnung stellt sich somit nach Stoner in Systemen ein, bei denen die Bedingung

$$ID_S(E_F) \geq 1 \quad (3.16)$$

gilt, wofür eine hohe Zustandsdichte an der Fermikante  $D_S(E_F)$  [1/eV] erforderlich ist. Dies sind in der Regel Systeme, deren Leitungselektronen stark lokalisierte Wellenfunktionen besitzen. Bei Nickel, Eisen und Kobalt liegt die Fermienergie im paramagnetischen Zustand im schmalen  $3d$ -Band. Numerische Berechnungen zeigen, dass nur diese drei Elemente das Stoner-Kriterium für Ferromagnetismus erfüllen [103]. Bei Nickel ergibt sich wegen der Aufspaltung des  $3d$ -Bandes für die Elektronenkonfiguration ungefähr  $3d_\uparrow^5 3d_\downarrow^{4.4}$ , womit das atomare magnetische Moment von Nickel in kristalliner Anordnung bei  $T = 0$  K ungefähr  $\mu_a = 0.6 \mu_B$  beträgt. Da die Zustandsdichte an der Fermikante jedoch temperaturabhängig ist, gilt selbiges auch für das atomare magnetische Moment. Bei Raumtemperatur erhält man für das atomare Moment  $\mu_a \approx 0.58 \mu_B$  [1] (Kap. 5.3.2, Tab. 5.4). Entsprechend ergeben Messungen der Sättigungsmagnetisierung von Nickel (molares Volumen:  $V_m = 6.59 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ ) einen Wert von  $M_S \approx 488 \cdot 10^3 \text{ A/m}$ .<sup>1</sup> Neben  $M_S$  sind die Austauschkonstante  $A$  und die magnetokristalline Anisotropiekonstante  $K_1$  weitere wichtige intrinsische Größen von Ferromagneten, die im Folgenden Abschnitt

<sup>1</sup>Für die Sättigungsmagnetisierung von Nickel bei Raumtemperatur existieren unterschiedliche Angaben [104, 1, 22, 102]. In [65] wurde zum Beispiel ein Wert von  $M_S = 493.4 \cdot 10^3 \text{ A/m}$  verwendet, der sich aus  $\mu_0 M_S = 0.62 \text{ T}$  [104] berechnet.

eingeführt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Größen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Symbol	Größe	Wert
$M_S$	Sättigungsmagnetisierung	$488 \cdot 10^3 \text{ A/m}$
$A$	Austauschkonstante	$3.4 \cdot 10^{-12} \text{ J/m}$
$K_1$	magnetokristalline Anisotropiekonstante	$-5 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$

**Tabelle 3.1:** Auflistung der wichtigsten intrinsischen Größen von Nickel bei Raumtemperatur [1] (Kap. 5.3.2, Tab. 5.4).

### 3.2.2 Mikromagnetisches Energiefunktional von Ferromagneten

Die magnetische Gesamtenergie eines Ferromagneten setzt sich aus mehreren Energiebeiträgen zusammen, die dessen Magnetisierung  $\vec{M}(\vec{r})$  festlegen. Dabei wird davon ausgegangen, dass der Betrag der Magnetisierung an jedem Ort vom Betrag her gleich groß ist ( $|\vec{M}(\vec{r})| = M_S$ ) und nur bezüglich der Orientierung variiert [1] (Kap. 7).

Den ersten Beitrag liefert dabei die sogenannte Austauschenergie  $E_{ex}$  [1] (Kap. 7.1.1), [101] (Kap. 4.2.7).

#### Austauschenergie

Um die Wechselwirkung lokalisierter Spins benachbarter Atome in einem kristallinen Ferromagneten zu beschreiben, hat Heisenberg folgenden Hamilton-Operator definiert:

$$H = -2J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j. \quad (3.17)$$

$J$  [J] bezeichnet hierbei die inter-atomare Austauschkonstante zwischen den zwei Spins  $\vec{S}_i$  und  $\vec{S}_j$  an den Gitterplätzen  $i$  und  $j$ , welche in einfachster Näherung über den gesamten Kristall als konstant angesehen wird. Das Vorzeichen der Austauschkonstante (parallele Spinorientierung:  $J > 0$ ) ergibt sich analog zum Stoner-Kriterium für Bandmagnete (Abschn. 3.2.1) aus der Balance zwischen der Coulomb- und der kinetischen Energie des Systems [22] (Kap. 2.1.5). Im Kontinuumbild lässt sich daraus die Austauschenergie  $E_{ex}$  ableiten, die mit der sogenannten Austauschkonstante  $A \propto J/a_0$  [J/m] parametrisiert wird:

$$E_{ex} = \int A \left( \vec{\nabla} \frac{\vec{M}}{M_S} \right)^2 dV. \quad (3.18)$$

Bei  $A > 0$  ist die Austauschenergie minimal, wenn alle atomaren magnetischen Momente parallel zueinander ausgerichtet sind. Die Richtung der resultierenden Magnetisierung  $\vec{M}$  des Ferromagneten ist in diesem Fall irrelevant. Diese Isotropie wird durch zusätzliche anisotrope Energiebeiträge  $E_a$  gebrochen [1] (Kap. 5.5).

#### Anisotropieenergie

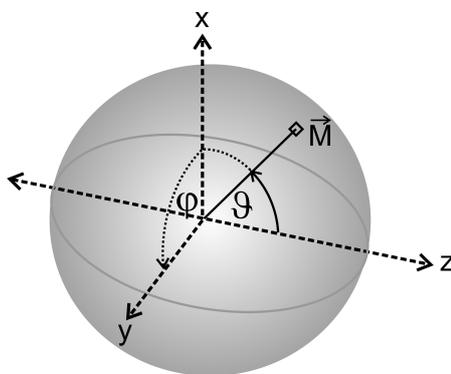
Bei Bandmagneten verursacht zum Beispiel die Spin-Bahn-Kopplung der Leitungselektronen eine magnetokristalline Anisotropie [101] (Kap. 6.7.2). In einem kubischen Kris-

tallgitter, wie dies bei Nickel vorliegt, gilt für die magnetokristalline Anisotropieenergie  $E_a$  unter Vernachlässigung höherer Terme:

$$E_a = \frac{K_1}{M_S^4} (M_x^2 M_y^2 + M_y^2 M_z^2 + M_z^2 M_x^2) V, \quad (3.19)$$

wobei  $K_1$  [J/m<sup>3</sup>] die magnetokristalline Anisotropiekonstante 1. Ordnung bezeichnet.  $M_{x,y,z}$  sind hierbei die  $x, y, z$ -Komponenten der Magnetisierung  $\vec{M} = (M_x, M_y, M_z)$  und in Kugelkoordinaten gilt (Abb. 3.5):

$$\vec{M} = M_S (\sin\vartheta \cos\varphi \vec{e}_x + \sin\vartheta \sin\varphi \vec{e}_y + \cos\vartheta \vec{e}_z). \quad (3.20)$$



**Abbildung 3.5:** Magnetisierungsvektor  $\vec{M}$  mit  $|\vec{M}| = M_S$ , der nur in der  $x$ - $z$ -Ebene dreht ( $\varphi = 0$ ).

Für das kubischflächenzentrierte Nickel ergeben Messungen, dass die energetische Vorzugsrichtung entlang der [111]-Raumdiagonalen liegt, mit der Anisotropiekonstante  $K_1 = -5 \cdot 10^3$  J/m<sup>3</sup>.

Für diese Arbeit ist zudem der Fall einer uniaxialen Anisotropie wichtig, was bedeutet, dass nur eine ausgeprägte Vorzugsachse existiert. Im Folgenden liegt diese entlang der  $z$ -Achse und für die Anisotropiekonstante  $K = K_1$  gilt  $K > 0$ . Unter der Annahme, dass der Magnetisierungsvektor nur in der  $x$ - $z$ -Ebene variieren kann ( $M_y = 0$ ,  $\varphi = 0$ ), folgt aus Gleichung 3.19 und 3.20 bei  $\vartheta \approx 0$  (Abb. 3.5):

$$E_a = KV \sin^2\vartheta. \quad (3.21)$$

Ein allgemeinerer Ausdruck für die Energie bei uniaxialer Anisotropie, der auch eine mögliche räumliche Variation von  $\vec{M}(\vec{r})$  berücksichtigt ( $\vartheta = \vartheta(\vec{r})$ ), lautet:

$$E_a = \int K \sin^2\vartheta dV. \quad (3.22)$$

Ein Ferromagnet mit uniaxialer Anisotropie wäre ohne zusätzliche Energiebeiträge homogen entlang einer der beiden Vorzugsrichtungen magnetisiert. Bei endlich ausgedehnten Ferromagneten existiert jedoch in Abwesenheit eines externen Magnetfelds ein zusätzlicher Energiebeitrag, der einer uniformen Magnetisierung entgegenwirkt, die sogenannte Entmagnetisierungsenergie  $E_d$  [1] (Kap. 2.5.1), [101] (Kap. 6.7.4).

### Entmagnetisierungsenergie

Ihren Ursprung hat die Entmagnetisierungsenergie im Entmagnetisierungsfeld  $\vec{H}_d(\vec{r})$ , welches von der magnetisierten Probe selbst erzeugt wird:

$$E_d = -\frac{1}{2} \int \mu_0 \vec{H}_d \vec{M} dV. \quad (3.23)$$

Bei einem homogen magnetisierten Ferromagneten divergiert die Magnetisierung an seiner Oberfläche, was gemäß  $\vec{\nabla} \vec{M} = -\vec{\nabla} \vec{H}$  [101] (App. B) zu einem externen Streufeld führt und im Innern des Magneten ein der Magnetisierung entgegengerichtetes Entmagnetisierungsfeld generiert. Die Entmagnetisierungsenergie des Ferromagneten wird demzufolge minimiert, wenn das Entmagnetisierungsfeld verschwindet. Dies ist der Fall, wenn die Magnetisierung keine Normalenkomponente zu einer externen (oder auch internen) Grenzfläche besitzt ( $\vec{M} \cdot \vec{e}_n = 0$ ). Daher spaltet die Magnetisierung in makroskopischen Ferromagneten in der Regel in magnetische Domänen auf (s. auch Abschn. 3.2.3). Die bisher eingeführten Größen sind bei Ferromagneten stets präsent. Die Magnetisierung eines Ferromagneten lässt sich aber zudem durch extern zugeführte Energien manipulieren. Im Folgenden wird jedoch ausschließlich der Response auf ein externes Magnetfeld betrachtet. Der zugehörige Energiebeitrag ist die nach Pieter Zeeman benannte Zeemanenergie  $E_Z$  [1] (Kap. 2.5).

### Zeemanenergie

Für die Energie, die die Wechselwirkung der Magnetisierung mit einem externen homogenen Magnetfeld beschreibt, gilt nach Zeeman:

$$E_Z = - \int \mu_0 \vec{M} \vec{H} dV. \quad (3.24)$$

Diese wird durch eine Parallelstellung beider Vektorfelder minimiert.

Unter Vernachlässigung zusätzlicher externer Beiträge (z. B. hervorgerufen durch mechanische Spannungen oder Magnetostriktion) lässt sich somit für die magnetische Gesamtenergie eines Ferromagneten mit uniaxialer Anisotropie schreiben [1] (Kap. 7.1):

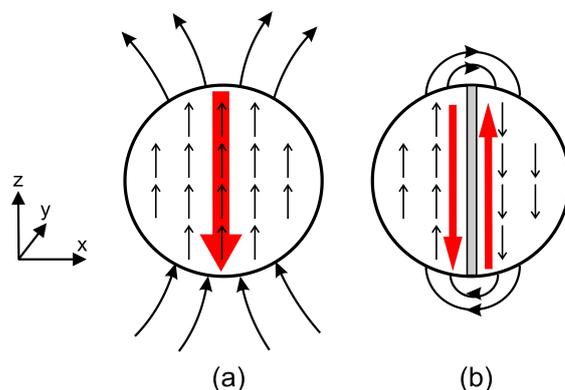
$$E_{ges} = E_{ex} + E_a + E_d + E_Z \quad (3.25)$$

$$= \int \left[ A \left( \frac{\vec{\nabla} \vec{M}}{M_S} \right)^2 + K \sin^2 \vartheta - \frac{1}{2} \mu_0 \vec{H}_D \vec{M} - \mu_0 \vec{M} \vec{H} \right] dV. \quad (3.26)$$

Wie im Folgenden kurz erörtert wird, ergibt sich die Magnetisierung einer Probe aus der Minimierung von  $E_{ges}$ .

### 3.2.3 Eindomänenpartikel

In Abbildung 3.6(a) ist schematisch ein kugelförmiger einkristalliner Ferromagnet mit uniaxialer Anisotropie gezeigt, dessen leichte Magnetisierungsrichtung entlang der  $z$ -Achse liegt. Die Austauschenergie  $E_{ex}$  und die Anisotropieenergie  $E_a$  werden minimiert, wenn alle magnetischen Momente entlang der Vorzugsrichtung ausgerichtet sind. Dadurch ist jedoch die Entmagnetisierungsenergie  $E_d$  maximal.



**Abbildung 3.6:** Zwei unterschiedliche Konfigurationen der Magnetisierung eines sphärischen Ferromagneten mit der Vorzugsrichtung entlang der  $z$ -Achse. Der rote Pfeil symbolisiert das Entmagnetisierungsfeld  $H_d$ .

(a) Eindomänenzustand, bei dem die Entmagnetisierungsenergie maximal ist, (b) Reduzierung der Entmagnetisierungsenergie durch eine Aufspaltung in zwei entgegengesetzt magnetisierte Domänen auf Kosten eines zusätzlichen Energieaufwands für den Einbau einer Domänenwand.

Bei Rotationsellipsoiden ist das Entmagnetisierungsfeld im Innern der Probe homogen [101] (App. D)

$$\vec{H}_d = -\mathbf{N}\vec{M}, \quad (3.27)$$

wobei  $\mathbf{N}$  der Tensor der richtungsabhängigen Entmagnetisierungsfaktoren ist. Wenn  $\vec{M}$  entlang einer der Hauptrotationsachsen ausgerichtet ist, kann  $\mathbf{N}$  diagonalisiert werden und es gilt:

$$N_x + N_y + N_z = 1. \quad (3.28)$$

Bei einer Kugel sind  $N_x = N_y = N_z = \frac{1}{3}$  und die Entmagnetisierungsenergie des Ferromagneten aus Abbildung 3.6(a) berechnet sich zu [22] (Kap. 3.2.2.3), [101] (Kap. 6.7.7):

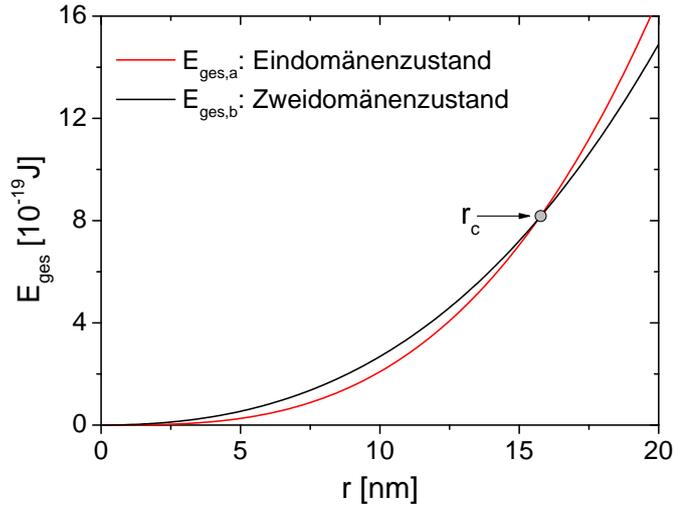
$$E_{d,a} = -\frac{1}{2}\mu_0(-N_z M_S)M_S V = \frac{1}{6}\mu_0 M_S^2 V = \frac{2}{9}\mu_0 M_S^2 \pi r^3. \quad (3.29)$$

Um diesen Beitrag zu reduzieren, kann die Magnetisierung in zwei entgegengesetzt magnetisierte Domänen aufspalten (Abb. 3.6(b)). Da sich das Volumen der homogen magnetisierten Bereiche halbiert, kann in grober Näherung angenommen werden, dass für die Entmagnetisierungsenergie der Konfiguration aus Abbildung 3.6(b) gilt:

$$E_{d,b} = \frac{1}{2}E_{d,a} = \frac{1}{9}\mu_0 M_S^2 \pi r^3. \quad (3.30)$$

Aufgrund der Austauschenergie erfolgt die Magnetisierungsumkehr zwischen den zwei Domänen jedoch nicht sprunghaft, sondern durch eine kontinuierliche Rotation der magnetischen Momente in der  $x$ - $z$ -Ebene. Dreht die Magnetisierung innerhalb der Domänenwand, wie dies in Abbildung 3.6(b) der Fall ist, um den Winkel  $\pi$ , spricht man von einer Bloch-Wand, für deren Breite

$$\delta_0 = \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (3.31)$$



**Abbildung 3.7:** Magnetische Gesamtenergie eines kugelförmigen Nickel-Partikels in den beiden Magnetisierungskonfigurationen aus Abbildung 3.6(a) und (b) als Funktion des Radius.

gilt. Die Exzessenergie pro Einheitsfläche  $\sigma_B$ , die für den Einbau der Bloch-Wand benötigt wird, ergibt sich aus der Minimierung der beiden relevanten Energiebeiträge  $E_{ex} + E_a$  [22] (Kap. 3.2.2.2):

$$\sigma_B = 4\sqrt{AK}. \quad (3.32)$$

Für die magnetische Gesamtenergie des kugelförmigen Ferromagneten in den beiden Magnetisierungskonfigurationen aus Abbildung 3.6(a) und (b) gilt:

$$E_{ges,a} = E_{d,a} = \frac{2}{9}\mu_0 M_S^2 \pi r^3 \quad (3.33)$$

$$E_{ges,b} = E_{d,b} + \sigma_B \pi r^2 = \frac{1}{9}\mu_0 M_S^2 \pi r^3 + 4\sqrt{AK} \pi r^2. \quad (3.34)$$

In Abbildung 3.7 sind die Verläufe von  $E_{ges,a}$  und  $E_{ges,b}$  als Funktion des Radius  $r$  gezeigt. Unterhalb des kritischen Radius  $r_{c,Kugel}$  ist der Eindomänenzustand favorisiert. Dieser berechnet sich unter Verwendung der beiden Gleichungen 3.33 und 3.34 mit  $E_{ges,a} \stackrel{!}{=} E_{ges,b}$  zu

$$r_{c,Kugel} = 36 \frac{\sqrt{AK}}{\mu_0 M_S^2} \quad (3.35)$$

und man erhält für eine Nickelpartikel  $r_{c,Kugel} = 15.7$  nm.

Für Zylinder lässt sich eine solche einfache Abschätzung nicht vornehmen und es werden mikromagnetische Simulationen benötigt. Nach Ross et al. [32] beträgt der kritische Durchmesser für einkristalline Zylinder, die entlang der Zylinderachse magnetisiert sind bereits ab Aspektverhältnissen  $n > 1$ :

$$d_{c,Zylinder} \approx 3.5 \sqrt{\frac{4\pi A}{\mu_0 M_S^2}}. \quad (3.36)$$

Für Nickel berechnet sich der kritische Durchmesser unter Verwendung der Werte aus Tabelle 3.1 zu  $d_{c,Zylinder} \approx 42$  nm. Dabei fällt auf, dass Gleichung 3.36 im Gegensatz zu Gleichung

chung 3.35 nicht von der Anisotropiekonstante abhängt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Ross et al. für ihre Berechnungen ausschließlich magnetostatische Wechselwirkungen und die Austauschenergie berücksichtigt haben. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist diese Annahme für uniaxiale Nickel-Partikel bei genügend hohen Aspektverhältnissen gerechtfertigt. Grund hierfür ist, dass die sogenannte Formanisotropie  $E_s$  dominant ist gegenüber der magnetokristallinen Anisotropie. Ihren Ursprung hat die Formanisotropieenergie in der Anisotropie des Entmagnetisierungsfeldes [22] (Kap. 3.2.3.4).

### 3.2.4 Formanisotropie

Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt wurde, ist nur bei Rotationsellipsoiden das Entmagnetisierungsfeld im Innern der Probe homogen und es gilt allgemein:

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2) V. \quad (3.37)$$

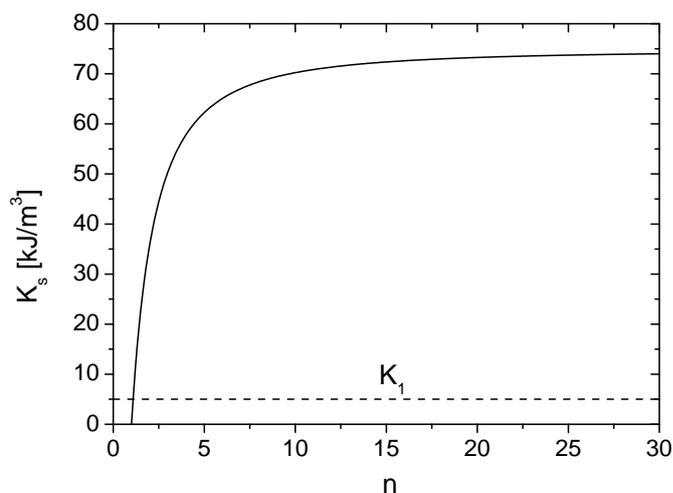
Bei einem prolaten Rotationsellipsoiden mit der Hauptrotationsachse in  $z$ -Richtung ( $N_x = N_y = N_\perp > N_z = N_\parallel$ ) folgt aus Gleichung 3.37 unter Verwendung von Gleichung 3.28 und Gleichung 3.20:

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 M_S^2 V (N_\perp \sin^2 \vartheta + N_\parallel \cos^2 \vartheta) \quad (3.38)$$

$$= \frac{1}{4} \mu_0 M_S^2 V (1 - 3N_\parallel) \sin^2 \vartheta + \frac{1}{2} \mu_0 M_S^2 V N_\parallel. \quad (3.39)$$

Der zweite und  $\vartheta$ -unabhängige Term berücksichtigt eine physikalisch irrelevante Verschiebung des Energienullpunkts und wird im Folgenden vernachlässigt. Die Formanisotropieenergie  $E_s$  eines Rotationsellipsoiden ist daher:

$$E_s = \frac{1}{4} \mu_0 M_S^2 V (1 - 3N_\parallel) \sin^2 \vartheta = K_s V \sin^2 \vartheta. \quad (3.40)$$

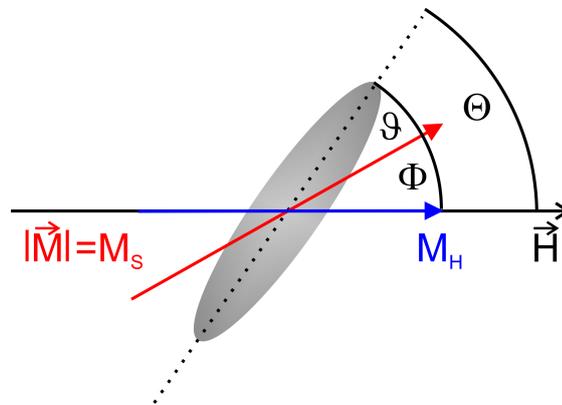


**Abbildung 3.8:** Formanisotropiekonstante  $K_s$  eines prolaten Rotationsellipsoiden in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis  $n$ .

Dabei wurde eine Formanisotropiekonstante  $K_s$  definiert, die in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis des Ellipsoids unter Verwendung von [8] bestimmt werden kann (Abb. 3.8). Ein Vergleich mit der magnetokristallinen Anisotropiekonstante  $K_1$  (Tab. 3.1) zeigt, dass für prolate Rotationsellipsoide aus Nickel bereits ab einem Aspektverhältnis von  $n > 1.1$  die Formanisotropie gegenüber der magnetokristallinen Anisotropie dominiert.

Um nun den Einfluss eines homogenen Magnetfeldes auf die Magnetisierung eines homogen magnetisierten Rotationsellipsoids zu bestimmen, haben E. C. Stoner und E. P. Wohlfarth ein einfaches Vektormodell entwickelt, welches im Folgenden präsentiert wird [24].

### 3.2.5 Stoner-Wohlfarth-Modell



**Abbildung 3.9:** Schematische Darstellung eines SW-Partikels und Einführung der im Rahmen des SW-Modells verwendeten Winkeldefinitionen.

Im Rahmen des Stoner-Wohlfarth-Modells (SW-Modell) wird das Magnetisierungsverhalten eines homogen magnetisierten prolaten Rotationsellipsoids in einem homogenen Magnetfeld behandelt (Abb. 3.9). Für die Bestimmung der Magnetisierungskurve  $M_H(H)$  (s. hierfür auch Abschn. 4.2) eines solchen Stoner-Wohlfarth-Partikels (SW-Partikel) werden zwei entscheidende Annahmen gemacht:

1. Bei der Aufstellung des mikromagnetischen Energiefunktional  $E_{ges}$  werden nur die Formanisotropieenergie  $E_s$  (Glg. 3.40) und die Zeeman-Energie  $E_Z$  (Glg. 3.24) berücksichtigt.
2. Die atomaren magnetischen Momente sind stets parallel zueinander ausgerichtet, was bedeutet, dass alle den gleichen Winkel  $\Phi$  mit dem Magnetfeld  $\vec{H}$  einschließen.

Demnach können für einen SW-Partikel alle Einzelmomente nach Normierung auf das Partikelvolumen zu einem Magnetisierungsvektor  $\vec{M}$  mit  $|\vec{M}| = M_S$  zusammengefasst werden, dessen Orientierung im externen Feld aus der Konkurrenz zwischen der Zeeman- und der Anisotropieenergie determiniert ist.

Um die Magnetisierungskurve eines SW-Partikels zu bestimmen, ist somit die Funktion  $M_H(H)/M_S = \cos\Phi(H)$  gesucht. Diese ergibt sich aus seiner magnetischen Gesamtenergie, für die, unter Verwendung der in Abbildung 3.9 eingeführten Winkel  $\Theta$  und  $\Phi$ ,

gilt:

$$\begin{aligned} E_{ges} = E_s + E_Z &= (K_s \sin^2 \vartheta - \mu_0 H M_S \cos \Phi) V \\ &= (K_s \sin^2(\Theta - \Phi) - \mu_0 H M_S \cos \Phi) V. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Durch Einführung normierter Größen

$$\epsilon = \frac{E_{ges}}{2K_s V} \text{ und } h = \frac{H}{H_K}, \text{ mit : } H_K = \frac{2K_s}{\mu_0 M_S} \quad (3.42)$$

gilt für die reduzierte Energiedichte  $\epsilon$  eines SW-Partikels:

$$\epsilon = \frac{1}{2} \sin^2(\Theta - \Phi) - h \cos \Phi. \quad (3.43)$$

Im homogenen Feld  $\vec{H}$  richtet sich der Magnetisierungsvektor  $\vec{M}$  so aus, dass die Gesamtenergie minimal ist. Somit kann mittels einer Minimierung von  $\epsilon$

$$1. \quad \frac{d\epsilon}{d\Phi} = -\cos(\Theta - \Phi) \sin(\Theta - \Phi) + h \sin \Phi \stackrel{!}{=} 0 \quad (3.44)$$

$$2. \quad \frac{d^2\epsilon}{d\Phi^2} = -\sin^2(\Theta - \Phi) + \cos^2(\Theta - \Phi) + h \sin \Phi \stackrel{!}{>} 0 \quad (3.45)$$

bei einer fest vorgegebenen Partikelorientierung  $\Theta = \textit{konstant}$  die Gleichgewichtsorientierung des Magnetisierungsvektors  $\cos \Phi(h)$  bestimmt werden.

Wie im Folgenden gezeigt wird, können für die beiden Extremfälle  $\Theta = 0^\circ$  und  $90^\circ$  die Magnetisierungskurven analytisch berechnet werden. Für beliebige Orientierung  $0^\circ < \Theta < 90^\circ$  muss die Bestimmung der Funktion  $\cos \Phi(h)$  jedoch numerisch erfolgen.

### $\Theta = 90^\circ$ : Hauptrotationsachse des SW-Partikels senkrecht zum externen Feld

Die Extrema der reduzierten Energiedichte  $\epsilon$  berechnen sich mit Gleichung 3.44 zu  $\Phi = 0$ ,  $\Phi = \pi$  und  $\cos \Phi = h$ . Damit erhält man für die Lösungen der Ungleichung 3.45:

$$(i) \quad \Phi_1 = 0 \Rightarrow h > 1 \quad (\text{lokales Minimum}) \quad (3.46)$$

$$(ii) \quad \Phi_2 = \pi \Rightarrow h < -1 \quad (\text{lokales Minimum}) \quad (3.47)$$

$$(iii) \quad \cos \Phi = h \Rightarrow |h| < 1 \quad (\text{lokales Minimum}). \quad (3.48)$$

Daraus ergibt sich der in Abbildung 3.10 gezeigte Verlauf von  $\cos \Phi$  als Funktion von  $h$ .

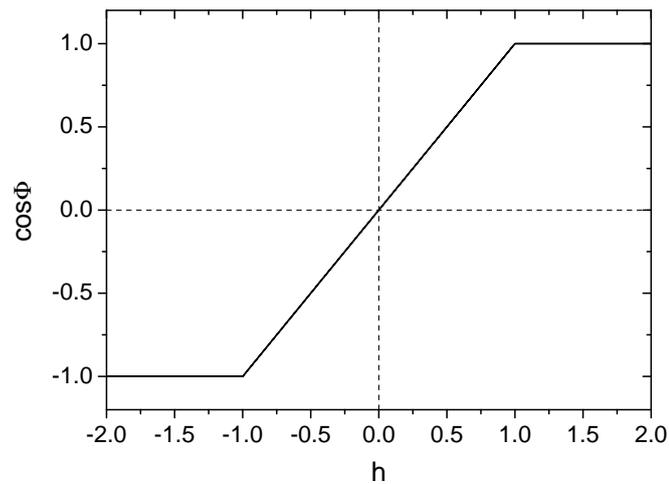
### $\Theta = 0^\circ$ : Hauptrotationsachse des SW-Partikels parallel zum externen Feld

In diesem Fall erhält man für die Energieminima mit Gleichung 3.44  $\Phi = 0$ ,  $\Phi = \pi$  und  $\cos \Phi = -h$ . Beim Einsetzen in die Ungleichung 3.45 zeigt sich jedoch, dass bei  $\Theta = 0^\circ$  nur die beiden Lösungen  $\Phi = 0$  und  $\Phi = \pi$  lokale Minima darstellen:

$$(i) \quad \Phi_1 = 0 \Rightarrow h > -1 \quad (\text{lokales Minimum}) \quad (3.49)$$

$$(ii) \quad \Phi_2 = \pi \Rightarrow h < 1 \quad (\text{lokales Minimum}) \quad (3.50)$$

$$(iii) \quad \cos \Phi = -h \Rightarrow |h| > 1 \quad (\text{lokales Maximum}). \quad (3.51)$$

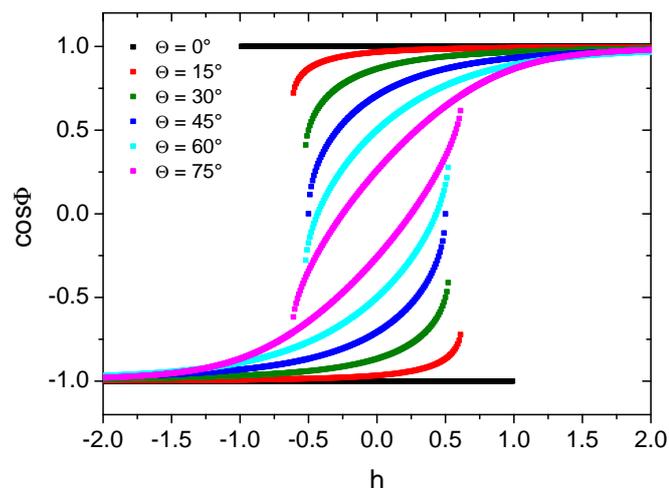


**Abbildung 3.10:** Magnetisierungskurve eines SW-Partikels für  $\Theta = 90^\circ$ .

Die Magnetisierungskurve für  $\Theta = 0^\circ$  besteht demnach aus zwei Magnetisierungsästen (Abb. 3.11), die jeweils im Bereich  $h = \infty \rightarrow -1$  (oberer Ast) beziehungsweise  $h = -\infty \rightarrow 1$  (unterer Ast) definiert sind.

Werden nun die Magnetisierungskurven für beliebige Orientierungen  $0^\circ < \Theta < 90^\circ$  numerisch berechnet, erhält man ebenfalls je zwei Magnetisierungsäste, die von  $h = \infty$  (oberer Ast) beziehungsweise  $h = -\infty$  (unterer Ast) bis zu einem kritischen Feld stetig verlaufen (Abb. 3.11). Die Änderung der Magnetisierung innerhalb eines Astes erfolgt durch eine reversible Rotation des Magnetisierungsvektors. Wird das kritische Feld jedoch überschritten, springt die Magnetisierung irreversibel vom einen auf den anderen Ast.

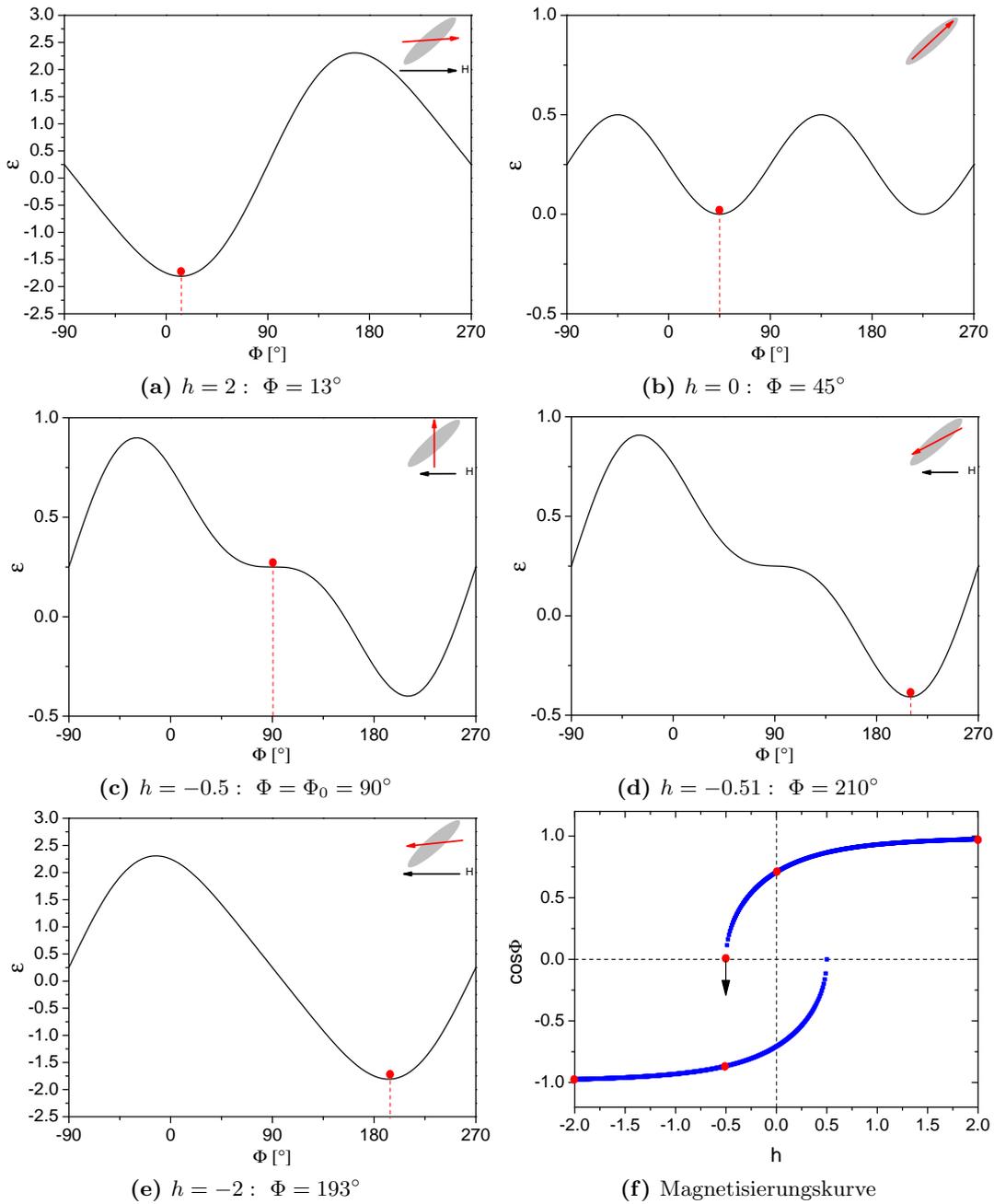
Im Folgenden wird dieses kritische Feld als Nukleationsfeld  $h_N$  bezeichnet, welches analytisch als Funktion der Orientierung  $\Theta$  berechnet werden kann. Zudem wird der Zusammenhang zwischen dem Nukleationsfeld eines SW-Partikels und seiner Koerzitivität diskutiert.



**Abbildung 3.11:** Magnetisierungskurven eines SW-Partikels in Abhängigkeit von seiner Orientierung  $\Theta$ .

**Winkelabhängigkeit des Nukleationsfeldes und der Koerzitivität eines SW-Partikels**

Um die Bedeutung des Nukleationsfeldes  $h_N$  besser zu erklären, ist in Abbildung 3.12 exemplarisch die reduzierte Energiedichte  $\epsilon(\Phi)$  eines SW-Partikels mit der Orientierung  $\Theta = 45^\circ$  für  $h = 2, 0, -0.5, -0.51$  und  $-2$  sowie die dazugehörige Magnetisierungskurve gezeigt.



**Abbildung 3.12:** Verlauf der reduzierten Energiedichte  $\epsilon(\Phi)$  eines SW-Partikels mit der Orientierung  $\Theta = 45^\circ$  für verschiedene Feldstärken  $h$  (a-e). In (f) ist die entsprechende Magnetisierungskurve  $\cos\Phi(h)$  gezeigt.

Bei  $h = 2$  befindet sich das lokale Minimum von  $\epsilon(\Phi)$  bei  $\Phi = 13^\circ$ . Der Magnetisierungsvektor ist demnach nahezu vollständig in Feldrichtung ausgerichtet. Wird das Magnetfeld abgeschaltet ( $h = 0$ ), richtet sich der Magnetisierungsvektor entlang der Anisotropieachse aus und es gilt  $\Phi = \Theta = 45^\circ$ . Durch eine Reduzierung des Magnetfelds bis  $h > -0.5$  wird das lokale Minimum auf der  $\Phi$ -Achse *verschoben*. Dabei handelt es sich, wie bereits erwähnt, um eine reversible Rotation der Magnetisierung. Wird jedoch das kritische Feld bei  $h_N = -0.5$  erreicht, wird aus dem lokalen Minimum ein Sattelpunkt, der mit einem kritischen Winkel  $\Phi_0$  korreliert ist. Aufgrund dieser energetischen Instabilität kommt es bei einer Überschreitung von  $h_N$  ( $h = -0.5 \rightarrow -0.51$ ) zu einer irreversiblen Ummagnetisierung. Dabei springt die Magnetisierung vom oberen auf den unteren Ast der Magnetisierungskurve. Bei einer weiteren Erhöhung des Magnetfelds dreht der Magnetisierungsvektor wieder reversibel in Feldrichtung. Die Bestimmung des Nukleationsfelds in Abhängigkeit von der Partikelorientierung  $\Theta$  ist demzufolge äquivalent zur Bestimmung eines Sattelpunkts der  $\epsilon(\Phi)$ -Kurve:

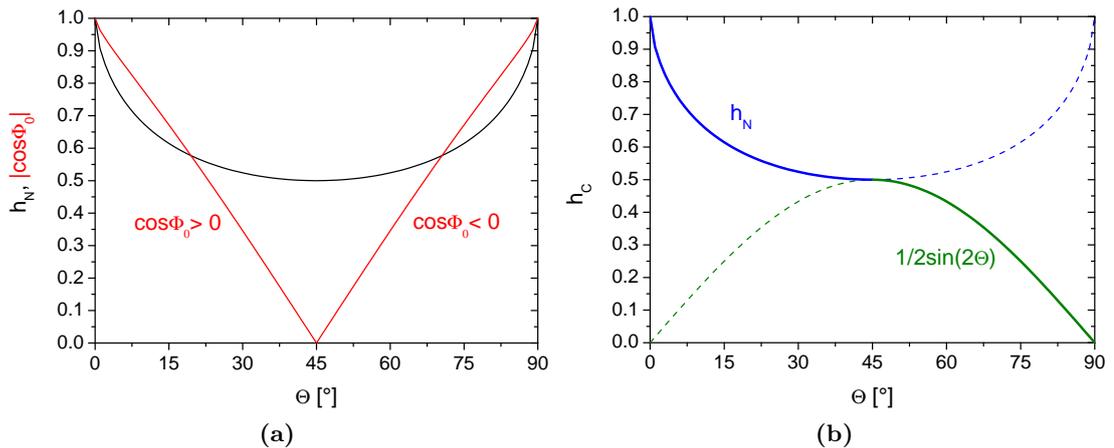
$$1. \quad \frac{d\epsilon}{d\Phi_0} = -\cos(\Theta - \Phi_0)\sin(\Theta - \Phi_0) + h_N \sin\Phi_0 = 0 \quad (3.52)$$

$$2. \quad \frac{d^2\epsilon}{d\Phi_0^2} = -\sin^2(\Theta - \Phi_0) + \cos^2(\Theta - \Phi_0) + h_N \sin\Phi_0 = 0. \quad (3.53)$$

Aus diesen beiden Gleichungen lassen sich die folgenden Zusammenhänge zwischen dem Nukleationsfeld  $h_N$ , der Orientierung  $\Theta$  und der reduzierten Magnetisierung  $\cos\Phi_0$  zum Zeitpunkt des irreversiblen Sprungs der Magnetisierung bestimmen [58]:

$$h_N = \pm \frac{\sqrt{1 - \tan^{2/3}\Theta + \tan^{4/3}\Theta}}{1 + \tan^{2/3}\Theta} \quad (3.54)$$

$$|\cos\Phi_0| = \sqrt{\frac{4h_N^2 - 1}{3h_N^2}}. \quad (3.55)$$



**Abbildung 3.13:** (a) Verlauf des Nukleationsfeldes  $h_N$  und des Betrags der Magnetisierung zum Zeitpunkt der irreversiblen Ummagnetisierung  $|\cos\Phi_0|$  eines SW-Partikels als Funktion der Partikelorientierung  $\Theta$ . (b) Die reduzierte Koerzitivität eines SW-Partikels in Abhängigkeit von seiner Orientierung. Der Verlauf (durchgezogene Linie) ergibt sich für  $\Theta \leq 45^\circ$  aus Gleichung 3.54 und für  $\Theta \geq 45^\circ$  aus Gleichung 3.56.

In Abbildung 3.13(a) ist der Verlauf des Nukleationsfeldes  $h_N$  als Funktion der Partikelorientierung  $\Theta$  aufgetragen.

Eine wichtige extensive Messgröße von ferromagnetischen Nanopartikeln ist die Koerzitivität  $h_C = H_C/H_K$  (s. hierfür auch Abb. 4.4, Abschn. 4.2). Diese ist definiert als das Magnetfeld, bei dem die Magnetisierung  $M_H(h_C) = 0$  beträgt. Für  $\Theta = 0^\circ \rightarrow 45^\circ$  ist die normierte Magnetisierung unmittelbar vor der Magnetisierungsumkehr  $\cos\Phi_0 > 0$ , nach dem Sprung jedoch  $\cos\Phi < 0$  (Abb. 3.13). Demzufolge entspricht das Nukleationsfeld der Koerzitivfeldstärke. Für  $\Theta > 45^\circ$  hingegen erfolgt die Magnetisierungsumkehr erst nach dem Nulldurchgang ( $\cos\Phi_0 < 0$ ). In diesem Fall kann  $h_C$  als der Punkt der Magnetisierungskurve definiert werden, bei dem der Magnetisierungsvektor senkrecht zur Feldrichtung steht ( $\Phi_0 = 90^\circ$ , s. auch Abb. 3.12(c)). Unter Verwendung von Gleichung 3.52 mit  $h_N = -h_C$  und  $\Phi_0 = 90^\circ$  gilt somit [105]:

$$h_C = \frac{1}{2}\sin(2\Theta), \text{ für: } \Theta \geq 45^\circ. \quad (3.56)$$

In Abbildung 3.13 ist der Verlauf der reduzierten Koerzitivität  $h_C$  eines SW-Partikels in Abhängigkeit von  $\Theta$  gezeigt, welcher sich aus den Gleichungen 3.54 für  $\Theta \leq 45^\circ$  und 3.56 für  $\Theta \geq 45^\circ$  zusammensetzt.

### Absolutwerte der Koerzitivität eines SW-Partikels

Neben dem qualitativ erwarteten richtungsabhängigen Verlauf der Koerzitivität macht das SW-Modell zudem Aussagen über die entsprechenden Absolutwerte. Nach Gleichung 3.42 gilt:

$$\mu_0 H_C = h_C \mu_0 H_K = h_C \frac{2K_s}{M_S}. \quad (3.57)$$

Demzufolge ist die Koerzitivität ausschließlich abhängig von der Orientierung und der Formanisotropiekonstante  $K_s$  des SW-Partikels. Für einen Nickel-Partikel mit  $\Theta = 0^\circ$  ergibt sich der in Abbildung 3.14 gezeigte Verlauf der Koerzitivität  $\mu_0 H_C$  als Funktion von seinem Aspektverhältnis  $n$ . Für den Grenzfall eines unendlich langen Zylinders ( $n = \infty$ ) gilt dabei:

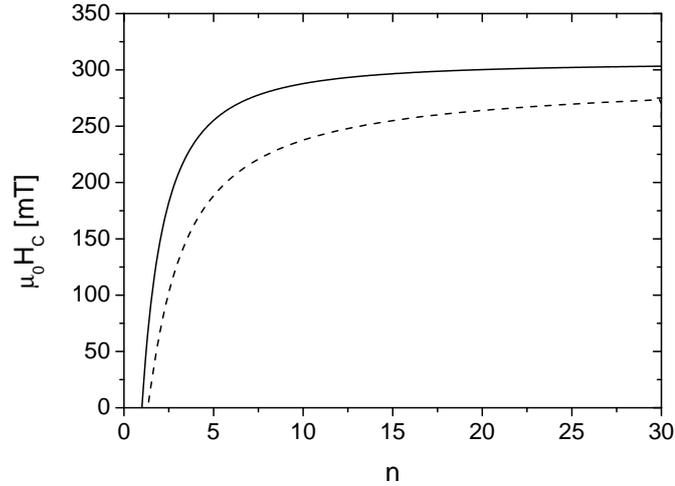
$$\mu_0 H_C = \mu_0 H_K = \frac{2 \frac{1}{4} \mu_0 M_S^2}{M_S} = \frac{1}{2} \mu_0 M_S = 307 \text{ mT}. \quad (3.58)$$

Bei der Herleitung von Gleichung 3.57 entspricht die Koerzitivfeldstärke dem mathematischen Umstand, dass die Energiebarriere zwischen zwei lokalen Minima verschwindet. Allerdings wurden in dieser Arbeit ausschließlich Raumtemperatur-Magnetisierungskurven aufgenommen, weshalb thermische Anregungen berücksichtigt werden müssen. Thermische Anregung bedeutet dabei, dass eine endliche Energiebarriere  $\Delta E$  zwischen zwei lokalen Minima durch thermische Energie  $k_B T$  überwunden werden kann und die Um-magnetisierung daher bereits bei etwas geringeren Feldern möglich ist [41].

Für  $\Theta = 0^\circ$  erhält man für die reduzierte Energiedichte im lokalen Minimum und im lokalen Maximum, unter Verwendung der Gleichungen 3.43, 3.50 und 3.51:

$$\epsilon_{min} = h \quad (3.59)$$

$$\epsilon_{max} = \frac{1}{2} (1 + h^2). \quad (3.60)$$



**Abbildung 3.14:** Koerzitivfeldstärke eines SW-Partikels aus Nickel mit  $\Theta = 0^\circ$  in Abhängigkeit von seinem Aspektverhältnis  $n$  nach Gleichung 3.57 (durchgezogene Linie) und unter Berücksichtigung von thermischer Anregung bei  $T = 293$  K (gestrichelte Linie). Bei der Verwendung von Gleichung 3.63 wurde angenommen, dass  $\tau = 10$  s beträgt und dass es sich bei dem Partikel um einen Zylinder handelt, der den Durchmesser  $d = 18$  nm und die Länge  $l = nd$  hat.

Damit berechnet sich die Energiebarriere, die für den Sprung vom unteren Ast der Magnetisierungskurve auf den oberen Ast überwunden werden muss, zu:

$$\Delta E = 2K_s V \Delta\epsilon = 2K_s V (\epsilon_{max} - \epsilon_{min}) = K_s V \left(1 - \frac{H}{H_K}\right)^2. \quad (3.61)$$

Für die Relaxationszeit  $\tau$ , die für den Sprung über die Barriere benötigt wird, gilt:

$$\frac{1}{\tau} = f_0 \exp(-\Delta E/k_B T). \quad (3.62)$$

$f_0$  ist hierbei die sogenannte *attempt frequency*, die als die Präzessionsfrequenz der atomaren Momente interpretiert werden kann [106]. In erster Näherung ist diese feldunabhängig und in der Größenordnung von  $10^9$  Hz [107].

Mithilfe der Gleichungen 3.61 und 3.62 erhält man demnach für die Koerzitivität eines SW-Partikels unter Berücksichtigung thermischer Fluktuationen [26]:

$$\mu_0 H_C = \mu_0 H_K \left(1 - \left(\frac{k_B T}{K_s V} \ln(f_0 \tau)\right)^{1/2}\right). \quad (3.63)$$

Verwendet man für  $\tau = 10$  s, ergibt sich für einen Zylinder mit dem Durchmesser  $d = 18$  nm und der Länge  $l = nd$  bei Raumtemperatur die in Abbildung 3.14 gezeigte Reduktion der Koerzitivität<sup>1</sup>.

Alternativ zu dem gerade vorgestellten Ansatz kann man die Abnahme der Koerzitivität auch als Funktion der Rate, mit der das Magnetfeld verfahren wird ( $\eta = dH/dt \sim 1/\tau$ ),

<sup>1</sup>10 s ist typischerweise das Zeitintervall zwischen zwei Messpunkten bei den Magnetisierungsmessungen. Allerdings ist aufgrund der Dominanz von  $f_0$  der Wert nahezu unerheblich.

herleiten [26, 108, 109]:

$$\mu_0 H_C(\eta) = \mu_0 H_C(\eta_0) + \frac{k_B T}{M_S V^*} \ln \left( \frac{\eta}{\eta_0} \right). \quad (3.64)$$

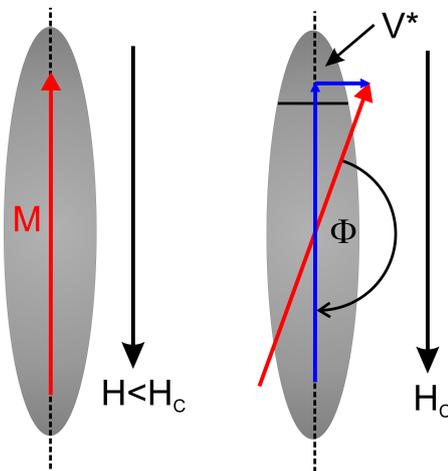
Nach Gleichung 3.64 ist die ermittelte Koerzitivität somit abhängig von  $\tau$ , ein Umstand, der in der Fachliteratur als *magnetic viscosity* bekannt ist [26, 107, 110, 111, 108]. Der Vorfaktor  $S_v = -k_B T / (\partial \Delta E / \partial H) = k_B T / (M_S V^*)$  wird in der Literatur häufig als Viskositäts-Koeffizient bezeichnet [22, 112, 113] und beruht auf einer Arbeit von E. P. Wohlfarth [114]<sup>1</sup>.  $V^*$  ist hierbei das sogenannte Aktivierungsvolumen, welches im Fall einer kohärenten Rotation und unter Verwendung von Gleichung 3.61 die Form [26]

$$V^* = - \frac{1}{\mu_0 M_S} \frac{\partial \Delta E(H)}{\partial H} \Big|_{H_C(T,V)} = V \left( 1 - \frac{H_C}{H_K} \right) \quad (3.65)$$

hat. Dabei handelt es sich nicht um ein physikalisches Volumen. Nach P. Gaunt ist es ein Äquivalenzvolumen und entspricht dem Teil eines SW-Partikels, das bei  $H_C$  senkrecht zur Anisotropieachse magnetisiert sein müsste, um bei  $\mu_0 H_C$  dieselbe Magnetisierungsänderung zu verursachen, wie bei der homogenen Drehung des Magnetisierungsvektor  $\vec{M}$  aus dem Energieminimum ins Energiemaximum [112] (Abb. 3.15). Nach Gleichung 3.51 gilt für die Position des Energiemaximums  $\cos \Phi = -H_C / H_K$ , womit sich schreiben lässt:

$$M_S V^* = M_S V - M_S V \cos(\pi - \Phi) = M_S V (1 + \cos \Phi) = M_S V \left( 1 - \frac{H_C}{H_K} \right). \quad (3.66)$$

Dieser Ausdruck ist äquivalent zu Gleichung 3.65.



**Abbildung 3.15:** Ummagnetisierung eines SW-Partikels bei  $H_C$ . Auf der rechten Seite ist das Volumenelement  $V^*$  eingezeichnet, welches hypothetisch senkrecht zur Vorzugsachse magnetisiert sein müsste, damit die Magnetisierungsänderung entlang der Anisotropieachse der Änderung bei einer homogenen Drehung des Magnetisierungsvektor  $\vec{M}$  aus dem Energieminimum ins Energiemaximum entspricht.

Die Koerzitivität  $H_C$  in Gleichung 3.65 beziehungsweise 3.66 lässt sich mit Hilfe von

<sup>1</sup>Wohlfarth selber hat den Koeffizienten  $S_v$  als  $H_f$  bezeichnet.

Gleichung 3.61 und dem Stabilitätskriterium für Superparamagnetismus  $\Delta E(H_C) \stackrel{!}{=} 25k_B T$  berechnen [26]:

$$H_C = H_K \left( 1 - \sqrt{\frac{25k_B T}{K_s V}} \right). \quad (3.67)$$

Setzt man dieses Ergebnis in Gleichung 3.65 ein, erhält man für das Aktivierungsvolumen im Fall einer kohärenten Rotation:

$$V^* = \sqrt{V} \sqrt{\frac{25k_B T}{K_s}}. \quad (3.68)$$

In der Praxis kann das Aktivierungsvolumen  $V^*$  durch eine lineare Anpassung der ratenabhängigen Koerzitivität als Funktion von  $\ln \eta$  ermittelt (Glg. 3.64) und mit Gleichung 3.68 verglichen werden. Im Fall einer kohärenten Rotation der magnetischen Momente sollten beide Werte übereinstimmen.

Die bisher gemachten Überlegungen beziehen sich jedoch ausschließlich auf das Magnetisierungsverhalten eines individuellen SW-Partikels. Da im späteren Verlauf aber die magnetischen Eigenschaften isotroper und uniaxialer Ferrogele untersucht werden, welche in etwa  $10^{12}$  Nickelnanostäbe enthalten, werden im Folgenden Abschnitt die Ensemble-Eigenschaften von SW-Partikeln diskutiert.

### 3.2.6 Ensembles von Stoner-Wohlfarth-Partikeln

Zunächst wird in diesem Abschnitt die Magnetisierungskurve eines isotropen Ensembles von nicht miteinander wechselwirkenden uniformen SW-Partikeln berechnet. Hierbei sind insbesondere die beiden extrinsischen Größen Koerzitivität  $h_C$  und Remanenz  $m_r/m_S$  von Bedeutung. Anschließend werden Störeinflüsse auf die Magnetisierungskurven uniaxialer Ensembles analysiert. In realen Proben ist davon auszugehen, dass eine statistische Variation der Partikelabmessungen (Länge  $l$ , Durchmesser  $d$ ) vorherrscht. Im Rahmen des SW-Modells kann eine solche Verteilung berücksichtigt werden, indem eine Variation der Formanisotropiekonstante angenommen wird, da diese vom Aspektverhältnis  $n = l/d$  des SW-Partikels abhängt. Zudem wird gezeigt, welchen Einfluss eine leichte Variation der Partikelorientierung auf die Magnetisierungskurve eines uniaxialen Ensembles hat. Mithilfe dieser simulierten Magnetisierungskurven wird dargelegt, wie man die mittlere Formanisotropiekonstante der Partikel sowie die Verteilung ihrer Nukleationsfelder ermitteln kann. Zum Schluss wird noch kurz ein Verfahren zur qualitativen Analyse intra- und interpartikulärer Wechselwirkung in ferromagnetischen Partikelensembles vorgestellt, der sogenannte Henkel-Plot.

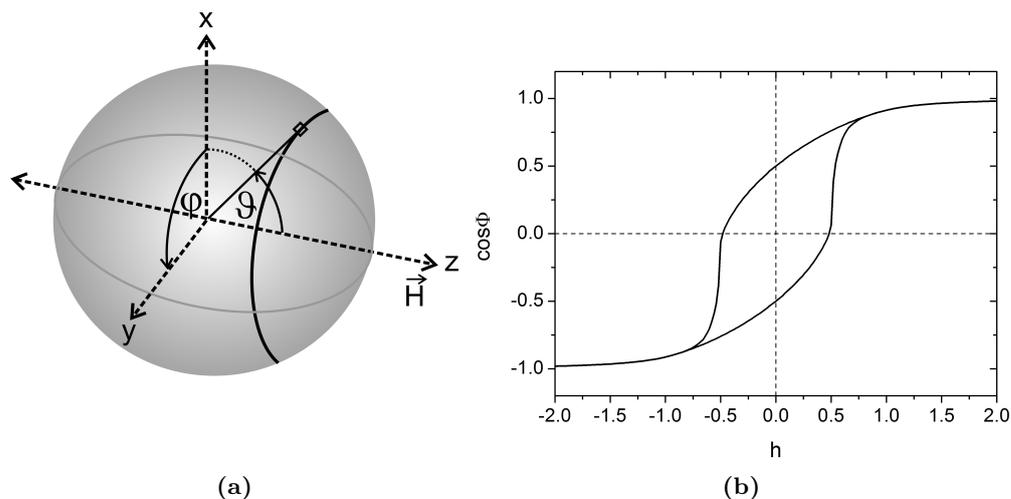
#### Isotropes Ensemble uniformer SW-Partikel

In einem isotropen Ensemble mit einer genügend großen Anzahl an Partikeln kann man davon ausgehen, dass alle möglichen Partikelorientierungen gleich oft besetzt sind. Die möglichen Zustände – sprich, die Orientierungen der Hauptrotationsachse – sind über den Azimutwinkel  $\varphi$  und den Polarwinkel  $\vartheta$  definiert (Abb. 3.16(a)), wobei  $\vartheta$  die Orientierung zur Richtung des Magnetfelds festlegt und daher dem Winkel  $\Theta$  in Abbildung 3.9 entspricht. Im SW-Modell lassen sich für verschiedene Werte von  $\Theta$  die Magnetisierungskurven bestimmen. Um zudem die Variation des Winkels  $\varphi$  in einem isotropen Ensemble zu berücksichtigen, genügt es aus Symmetriegründen bei der Superposition aller

$\Theta$ -abhängigen Magnetisierungskurven mit der jeweiligen winkelabhängigen Gewichtung  $\sin\Theta$  zu multiplizieren. Dadurch erhält man für die normierte Magnetisierungskurve eines isotropen Ensembles von SW-Partikeln folgenden Ausdruck [24]:

$$\frac{m(h)}{m_S} = \cos_{iso}\Phi(h) = \frac{\int_0^\pi \cos\Theta \Phi(h) \sin\Theta d\Theta}{\int_0^\pi \sin\Theta d\Theta}. \quad (3.69)$$

In Abbildung 3.16(b) ist die entsprechende Magnetisierungskurve gezeigt. Die reduzierte Remanenz beträgt dabei  $m_r/m_S = 0.5$  und die reduzierte Koerzitivität  $h_C = 0.48$ .



**Abbildung 3.16:** (a) Die Zustände (Ausrichtung der leichten Achse der SW-Partikel) auf einem zur  $z$ -Achse konzentrischen Kreis haben alle dieselbe Orientierung  $\Theta = \vartheta$  relativ zur Feldrichtung. Bei einer homogenen Zustandsdichte skaliert die Häufigkeit der Orientierungen zwischen  $\Theta$  und  $\Theta + d\Theta$  demzufolge mit  $\sin\Theta d\Theta$ . (b) Magnetisierungskurve eines isotropen Ensembles von SW-Partikeln.

### **Einfluss einer statistischen Verteilung der Formanisotropiekonstante und Orientierung auf die Magnetisierungskurven eines uniaxialen Ensembles**

In der Praxis ist es kaum möglich, monodisperse Nanopartikel zu synthetisieren. Eine statistische Verteilung der charakteristischen Größen, wie Länge und/oder Durchmesser, lässt sich nicht vermeiden. Eine Variation des Aspektverhältnisses  $n$  der SW-Partikel innerhalb eines Ensembles bedingt jedoch nach Gleichung 3.40 unweigerlich eine Verteilung der Formanisotropiekonstante. Im Folgenden wird angenommen, dass die Variation von  $K_s$  einer Gauß'schen Normalverteilung gehorcht. Um dies zu berücksichtigen, wird in der reduzierten Darstellung für den Vorfaktor  $1/2$  in Gleichung 3.43 die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.70)$$

mit dem Erwartungswert  $\mu = 1/2$  und der Varianz  $\sigma = 0.15$  eingesetzt. Daraus ergeben sich die in Abbildung 3.17(a) und (b) gezeigten Magnetisierungskurven für  $\Theta = 0^\circ$  und  $90^\circ$ . Ein Vergleich mit den Kurven ohne Varianz zeigt, dass bei  $\Theta = 0^\circ$  die Gaußverteilung von  $K_s$  eine signifikante Scherung der Hysterese zur Folge hat. Ursache hierfür

ist, dass im Rahmen des SW-Modells das Nukleationsfeld  $h_N$  direkt proportional ist zur Formanisotropiekonstante. Bei  $\Theta = 90^\circ$  wiederum hat die Verteilung von  $K_s$  nur einen geringen Einfluss auf den Verlauf der Magnetisierungskurve.

Neben einer Verteilung der Anisotropiekonstante muss man in realen Proben davon ausgehen, dass die Anisotropieachsen der Partikel auch in einem monodispersen Ensemble nicht alle perfekt parallel zueinander ausgerichtet sind. Um die uniaxialen Ferrogele herzustellen, werden die Stäbe im Sol-Zustand durch ein externes homogenes Magnetfeld ausgerichtet. Beim Übergang in den Gel-Zustand wird diese aufgeprägte Vorzugsrichtung *eingefroren*. Die Wahrscheinlichkeit  $P(\Theta)$ , dass die Anisotropieachsen den Winkel  $\Theta$  zum angelegten Magnetfeld der Stärke  $\mu_0 H$  einschließen genügt der Boltzmann-Statistik [101]:

$$P(\Theta) = \frac{1}{2} \sin\Theta \exp\left(\frac{\mu_0 H M_S V \cos\Theta}{k_B T}\right). \quad (3.71)$$

Damit folgt für die Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(\Theta)$ :

$$\begin{aligned} p(\Theta) &= \frac{P(\Theta)}{\int_0^\pi P(\Theta) d\Theta} \\ &= \frac{P(\Theta)}{\frac{k_B T}{2\mu_0 H M_S V} \exp\left(-\frac{\mu_0 H M_S V}{k_B T}\right) \left(\exp\left(\frac{2\mu_0 H M_S V}{k_B T}\right) - 1\right)}. \end{aligned} \quad (3.72)$$

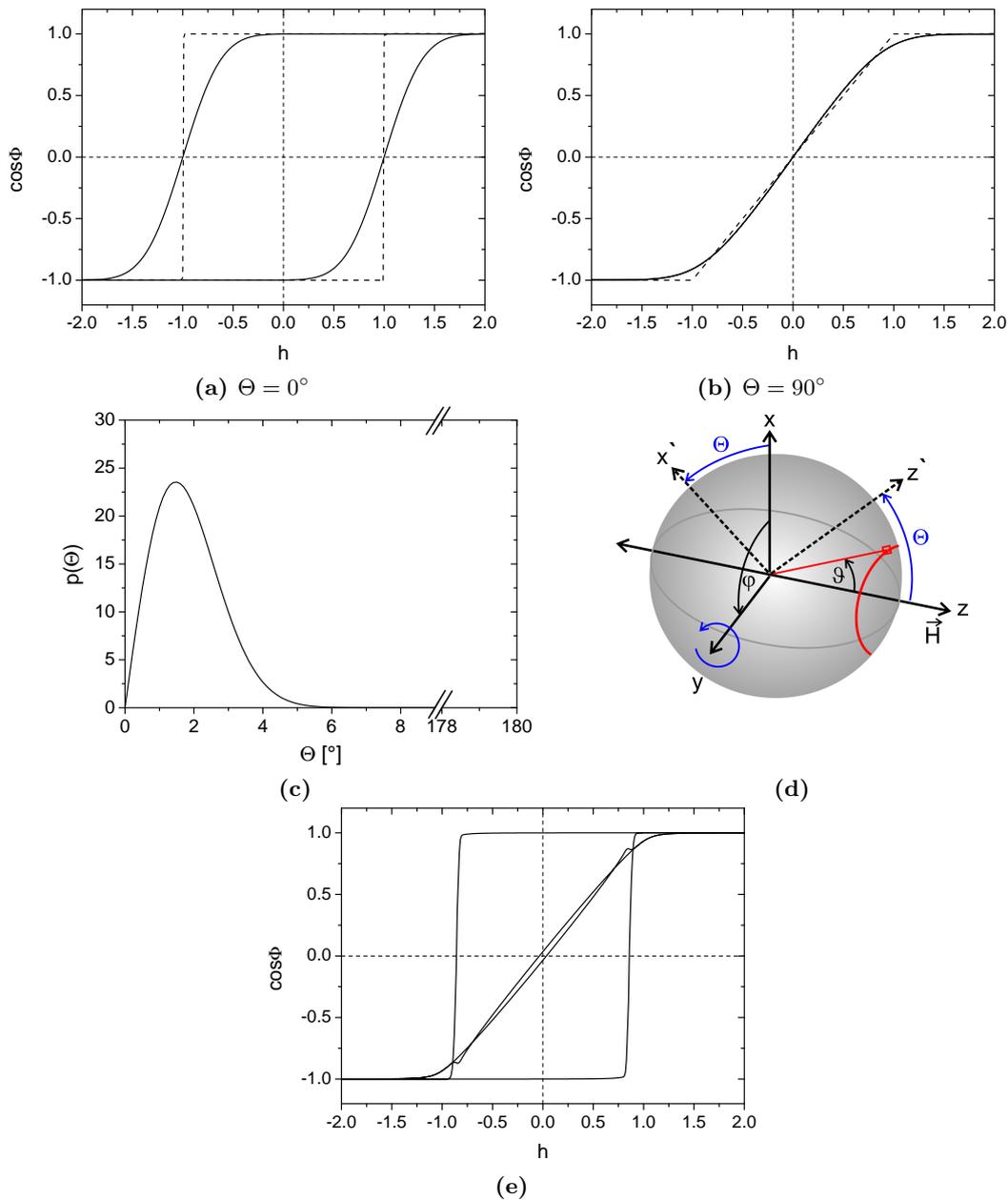
Für die Synthese der uniaxialen Ferrogele wurde in der Regel ein homogenes Magnetfeld der Stärke  $\mu_0 H = 500$  mT angelegt. Bei einem mittleren magnetischen Volumen der Stäbe von typischerweise  $V = 2.5 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3$  erhält man für uniaxiale Nickel-Partikel bei Raumtemperatur die in Abbildung 3.17(c) gezeigte Orientierungsverteilung von  $\Theta$ . Aufgrund der relativ engen Verteilung wird für die folgenden theoretischen Berechnungen die Verteilung ignoriert und ausschließlich die mittlere Orientierung verwendet. Die für die Magnetisierungsmessungen interessante Größe ist die mittlere Projektion  $\langle \cos\Theta \rangle$  der magnetischen Momente in Feldrichtung. Diese lässt sich durch die Langevin-Funktion  $L(\zeta)$  bestimmen [101]:

$$\begin{aligned} \langle \cos\Theta \rangle &= L(\zeta), \quad \text{mit } \zeta = \frac{\mu_0 H M_S V}{k_B T} \\ &= \int_0^\pi \cos\Theta p(\Theta) d\Theta \\ &= \coth\left(\frac{\mu_0 H M_S V}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu_0 H M_S V}. \end{aligned} \quad (3.73)$$

Für Nickel-Partikel mit  $V = 2.5 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3$  und einer Feldstärke von  $\mu_0 H = 500$  mT erhält man  $\langle \cos\Theta \rangle = 0.999337$ . Damit berechnet sich die mittlere Abweichung von der aufgeprägten Vorzugsrichtung zu  $\langle \Theta \rangle = \arccos(\langle \cos\Theta \rangle) \approx 2^\circ$ . Bei einem Ensemble sind die leichten Achsen somit mit  $\vartheta = \Delta\Theta \approx 2^\circ$  statistisch um die  $z$ -Achse verteilt und in dieser Orientierungsverteilung fixiert (s. Abb. 3.17(d)). Für die  $z$ -Komponente, also die Komponente  $m_H$  in Feldrichtung, der magnetischen Momente der Partikel mit  $|\vec{m}| = m$  bei  $H = 0$  gilt:

$$m_z = m \cos\vartheta = m \cos\Delta\Theta. \quad (3.74)$$

Bei winkelabhängigen Magnetisierungsmessungen wird das Ensemble gedreht, was analog ist zu einer Rotation des Koordinatensystems um die  $y$ -Achse um den Winkel  $\Theta$ .

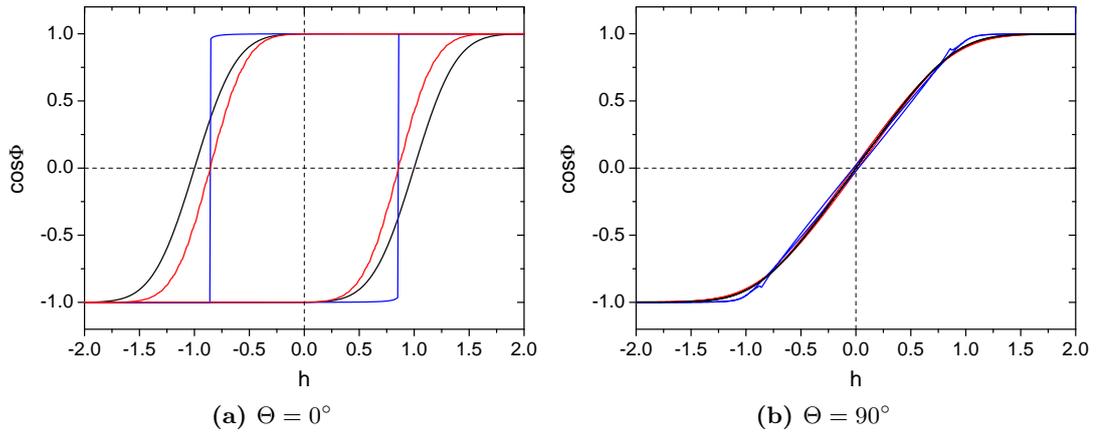


**Abbildung 3.17:** Magnetisierungskurven eines uniaxialen Ensembles von SW-Partikeln mit einer Gaußförmigen Verteilung der Formanisotropiekonstante nach Gleichung 3.70 für (a)  $\Theta = 0^\circ$  und (b)  $\Theta = 90^\circ$ . Die gestrichelten Linien sind jeweils die Magnetisierungskurven eines SW-Partikels.

(c) Orientierungsverteilung  $p(\Theta)$  der Anisotropieachsen eines Ensembles uniaxialer Nickel-Partikel mit  $V = 2.5 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3$  in einem homogenen Magnetfeld der Stärke  $\mu_0 H = 500 \text{ mT}$  bei Raumtemperatur.

(d) Schematische Darstellung der Koordinatentransformation (Drehung um  $\Theta$  um die  $y$ -Achse), um den Einfluss einer Abweichung  $\vartheta = \Delta\Theta$  der Orientierung der leichten Achsen (rot) eines Ensembles auf die winkelabhängigen Magnetisierungskurven zu berechnen.

(e) Einfluss einer leichten Variation der Orientierung  $\Delta\Theta = 2^\circ$  auf die Magnetisierungskurven eines uniaxialen Ensembles von SW-Partikeln für  $\Theta = 0^\circ$  und  $90^\circ$ .



**Abbildung 3.18:** Einfluss einer gaußförmigen Verteilung der Formanisotropiekonstante und einer leichten Variation der Orientierung auf die Magnetisierungskurven eines uniaxialen Ensembles von SW-Partikeln.

Schwarze Linie: Gaußförmige Verteilung der Formanisotropiekonstante aus Abbildung 3.17(a) bzw. 3.17(b).

Blaue Linie: Variation der Orientierung der leichten Achsen um  $\Delta\Theta = 2^\circ$  um die Vorzugsrichtung aus Abbildung 3.17(e).

Rote Linie: Gaußförmige Verteilung der Formanisotropiekonstante und Variation der Orientierung der leichten Achsen.

In diesem Fall bleibt das Ensemble stationär und die Richtung, in der das Magnetfeld anliegt, wird variiert. Mit einer entsprechenden Koordinatentransformation gilt für die  $z'$ -Komponente der magnetischen Momente allgemein bei  $H = 0$ :

$$m'_z = m(\cos\Delta\Theta\cos\Theta + \sin\Delta\Theta\sin\Theta\cos\varphi). \quad (3.75)$$

Für die Berechnung der Magnetisierungskurven eines solchen Ensembles muss die *tatsächliche* Orientierung  $\Theta'$  der leichten Achsen bekannt sein. Diese berechnet sich unter Verwendung von Gleichung 3.75 und  $m'_z = m\cos\Theta'$  zu:

$$\Theta' = \text{acos}(\cos\Delta\Theta\cos\Theta + \sin\Delta\Theta\sin\Theta\cos\varphi). \quad (3.76)$$

In Abbildung 3.17(e) sind die unter diesen Annahmen berechneten Magnetisierungskurven für  $\Theta = 0^\circ$  und  $90^\circ$  gezeigt. Wegen des Symmetriebruchs bei  $\Theta \neq 0^\circ$  muss die Integration über  $\varphi$  von  $0^\circ \rightarrow 360^\circ$  explizit ausgeführt werden. In beiden Fällen hat die Verkipfung der Stäbe einen Einfluss auf die Form und Koerzitivität der Kurve. Während bei  $\Theta = 0^\circ$  die Koerzitivität signifikant abnimmt ( $h_C = 1 \rightarrow 0.86$ ), nimmt bei  $\Theta = 90^\circ$  die Koerzitivität leicht zu ( $h_C = 0 \rightarrow 0.02$ ).

Schließlich lassen sich beide Einflussfaktoren kombinieren und die Magnetisierungskurven eines Ensembles von SW-Partikeln für  $\Theta = 0^\circ$  und  $90^\circ$  berechnen, deren Formanisotropiekonstanten eine Gaußverteilung aufweisen (identisch zu der aus Abbildung 3.17(a) und (b)) und deren Ausrichtung zudem um  $\Delta\Theta = 2^\circ$  von der Vorzugsrichtung abweichen (identisch zu der aus Abbildung 3.17(e)). Die entsprechenden Magnetisierungskurven sind in Abbildung 3.18(a) und (b) gezeigt. Während für  $\Theta = 90^\circ$  nur eine geringe Abweichung von der eigentlich erwarteten linearen Magnetisierungskurve zu beobachten ist, haben die Modifikationen für  $\Theta = 0^\circ$  einen signifikanten Einfluss auf die Form und

Koerzitivität ( $h_C = 0.86$ ).

Im späteren Verlauf ist es von Interesse, mithilfe experimentell bestimmter Magnetisierungskurven der uniaxialen Ferrogele die Formanisotropiekonstante der Stäbe zu extrahieren. Klassischerweise wird hierfür die Messung mit  $\Theta = 0^\circ$  verwendet und über die Koerzitivität die Formanisotropiekonstante mittels Gleichung 3.57 berechnet. Bei einer leichten Verkippung der Stäbe würde aufgrund der erniedrigten Koerzitivität aber eine deutlich zu niedrige Anisotropiekonstante ermittelt werden (mit der Magnetisierungskurve aus Abb. 3.18(a) würde man die mittlere Formanisotropiekonstante der Stäbe um 14 % unterschätzen). Im Folgenden wird daher ein einfaches Verfahren vorgestellt mit dem es gelingt, aus Magnetisierungsmessungen senkrecht zur Vorzugsrichtung die Formanisotropiekonstante zu bestimmen.

### Experimentelle Bestimmung der mittleren Formanisotropiekonstante

Die Magnetisierungskurve eines SW-Partikels, bei der das externe Feld senkrecht zur Hauptrotationsachse liegt, zeichnet sich dadurch aus, dass der Magnetisierungsvektor über den gesamten Feldbereich reversibel aus der Vorzugsrichtung gedreht wird (Abb. 3.10). Dieser Sachverhalt gilt allgemeinen für uniaxiale ferromagnetische Nanopartikel. Die Magnetisierung eines SW-Partikels gehorcht dabei im Bereich  $-h \rightarrow h$  dem Verlauf  $\cos\Phi = h$ . Dieser ergibt sich direkt aus Gleichung 3.44 und bedeutet ein Gleichgewicht zwischen dem magnetischen Drehmoment  $T_Z$ , das auf den Magnetisierungsvektor  $\vec{M}$  wirkt, und dem Drehmoment  $T_s$ , welches durch die Formanisotropie auf  $\vec{M}$  ausgeübt wird. Unter Verwendung der Gleichungen 3.42 und 3.44 ergeben sich für  $\Theta = 90^\circ$  folgende Relationen:

$$\frac{T_s}{2K_s V} = \frac{T_Z}{2K_s V} \quad (3.77)$$

$$\Leftrightarrow \sin\vartheta \cos\vartheta = h \sin\Phi \quad (3.78)$$

$$\Leftrightarrow \cos\Phi \sin\Phi = h \sin\Phi \quad (3.79)$$

$$\Leftrightarrow \cos\Phi = h = \frac{H}{H_K} = \frac{H}{2K_s} \mu_0 M_S. \quad (3.80)$$

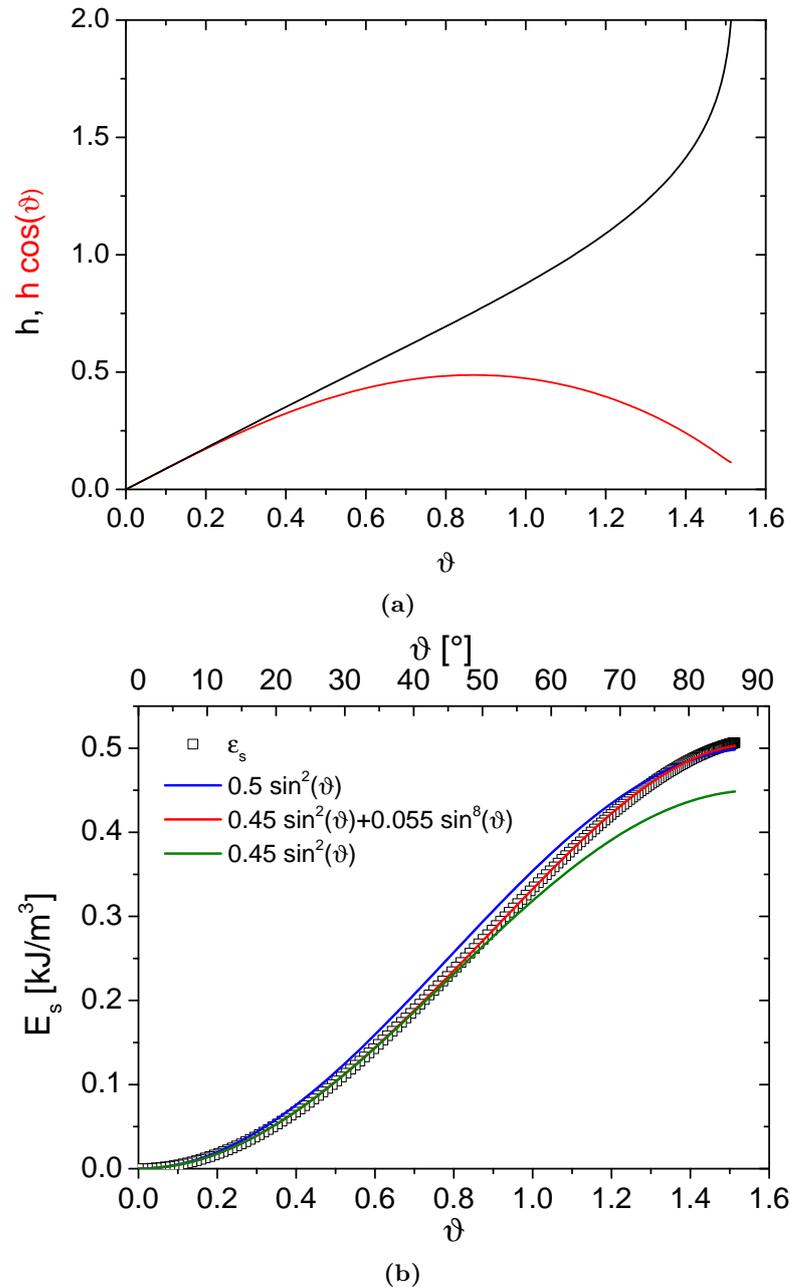
Experimentell kann die Formanisotropiekonstante somit theoretisch aus der Steigung der Magnetisierungskurve bestimmt werden:

$$K_s = \frac{M_S \mu_0 H}{2 \cos\Phi}. \quad (3.81)$$

Bei einer Verteilung der Orientierung und der Formanisotropiekonstanten ist der lineare Zusammenhang zwischen  $\cos\Phi$  und  $\mu_0 H$  jedoch nicht mehr über den gesamten Feldbereich gegeben (Abb. 3.18(b)). In diesem Fall kann lediglich die Anfangssteigung/Suszeptibilität  $\chi_0$  der Magnetisierungskurve verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Formanisotropieenergie direkt herzuleiten. Dabei gilt:

$$\epsilon_s(\vartheta) = \int_0^\alpha \sin\vartheta \cos\vartheta d\vartheta = \int_0^\alpha \cos\Phi \cos\vartheta d\vartheta = \int_0^\alpha h(\vartheta) \cos\vartheta d\vartheta. \quad (3.82)$$

Um mittels der Magnetisierungskurve aus Abbildung 3.18(b) (rote Kurve) die redu-



**Abbildung 3.19:** (a) Der Verlauf von  $h$  und  $h \cos \vartheta$  als Funktion von  $\vartheta$  für ein Ensemble von SW-Partikeln, bei dem die Partikelorientierung um  $\Delta\Theta = 2^\circ$  von der Vorzugsrichtung abweicht und die Formanisotropiekonstanten eine Gaußverteilung aufweisen (Abb. 3.18(b)). (b) Die reduzierte Formanisotropieenergiedichte  $\epsilon_s(\vartheta)$ , die sich aus der Integration von  $h \cos \vartheta$  ergibt (weiße Kästchen), sowie drei unterschiedliche Anpassungen.

zierte Anisotropieenergiedichte  $\epsilon_s(\vartheta)$  herzuleiten, werden zunächst die beiden Magnetisierungsäste gemittelt. Über die resultierende Magnetisierungskurve wird nun durch die Umformung  $\vartheta = \arcsin(\cos\Phi)$  (Glg. 3.78 und 3.79) das reduzierte Magnetfeld  $h$  als Funktion von  $\vartheta$  bestimmt (Abb. 3.19(a)). Anschließend wird die Funktion  $h(\vartheta)\cos\vartheta$  ermittelt, aus deren Integration  $\epsilon_s(\vartheta)$  folgt (Glg. 3.82).

In Abbildung 3.19(b) ist der Verlauf von  $\epsilon_s(\vartheta)$  gezeigt. Ein Vergleich mit dem Ansatz  $\epsilon_s(\vartheta) \sim 1/2\sin^2\vartheta$  zeigt, dass der bestimmte Verlauf von diesem leicht abweicht. Aufgrund der statistischen Verteilung der Vorzugsrichtungen und der Verteilung der Formanisotropiekonstanten muss  $\epsilon_s(\vartheta)$  mit einer Reihenentwicklung gemäß

$$\epsilon_s(\vartheta) = K_1\sin^2\vartheta + K_2\sin^4\vartheta + K_3\sin^6\vartheta + K_4\sin^8\vartheta\dots \quad (3.83)$$

angepasst werden. Als Ergebnis für die Fitparameter erhält man für den Verlauf in Abbildung 3.19(b):  $K_1 = 0.45$ ,  $K_2 \sim 0$ ,  $K_3 = 0.055$ ,  $K_4 \sim 0$ , wobei der erste Term allein bis  $\vartheta \approx 45^\circ$  eine gute Übereinstimmung liefert. Interpretiert man  $K_1$  als mittlere Anisotropiekonstante, unterschätzt man demzufolge auch hier die Formanisotropie der Partikel, in diesem Fall allerdings nur um 10 % (zum Vergleich: Bei Verwendung der Koerzitivität bei der Messung parallel zur Vorzugsrichtung würde man die Formanisotropiekonstante um 14 % unterschätzen).

Das eben vorgestellte Verfahren funktioniert gut, erlaubt jedoch nur die Abschätzung des Mittelwerts der Formanisotropiekonstante. Um die Verteilung der Formanisotropiekonstante eines Ensembles von SW-Partikeln zu ermitteln, gibt es ein im Folgenden beschriebenes Verfahren, das jedoch wieder die Messung parallel zur Vorzugsrichtung verwendet.

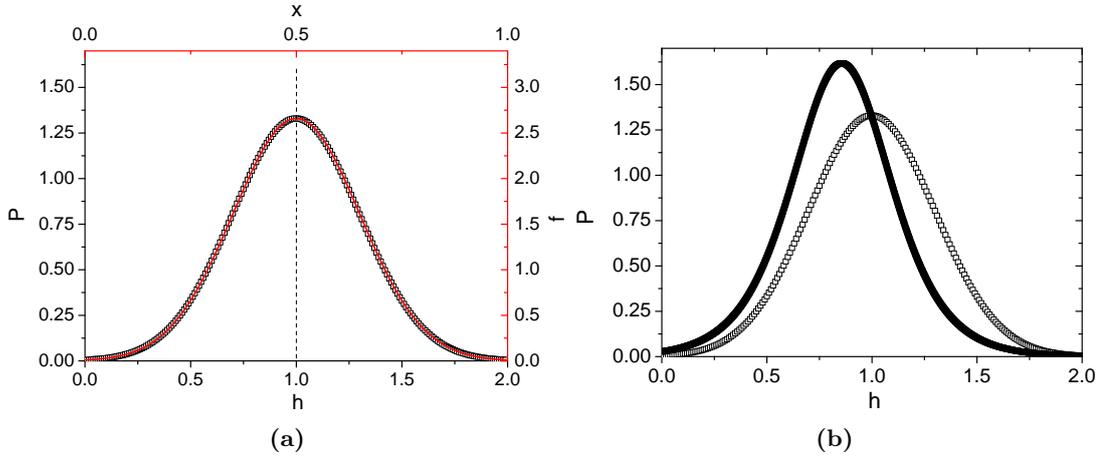
### Switching Field Distribution

Die **Switching Field Distribution (SFD)** gibt die Verteilung  $P$  der Nukleationsfelder an. Für SW-Partikel ist diese direkt korreliert mit der Variation der Formanisotropiekonstante. Für nicht miteinander wechselwirkende SW-Partikel mit  $\Theta = 0^\circ$  kann die SFD durch die Ableitung des Magnetisierungsastes ( $h_{max} \rightarrow -h_{max}$  oder  $-h_{max} \rightarrow h_{max}$ ) nach dem angelegten Feld ermittelt werden [35]:

$$P(h) = \frac{1}{2} \left| \frac{d\cos\Phi}{dh} \right|. \quad (3.84)$$

In Abbildung 3.20(a) ist die zur Magnetisierungskurve aus Abbildung 3.17(a) gehörige SFD gezeigt. In diesem Fall liegt eine Variation von  $K_s$  vor, jedoch keine Verteilung der Ausrichtung der langen Stabachsen. Wie zu sehen ist reproduziert die durch Ableitung der Magnetisierungskurve bestimmte SFD die vorgegebene Variation der Formanisotropiekonstante.

Außerdem wurde mit Gleichung 3.84 aus der Magnetisierungskurve in Abbildung 3.18(a) die SFD des Ensembles bestimmt, bei der zusätzlich eine Variation der Ausrichtung vorliegt (Abb. 3.20(b)). Diese ist sowohl auf der  $h$ -Achse verschoben, wobei das Peak-Maxima mit  $h_C$  übereinstimmt, als auch schmaler. Da in diesem Fall die leichten Achsen der Partikel um  $\Delta\Theta = 2^\circ$  von der Vorzugsrichtung abweichen, muss beachtet werden, dass während der Magnetisierungsmessung die magnetischen Momente zum Teil auch reversibel in Feldrichtung drehen. Daher stellt die in Abbildung 3.20(b) gezeigte SFD nicht unbedingt die tatsächliche Verteilung der Nukleationsfelder dar. In diesem Fall müssen daher sogenannte Remanenzmessungen verwendet werden. Diese enthalten ausschließlich Informationen über die irreversiblen Ummagnetisierungsprozesse [35]. Unterschieden wird dabei zwischen der Entmagnetisierungsremanenz  $m_e$  und der Magnetisierungsremanenz  $m_m$ . Das Messprotokoll beider Verfahren ist dabei vergleichbar, lediglich der Ausgangszustand der Probe variiert.



**Abbildung 3.20:** (a) SFD eines uniaxialen Ensembles von SW-Partikeln mit einer statistischen Verteilung der Formanisotropiekonstante (weiße Kästchen). Die rote Linie ist die für die Berechnung der Magnetisierungskurven verwendete Wahrscheinlichkeitsdichte des Vorfaktors  $1/2$  der reduzierten Anisotropieenergiedichte  $\epsilon_s$  (Glg. 3.43). (b) SFD eines uniaxialen Ensembles von SW-Partikeln mit einer statistischen Verteilung der Formanisotropiekonstante (weiße Kästchen) und einer zusätzlichen Variation der Ausrichtung (schwarze Kästchen).

Für die Bestimmung der Magnetisierungsremanenz  $m_m$  wird die entmagnetisierte Probe zunächst einem externen homogenen Magnetfeld  $H$  ausgesetzt und anschließend das remanente magnetische Moment  $m_m(H)$ , das nach Abschalten des Feldes zurückbleibt, gemessen. Durch eine sukzessive Erhöhung des angelegten Feldes wird die Remanenzkurve  $m_m(H)$  aufgenommen, bis die Sättigungsremanenz  $m_{m,max}$  erreicht ist. Diese entspricht der remanenten Magnetisierung  $m_r$  der entsprechenden Magnetisierungskurve des Ensembles.

Um die Remanenzkurve der Entmagnetisierungsremanenz  $m_e$  zu ermitteln wird die Probe immer gesättigt und anschließend kurzzeitig einem Gegenfeld  $-H$  ausgesetzt. Im Anschluss wird das remanente magnetische Moment  $m_e(|H|)$ , das nach Abschalten des Feldes zurückbleibt, gemessen. Durch eine sukzessive Erhöhung des angelegten Gegenfeldes wird so die Remanenzkurve  $m_e(|H|)$  aufgenommen, bis die Probe komplett ummagnetisiert ist ( $m_{e,max} = -m_r$ ).

Die SFD lässt sich nun durch die Ableitung der Entmagnetisierungsremanenz nach  $H$  ermitteln und für die Umklappwahrscheinlichkeit gilt analog zu Gleichung 3.84:

$$P(H) = \frac{1}{m_r} \left| \frac{dm_m}{dH} \right|. \quad (3.85)$$

Wenn keine Wechselwirkungen zwischen den Partikeln vorliegen, kann statt  $m_m$  auch  $1/2m_e$  abgeleitet werden. Wechselwirkungen, sowohl inter- als auch intrapartikuläre, würden sich unter Umständen durch eine Variation der beiden Kurvenverläufe manifestieren.

Wie im Folgenden gezeigt wird, kann diese Sensitivität von Remanenzmessungen für eine qualitative Analyse der Wechselwirkungen verwendet werden, und zwar in Form sogenannter Henkel-Plots.

### Henkel-Plots

Prinzipiell vergleichen Henkel-Plots lediglich das magnetische Verhalten eines wie auch immer gearteten Teilchensystems mit einem idealisierten Ensemble nicht wechselwirkender SW-Partikel. Nach Wohlfarth gelten folgende Relationen zwischen der Entmagnetisierungsremanenz  $m_e$ , der Magnetisierungsremanenz  $m_m$  sowie der Sättigungsremanenz  $m_{r,max}$  eines SW-Partikel-Ensembles:

$$\frac{m_e(|H|)}{m_{r,max}} = 1 - 2 \frac{m_m(H)}{m_{r,max}}. \quad (3.86)$$

Die Auftragung von  $m_e(|H|)/m_{r,max}$  gegen  $m_m(H)/m_{r,max}$  wird als Henkel-Plot bezeichnet. In dieser Arbeit wird jedoch ein modifizierter Henkel-Plot verwendet, bei dem die Differenz

$$\Delta m = \frac{m_e(|H|)}{m_{r,max}} - \left[ 1 - 2 \frac{m_m(H)}{m_{r,max}} \right] \quad (3.87)$$

ermittelt wird. Im Fall nicht wechselwirkender SW-Partikel würde man nach Gleichung 3.86 über den gesamten  $H$ -Bereich  $\Delta m = 0$  erhalten. Abweichungen von diesem Verhalten können nun genutzt werden, um die Art und zum Teil auch die Stärke der Wechselwirkungen zu analysieren, allerdings nur auf einem rein qualitativen Niveau. Unterschieden wird dabei zwischen positiven und negativen Wechselwirkungen.

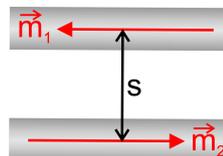
- Positive WW: Diese fördern den Magnetisierungsprozess und verursachen ein  $\Delta m > 0$ . Sie werden mit Austauschwechselwirkungen assoziiert. Im Fall separater Teilchen würde ein positiver  $\Delta m$ -Peak somit für Multidomänenteilchen sprechen.
- Negative WW: Diese wirken dem Magnetisierungsprozess entgegen und bewirken einen negativen  $\Delta m$ -Peak. Sie werden mit magnetostatischen Energien in Verbindung gebracht und implizieren zum Beispiel dipolare Wechselwirkung zwischen den Teilchen.

Im Fall zweier zylinderförmiger Nanostäbe ist die in Abbildung 3.21 gezeigte Konfiguration die energetisch günstigste. Die Dipol-Dipol-Energie berechnet sich für  $|\vec{m}_1| = |\vec{m}_2| = |\vec{m}|$  zu [115]:

$$E_{dd} = \frac{\mu_0 \vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2}{4\pi s^3} = -\frac{\mu_0 m^2}{4\pi s^3}. \quad (3.88)$$

Um beide Stäbe in dieselbe Richtung zu magnetisieren, muss somit der zusätzliche Energiebeitrag  $|E_{dd}|$  aufgebracht werden.

**Abbildung 3.21:** Um die dipolare Wechselwirkung zweier homogen magnetisierter Zylinder mit den magnetischen Momenten  $\vec{m}_1$  und  $\vec{m}_2$  zu minimieren, ordnen sich diese mit entgegengesetzter Magnetisierung parallel zueinander an.



Die modifizierten Henkel-Plots werden später verwendet, um die Anwesenheit dipolarer Wechselwirkungen zwischen den Nickelnanostäben in den Ferrogelen zu überprüfen. Neben den dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Nickelnanostäben gibt es weitere Ursachen für mögliche Abweichungen vom idealisierten SW-Verhalten, die einen Einfluss auf das Magnetisierungsverhalten haben können. Im folgenden Abschnitt werden insbesondere Abweichungen des Ummagnetisierungsverhaltens diskutiert.

### 3.2.7 Alternative Magnetisierungsumkehrprozesse

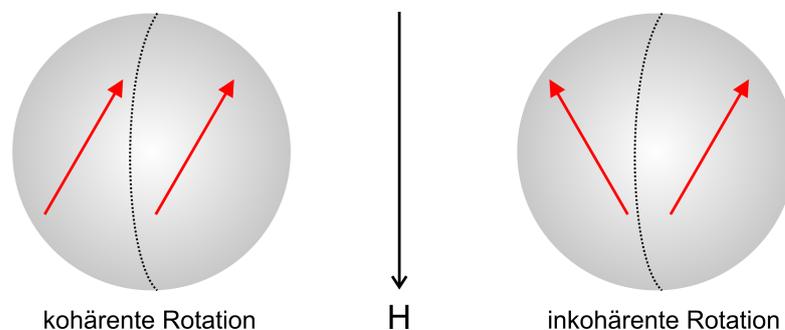
Im Rahmen des SW-Modells wird angenommen, dass die Magnetisierungsumkehr eines homogen magnetisierten Rotationsellipsoiden durch eine delokalisierte kohärente Rotation der atomaren magnetischen Momente erfolgt. Theoretische Berechnungen zeigen aber, dass in defektfreien Rotationsellipsoiden auch ein inkohärenter Ummagnetisierungsprozess erfolgen kann, der insbesondere ein niedrigeres Nukleationsfeld besitzt und daher einen bevorzugten Ummagnetisierungspfad darstellt [22] (Kap. 3.2.4.2).

#### Inkohärente Ummagnetisierung

Anschaulich lässt sich dieses Phänomen dadurch erklären, dass durch eine inkohärente Ummagnetisierung die Entmagnetisierungsenergie im Vergleich zur kohärenten Rotation reduziert wird (Abb. 3.22). Dies geschieht allerdings auf Kosten der Austauschenergie ( $\vec{\nabla} \vec{M} \neq 0$ ). Daher existiert ein kritischer Durchmesser  $D_{c,koh}$ , oberhalb dessen ein homogen magnetisiertes Rotationsellipsoid inkohärent ummagnetisiert. Dieser lässt sich analytisch berechnen [104]

$$d_{c,koh} = 2ql_{ex} = 2q\sqrt{\frac{A}{\mu_0 M_S^2}}, \quad (3.89)$$

wobei  $q$  ein geometrieabhängiger Faktor ist, der für  $n = 1$  den Wert  $q = 5.099$  und für  $n = \infty$  den Wert  $q = 3.655$  hat. In Gleichung 3.89 wurde die sogenannte Austauschlänge  $l_{ex}$  eingeführt, welche eine bei mikromagnetischen Berechnungen oftmals verwendete Größe ist. Dabei handelt es sich um eine materialspezifische Länge, unterhalb derer die intraatomare Austauschenergie typische magnetostatische Felder dominiert [104, 22]. Für Nickel berechnet sich die Austauschlänge zu  $l_{ex} = 3.4$  nm, womit sich der kritische Durchmesser mit Gleichung 3.89 für eine Kugel zu  $d_{c,koh} \approx 34$  nm und im Fall eines unendlich langen Zylinders zu  $d_{c,koh} \approx 25$  nm berechnet. Eine inkohärente Rotation der magnetischen Momente tritt demnach auf, wenn eine inhomogene Magnetisierungskonfiguration innerhalb des Partikels energetisch günstiger ist, was im Vergleich zur kohärenten Rotation zu einer Absenkung des Nukleationsfeldes  $h_N$  (Glg. 3.54) führt. Eine analytische Berechnung wurde unter anderem von A. Aharoni [105] durchgeführt



**Abbildung 3.22:** Schematische Darstellung einer kohärenten und inkohärenten Ummagnetisierung eines sphärischen Eindomänenpartikels.

und liefert folgenden Ausdruck für das orientierungsabhängige Nukleationsfeld<sup>1</sup>:

$$h_N = \frac{\frac{k}{S^2} \left(1 - \frac{k}{S^2}\right)}{\sqrt{\frac{k^2}{S^4} \sin^2 \Theta + \left(1 - \frac{k}{S^2}\right)^2 \cos^2 \Theta}}. \quad (3.90)$$

Der Parameter  $k$  hängt ausschließlich vom Aspektverhältnis ab und sein Verlauf als Funktion vom reziproken Aspektverhältnis ist in [116] in Abbildung (6) zu finden.  $S = d/d_0$  wiederum ist der reduzierte Durchmesser mit  $d_0 = 2\sqrt{4\pi} \sqrt{A/(\mu_0 M_S^2)}$ .<sup>2</sup> Ein Vergleich von  $d_0$  mit dem kritischen Durchmesser  $d_{c,koh}$  (Glg. 3.89) zeigt, dass für einen unendlich langen Zylinder  $d_{c,koh} = 1.03d_0$  gilt. Allerdings gilt auch  $k = 1.08$  für  $n = \infty$  [105]. Da Gleichung 3.90 nur für  $S > 1.08$  positive Nukleationsfelder, die in jedem Fall  $h_N < 1$  sind, liefert, existiert demzufolge ein kleiner Bereich von  $S = 1.03 \rightarrow 1.08$ , in dem das Nukleationsfeld nicht genau definiert ist. Vermutlich handelt es sich dabei aber lediglich um ein numerisches Problem und ist für die nachfolgenden Betrachtungen nicht weiter von Relevanz.

Um den Einfluss einer inkohärenten Rotation – oftmals auch als *Curling* bezeichnet – auf die Koerzitivität eines Rotationsellipsoiden zu untersuchen, wird der Extremfall des unendlich langen Zylinders diskutiert ( $n = \infty$ ,  $k = 1.08$ ). In Abbildung 3.23(a) ist das winkelabhängige Nukleationsfeld für den Fall einer kohärenten Rotation gezeigt, welches nicht vom Durchmesser des Partikels abhängt (Glg. 3.54, Abb. 3.13(a)). Zusätzlich ist in dieser Abbildung der Verlauf des Nukleationsfeldes für  $S = 1.2$ ,  $S = 1.47$  und  $S = 2.1$  als Funktion von  $\Theta$  gemäß Gleichung 3.90 gezeigt. Um den winkelabhängigen Verlauf der Koerzitivität zu ermitteln, gilt es nun zweierlei zu beachten. Zum einen existiert ein kritischer Winkel [116]

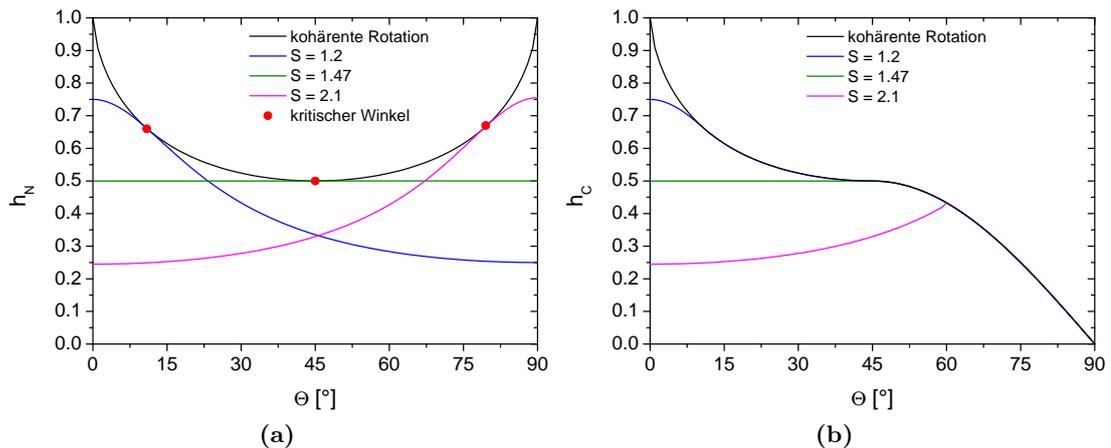
$$\Theta_c = \text{asin} \left( \frac{\left(1 - \frac{1.08}{S^2}\right)^{\frac{3}{2}}}{\left(1 - 3\frac{1.08}{S^2} + 3\left(\frac{1.08}{S^2}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}} \right), \quad (3.91)$$

oberhalb dessen die Magnetisierungsumkehr durch die kohärente Rotation energetisch günstiger ist. Dieser ist in Abbildung 3.23(a) für die drei  $S$ -Werte jeweils durch einen roten Punkt markiert. Zum anderen entspricht das Nukleationsfeld nur dann der Koerzitivität, wenn der Winkel  $\Phi = \Phi_0$  zwischen dem Magnetisierungsvektor und dem externen Feld zum Zeitpunkt der Nukleation kleiner  $90^\circ$  ist. Ansonsten gilt für  $h_C$ , analog zur kohärenten Rotation, Gleichung 3.57 (Abb. 3.14). Daraus ergibt sich der in Abbildung 3.23(b) gezeigte Verlauf der Koerzitivität als Funktion der Partikelorientierung für  $S = 1.2$ ,  $S = 1.47$  und  $S = 2.1$ , welcher nur in den jeweils farbig dargestellten  $\Theta$ -Bereichen von dem Verlauf für den Fall einer kohärenten Rotation abweicht.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass eine inkohärente Rotation insbesondere im Bereich kleiner Orientierungswinkel  $\Theta$  eine Abnahme der Koerzitivfeldstärke bewirkt. Die Inkohärenz bezieht sich dabei jedoch nur auf die Magnetisierungsumkehr. Allgemein

<sup>1</sup>In [105] wird das Magnetfeld durch Division mit dem Koerzitivfeld für  $n = \infty$  reduziert (Glg. (2)). Dabei ist zu beachten, dass im CGS-Einheitensystem gilt:  $H_K^{n=\infty} = 2\pi M_S$  und im SI-Einheitensystem  $H_K^{n=\infty} = M_S/2$ . Da in dieser Arbeit jedoch das Magnetfeld gemäß Gleichung. 3.42 reduziert wird, können die Entmagnetisierungsfaktoren in Gleichung (12) vernachlässigt werden.

<sup>2</sup>Zwischen dem von A. Aharoni verwendeten Parameter  $C$  und dem in dieser Arbeit verwendeten Ausdruck für die Austauschkonstante  $A$  gilt der funktionale Zusammenhang  $2A = C$  [117].

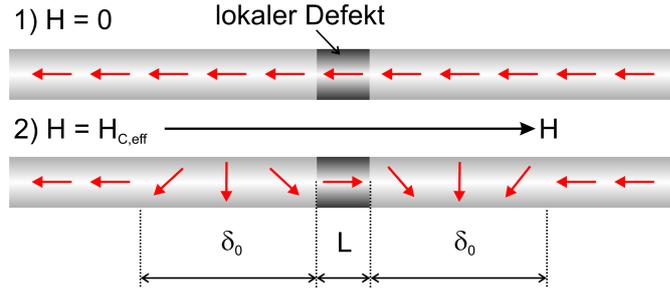


**Abbildung 3.23:** (a) Verlauf des Nukleationsfeldes eines unendlich langen homogen magnetisierten Rotationsellipsoiden als Funktion der Partikelorientierung für den Fall einer kohärenten Rotation der atomaren magnetischen Momente ( $S < 1.03$ ) und einer inkohärenten Rotation bei  $S = 1.2$ ,  $S = 1.47$  und  $S = 2.1$ . Die roten Punkte symbolisieren den kritischen Winkel  $\Theta_c$ , oberhalb dessen die kohärente Rotation energetisch günstiger ist. In (b) ist der winkelabhängige Verlauf der Koerzitivität für die vier Fälle  $S < 1.03$  (kohärente Rotation),  $S = 1.2$ ,  $S = 1.47$  und  $S = 2.1$  gezeigt, welcher sich aus dem Verlauf des Nukleationsfeldes und dem Verlauf von  $h_C$  nach Gleichung 3.56 zusammensetzt.

lässt sich zeigen, dass bei defektfreien und homogen magnetisierten Rotationsellipsoiden die atomaren magnetischen Momente bei Einwirkung eines magnetischen Drehmoments kohärent aus der Vorzugsrichtung herausdrehen, bis das entsprechende Nukleationsfeld erreicht ist [117]. Der irreversible Sprung der Magnetisierung erfolgt dann entweder durch eine kohärente oder inkohärente Rotation. Betrachtet man jedoch Abbildung 4.1, fällt auf, dass die in dieser Arbeit synthetisierten Nickelnanostäbe eine nanokristalline Substruktur und strukturelle Inhomogenitäten, wie zum Beispiel Durchmesserfluktuationen und imperfekte Stabenden, aufweisen. Wie im Folgenden gezeigt wird, können solche Stabdefekte theoretisch eine lokalisierte Magnetisierungsumkehr bewirken.

### Lokalisierte Magnetisierungsumkehr

Der einfachste Ansatz, eine lokalisierte Magnetisierungsumkehr zu simulieren, ist die Annahme eines dünnen ( $d < d_{c,koh}$ ) und unendlich langen Zylinders ( $n = \infty \rightarrow K_s = 1/4\mu_0 M_s^2$ ) mit einem lokalen Defekt der Länge  $L$  [26] (Abb. 3.24). Dieser zeichnet sich im Vergleich zum restlichen Stab durch eine geringere effektive Anisotropiekonstante  $K_{eff} < K_s$  aus, verursacht zum Beispiel durch die Nanokristallinität und die damit verbundenen Überlagerung der magnetokristallinen Anisotropie als Störung. Bei Anlegen eines Gegenfeldes  $\vec{H}$  parallel zur Zylinderachse wird in diesem Defekt lokal die Magnetisierung bereits vor dem Erreichen des Nukleationsfeldes des defektfreien Zylinders umklappen. Aufgrund der Austauschenergie werden die benachbarten Momente ebenfalls ummagnetisiert, was die Bildung zweier Bloch-Wände der Breite  $\delta_0$  zur Folge hat. Diese propagieren entgegengesetzt zueinander entlang der Zylinderachse, wodurch das gesamte Volumen ummagnetisiert wird. Durch diese lokale Nukleation wird demzufolge



**Abbildung 3.24:** Lokalisierte Magnetisierungsumkehr in einem unendlich langen und homogen magnetisierten Zylinder bei Feld  $H = H_{C,eff}$  aufgrund eines Defektes der Länge  $L$ . Nach der Ummagnetisierung im Defekt selber propagieren zwei Bloch-Wände der Breite  $\delta_0$  in entgegengesetzter Richtung entlang der Zylinderachse, wodurch der gesamte Zylinder ummagnetisiert wird.

die Koerzitivität des Zylinders erniedrigt [26]:

$$\mu_0 H_{C,eff} = \mu_0 H_K - \frac{(K_s - K_{eff})^2 L^2}{2AM_S}. \quad (3.92)$$

Unter der Annahme, dass  $L = 10 \text{ nm}$  und  $K_s = 2K_{eff}$  beträgt, erhält man mit Gleichung 3.58 und 3.92 eine effektive Koerzitivität von  $\mu_0 H_{C,eff} = 307 \text{ mT} - 42 \text{ mT} = 265 \text{ mT}$ . Wird zusätzlich die Abnahme der Koerzitivität aufgrund thermischer Fluktuationen berücksichtigt (Glg. 3.63), ist ersichtlich, dass bereits kleine Defekte eine signifikante Abnahme der Koerzitivität im Vergleich zu  $\mu_0 H_K$  verursachen. Als einen experimentellen Hinweis darauf, ob ferromagnetische Nanostäbe delokalisiert oder lokalisiert ummagnetisieren, wird in [26, 118] das Aktivierungsvolumens  $V^*$  verwendet (Glg. 3.64). Wie bereits erwähnt kann man mit Gleichung 3.68 den im Fall einer kohärenten Rotation theoretisch erwarteten Wert für  $V^*$  berechnen. Ein im Vergleich zu diesem Wert kleineres experimentell bestimmtes Aktivierungsvolumen wird dann als Indiz für eine lokalisierte Nukleation interpretiert.

In dem eben präsentierten Modell wird die lokalisierte Nukleation mit einem lokalen Defekt verknüpft. Braun et al. [106] konnten aber zeigen, dass auch in defektfreien Zylindern unter Umständen eine lokale Ummagnetisierung erfolgt. Nach analytischen Berechnungen beträgt im Fall eines unendlich langen Zylinders mit dem Radius  $r$  die Energiebarriere  $\Delta E$ , welche für eine Magnetisierungsumkehr überwunden werden muss:

$$\Delta E = 8\sqrt{AK_s}\pi r^2 \left( \sqrt{1-h} - h \ln \frac{1 + \sqrt{1-h}}{\sqrt{h}} \right). \quad (3.93)$$

In diesem Fall erfolgt die Ummagnetisierung des Zylinders analog zu Abbildung 3.24. Daher ist es nicht verwunderlich, dass die Energiebarriere für  $h = 0$  gerade die benötigte Energie für den Einbau zweier Bloch-Wände ist (Glg. 3.32). Für  $h \rightarrow 1$  lässt sich Gleichung 3.93 nähern

$$\Delta E = \frac{16}{3}\sqrt{AK_s}\pi r^2 (1-h)^{\frac{2}{3}} \quad (3.94)$$

und es lässt sich analog für den Fall einer kohärenten Ummagnetisierung (Glg. 3.61) mit Gleichung 3.62 die Koerzitivität eines Zylinders unter Berücksichtigung thermischer

Anregung ermitteln:

$$\mu_0 H_C = \mu_0 H_K \left( 1 - \left( \frac{k_B T}{\frac{16}{3} \sqrt{AK_s} \pi r^2} \ln(f_0 \tau) \right)^{\frac{3}{2}} \right). \quad (3.95)$$

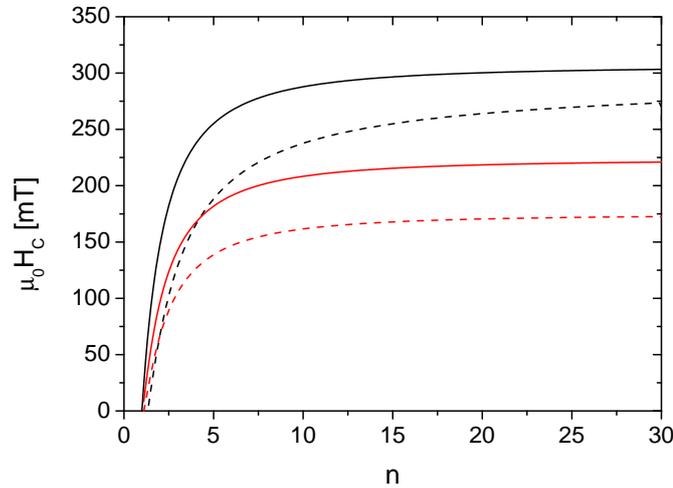
Außerdem konnte H. B. Braun zeigen [119], dass für den Fall endlicher Zylinder die Nukleation am Zylinderende beziehungsweise -anfang energetisch günstiger ist:

$$\Delta E = 4 \sqrt{AK_s} \pi r^2 \left( \sqrt{1-h} - h \ln \frac{1 + \sqrt{1-h}}{\sqrt{h}} \right). \quad (3.96)$$

Ein Vergleich mit Gleichung 3.93 zeigt, dass die Energiebarriere genau halbiert ist, was dem Umstand geschuldet ist, dass in diesem Fall nur eine Bloch-Wand gebildet werden muss. Auch für diesen Fall lässt sich die temperatur- und messratenabhängige Koerzitivität herleiten:

$$\mu_0 H_C = \mu_0 H_K \left( 1 - \left( \frac{k_B T}{\frac{8}{3} \sqrt{AK_s} \pi r^2} \ln(f_0 \tau) \right)^{\frac{3}{2}} \right). \quad (3.97)$$

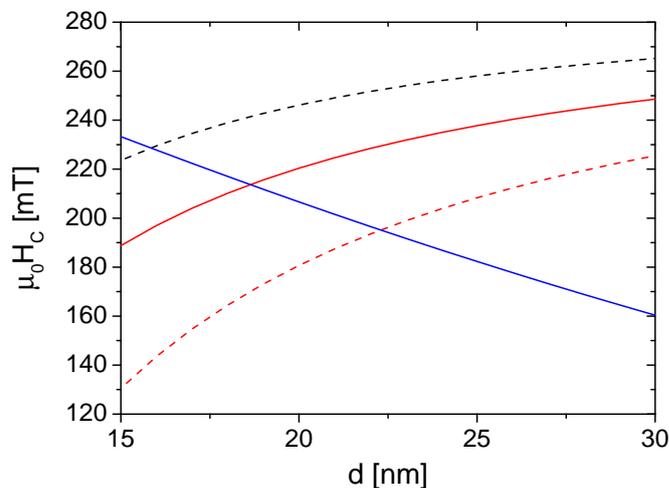
Vergleicht man die mithilfe der Gleichungen 3.95 und 3.97 ermittelten Koerzitivitäten mit denen aus Abbildung 3.14, zeigt sich, dass für einen Zylinder mit dem Durchmesser  $d = 18$  nm, bei  $T = 293$  K und  $\tau = 10$  s, für genügend hohe Aspektverhältnisse ( $n > 5$ ) eine lokalisierte Magnetisierungsumkehr in jedem Fall günstiger ist als eine kohärente (Abb. 3.25).



**Abbildung 3.25:** Koerzitivfeldstärke eines SW-Partikels aus Nickel für  $\Theta = 0^\circ$  in Abhängigkeit von seinem Aspektverhältnis  $n$  für den Fall einer kohärenten Rotation bei  $T = 0$  K (Glg. 3.57, schwarze durchgezogene Linie) und unter Berücksichtigung von thermischer Anregung bei  $T = 293$  K (schwarze gestrichelte Linie). Bei der Verwendung von Gleichung 3.63 wurde angenommen, dass  $\tau = 10$  s beträgt und dass es sich bei dem Partikel um einen Zylinder handelt, der den Durchmesser  $d = 18$  nm und die Länge  $l = nd$  hat (Abb. 3.14). Zusätzlich sind in Rot die mittels des Braun-Modells unter der Annahme einer im Zylindervolumen (Glg. 3.95, durchgezogene Linie) und am Zylinderanfang (Glg. 3.97, gestrichelte Linie) lokalisierten Magnetisierungsumkehr gezeigt.

In Abbildung 3.26 sind zudem die im Rahmen des SW- und des Braun-Modells berechneten Koerzitivitäten eines Zylinders mit dem Aspektverhältnis  $n = 10$  in Abhängigkeit vom Durchmesser gezeigt. Dabei fällt auf, dass insbesondere im Braun-Modell bei einer Nukleation am Stabanfang die Koerzitivität deutlich stärker mit zunehmenden Partikeldurchmesser ansteigt. Das interessante am Braun-Modell ist, dass es durch die Ergebnisse mikromagnetischer Simulationen gestützt wird [120, 121, 122]. In diesen konnte gezeigt werden, dass sich in Nickelnanostäben bei Erreichen einer kritischen Feldstärke am Zylinderanfang eine Domänenwand bildet, die mit Geschwindigkeiten von etwa 300-900 m/s [120] durch den Stab wandert. Je nach Stabgeometrie handelt es sich dabei um eine transversale Domänenwand (Bloch-Wand) oder eine sogenannte Vortex-Domänenwand, wobei bei Durchmessern kleiner 40 nm vermutlich aufgrund der Austauschwechselwirkung eine transversale Domänenwand, wie sie auch in Abbildung 3.24 schematisch dargestellt ist, energetisch favorisiert ist [121, 122]. Dabei ist zu beachten, dass sowohl im Braun-Modell als auch bei den mikromagnetischen Simulationen Defekte beziehungsweise lokale Variationen der Magnetisierung nicht berücksichtigt werden.

Ein weiterer Ansatz eine lokalisierte Ummagnetisierung zu modellieren bietet das von Escrig et al. [30] entwickelte analytische Modell, welches häufig zur Analyse des Ummagnetisierungsverhaltens ferromagnetischer Nanostäbe angewandt wird [123, 124, 125]. Dieses basiert auf der Arbeit von Landeros et al. [126] in der mikromagnetische Berechnungen zu dem Ergebnis führten, dass die Breite  $w$  einer transversalen Domänenwand innerhalb eines ferromagnetischen Nickelnanostabs der Radius  $r$  des Stabs zuzüglich  $\sim 50$  nm ist ( $w = r + 50$  nm). Unter Verwendung des SW-Modells wird im Rahmen des Modells von Escrig et al. dann das Nukleationsfeld eines SW-Partikels mit dem Radi-



**Abbildung 3.26:** Koerzitivfeldstärke eines SW-Partikels aus Nickel für  $\Theta = 0^\circ$  mit dem Aspektverhältnis  $n = 10$  in Abhängigkeit vom Durchmesser unter Berücksichtigung thermischer Anregung bei  $T = 293$  K (schwarze gestrichelte Linie). Bei der Verwendung von Gleichung 3.63 wurde angenommen, dass  $\tau = 10$  s beträgt und dass es sich bei dem Partikel um einen Zylinder handelt. Zusätzlich sind in Rot die mittels des Braun-Modells unter der Annahme einer im Zylindervolumen (Glg. 3.95, durchgezogene Linie) und am Zylinderanfang (Glg. 3.97, gestrichelte Linie) lokalisierten Magnetisierungsumkehr gezeigt. Die blaue Linie wiederum ist die mit dem Escrig-Modell für den Fall einer am Zylinderanfang lokalisierten Magnetisierungsumkehr berechnete Abhängigkeit der Koerzitivität eines Nickelnanostabs vom Durchmesser.

us  $r$  und der Länge  $w$  berechnet, wobei eine thermische Anregung nicht berücksichtigt wird. In diesem Fall ist die Koerzitivität demnach nur vom Durchmesser des Zylinders abhängig. Der berechnete Verlauf ist in Abbildung 3.26 zu sehen und unterscheidet sich im Vergleich zum SW- und Braun-Modell durch eine Abnahme der Koerzitivität mit steigendem Durchmesser.

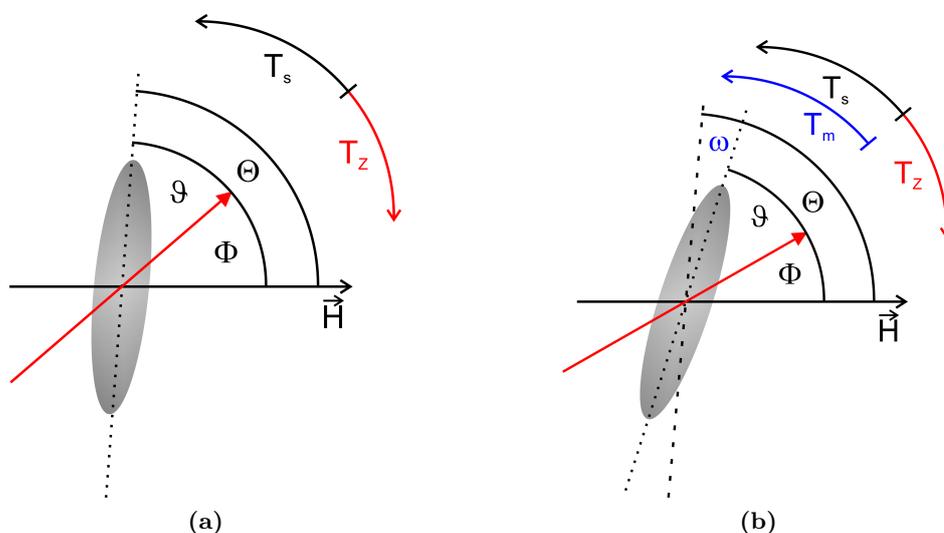
Die in den Abbildungen 3.25 und 3.26 gezeigten Koerzitivfeldstärken gelten jeweils für den Fall, dass das Magnetfeld parallel zur Anisotropieachse anliegt. Stellt sich abschließend noch die Frage nach der im Braun- und Escrig-Modell erwarteten Richtungsabhängigkeit von  $\mu_0 H_C$ . Da es sich beim Escrig-Modell lediglich um ein modifiziertes SW-Modell handelt, entspricht in diesem Fall der Verlauf der Koerzitivität als Funktion von  $\Theta$  dem eines klassischen SW-Partikels. Selbiges gilt im Prinzip auch für das Braun-Modell, welches sich vom SW-Modell in erster Linie nur durch die Höhe und Form der zu überwindenden Energiebarriere unterscheidet. Demzufolge kommen Braun et al. [106] zu dem Schluss, dass die Richtungsabhängigkeit der Koerzitivität ebenfalls der eines SW-Partikels gleicht.

Bei allen bisherigen Überlegungen wurde von der Annahme ausgegangen, dass der Orientierungswinkel  $\Theta$  der Nanostäbe eine festgelegte Größe ist und nicht zum Beispiel selber vom angelegten Feld abhängig ist. In der Praxis bedeutet diese Annahme, dass die Partikel in einer mechanisch festen Matrix fixiert sind und nicht rotieren können. Befinden sich die Nanostäbe jedoch in einer mechanisch weichen Matrix, die zum Teil eine Rotation der Stäbe in Feldrichtung zulässt, hat dies, wie im Folgenden Abschnitt erörtert wird, unter Umständen einen signifikanten Einfluss auf die Magnetisierungskurven der Ensembles. Schlussendlich soll gezeigt werden, inwiefern die mit der Rotation der Stäbe einhergehende Signatur in den Magnetisierungsmessungen für eine Charakterisierung der elastischen Eigenschaften der umgebenden Matrix genutzt werden kann.

### 3.3 Erweitertes Stoner-Wohlfarth-Modell

Durch eine Erweiterung des klassischen SW-Modells wird in diesem Abschnitt gezeigt, welchen Einfluss eine elastische Rotation auf die Magnetisierungskurven von SW-Partikeln hat. Daraus werden vier verschiedene Verfahren zur Bestimmung des Schermoduls  $G$  weicher Ferrogele mittels Magnetisierungsmessungen entwickelt. Während die ersten drei Verfahren auf Messungen an uniaxialen Ensembles basieren, erlaubt die vierte Methode die Auswertung auf Grundlage von Magnetisierungsmessungen isotroper Ferrogele.

#### 3.3.1 Erweiterung der reduzierten Energiedichte eines SW-Partikels



**Abbildung 3.27:** Zwei identische SW-Partikel in (a) einer festen und (b) einer mechanisch weichen Matrix mit derselben Anfangsorientierung  $\Theta$ . In der festen Matrix bewirkt das magnetische Drehmoment ausschließlich eine Rotation von  $\vec{M}$  aus der Vorzugsrichtung und es gilt:  $T_s = T_Z$ .

In der mechanisch weichen Matrix kann der Stab zusätzlich um den Winkel  $\omega$  in Feldrichtung drehen. Bei der Aufstellung der Energiebilanz wird ausgenutzt, dass in einem statischen Magnetfeld alle drei wirkenden Drehmomente im Gleichgewicht sind:  $T_s = T_Z = T_m$ .

Befindet sich ein ferromagnetischer Nanopartikel in einem homogenen Magnetfeld  $\vec{H}$ , wirkt ein magnetisches Drehmoment  $\vec{T}_Z = \mu_0 V (\vec{M} \times \vec{H})$  auf den Magnetisierungsvektor  $\vec{M}$  des Partikels. Bei dem SW-Partikel in Abbildung 3.27(a), der in einer mechanisch harten Matrix eingebaut ist, bewirkt das Drehmoment ausschließlich eine Rotation des Magnetisierungsvektors um den Winkel  $\vartheta = \Theta - \Phi$  aus der Anisotropieachse, wobei die Formanisotropie ein rückstellendes Drehmoment  $\vec{T}_s$  auf den Magnetisierungsvektor ausübt. In einem statischen, homogenen Magnetfeld stellt sich ein Gleichgewichtszustand gemäß (Glg. 3.77)

$$T_Z = T_s \quad (3.98)$$

ein. Im Fall des SW-Partikels aus Abbildung 3.27(b), der sich in einer mechanisch weichen Matrix befindetet, dreht bei Anlegen eines homogenen Magnetfelds ebenfalls der Magneti-

sierungsvektor aus der Anisotropieachse. Das magnetische Drehmoment  $\vec{T}_Z$ , welches über die Formanisotropie auf den Partikel übertragen wird, bewirkt hier jedoch zusätzlich eine Rotation des gesamten Partikels um den Winkel  $\omega = \Theta - \vartheta - \Phi$  in Feldrichtung. Dadurch wird die Formanisotropieenergie auf Kosten eines zusätzlichen Energiebeitrags  $E_m$ , hervorgerufen durch die Deformation der umgebenden Matrix, reduziert. Mit  $E_m$  verknüpft ist ein auf den gesamten Partikel wirkendes rückstellendes Drehmoment  $\vec{T}_m$ . In einem statischen, homogenen Magnetfeld befinden sich die beiden rückstellenden Drehmomente  $\vec{T}_s$  und  $\vec{T}_m$  im Gleichgewicht:

$$T_s = T_m. \quad (3.99)$$

Insgesamt lässt sich also für die in Abbildung 3.27(b) wirkenden Drehmomente schreiben:

$$T_Z = T_s = T_m. \quad (3.100)$$

Bei der Aufstellung der reduzierten Energiedichte  $\epsilon$  (Glg. 3.43) des Partikels aus Abbildung 3.27(b) muss daher zum einen im Beitrag der Formanisotropieenergie die Reduktion des Winkels  $\vartheta$  um den Winkel  $\omega$  berücksichtigt werden und zum anderen muss ein zusätzlicher Energiebeitrag  $E_m = \int T_m d\omega$ , verursacht durch die mechanische Rotation des Partikels in der elastischen Matrix, eingefügt werden:

$$\epsilon = \frac{1}{2} \sin^2(\Theta - \Phi - \omega) - h \cos \Phi + \frac{E_m}{2K_s V}. \quad (3.101)$$

Um die Magnetisierungskurve  $\cos \Phi(h)$  zu berechnen, müssen sowohl  $\omega$  als auch  $E_m$  als Funktion von  $h$  und  $\Phi$  dargestellt werden. Hierfür wird ein Ausdruck für das mechanische Drehmoment  $T_m$  benötigt. Bei SW-Partikeln handelt es sich per Definition um Rotationsellipsoide, für die von Kachanov et al. in [127] ein Ausdruck für  $T_m$  hergeleitet wurde. Da die Nickelnanostäbe jedoch zylinderförmig sind, wird im Rahmen dieser Arbeit das von Chippada et al. [128] angegebene mechanische Drehmoment für Zylinder verwendet<sup>1</sup>:

$$T_m = \frac{8n^2(1-\nu)}{3(3-4\nu)\ln n} GV \omega \quad (3.102)$$

$$\Rightarrow E_m = \frac{4n^2(1-\nu)}{3(3-4\nu)\ln n} GV \omega^2. \quad (3.103)$$

Die Größe  $\nu$  bezeichnet dabei die Poisson-Zahl und wird im Folgenden für Gelatine-Gele als  $\nu = 0.5$  angenommen.

Um  $\omega$  als Funktion von  $h$  und  $\Phi$  darzustellen, wird auf das in statischen Magnetfeldern vorherrschende Gleichgewicht zwischen dem magnetischen und dem mechanischen Drehmoment zurückgegriffen:

$$T_m = T_Z \quad (3.104)$$

$$\frac{4n^2}{3\ln n} GV_{geo} \omega = \mu_0 H M_S V_{mag} \sin \Phi. \quad (3.105)$$

In Gleichung 3.105 wird dabei zwischen dem geometrischen Gesamtvolumen  $V_{geo}$  der Partikel und ihrem magnetischen Volumen  $V_{mag}$  unterschieden. Unter der Annahme,

<sup>1</sup>Ab  $n \approx 4$  ist der Betrag des rückstellenden Drehmoments für einen Zylinder nach Chippada et al. ungefähr um den Faktor 1.1 größer als der eines Rotationsellipsoide nach Kachanov et al.

dass beide Volumina identisch sind erhält man folgende Bedingung für  $\omega$ :

$$\omega = \frac{3\ln n}{4n^2} \frac{\mu_0 M_S}{G} H \sin\Phi \quad (3.106)$$

$$= \frac{3\ln n}{4n^2} \frac{\mu_0 M_S H_K}{G} h \sin\Phi \quad (3.107)$$

$$= fh \sin\Phi. \quad (3.108)$$

In Gleichung 3.108 wurde der dimensionslose Gel-Faktor  $f$  eingeführt, der sowohl die geometrischen ( $n$ ) und magnetischen Eigenschaften der Nickelnanostäbe ( $M_S$ ,  $H_K$ ) umfasst als auch die elastischen Eigenschaften der Gel-Matrix ( $G$ ). Der Gel-Faktor  $f$  ist demzufolge eine Konstante, die charakteristisch ist für eine spezielle Kombination aus Nanostäben und Matrix. Bei einem Ensemble von SW-Partikeln mit bekanntem Aspektverhältnis  $n$  sowie bekannter Koerzitivität  $H_K$  und Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  ist  $f$  nur noch vom Schermodul  $G$  der Matrix abhängig.

Unter Verwendung der Gleichungen 3.101, 3.103 und 3.108 erhält man für die reduzierte Energiedichte des SW-Partikels aus Abbildung 3.27(b):

$$\epsilon = \frac{1}{2} \sin^2(\Theta - \Phi - fh \sin\Phi) - h \cos\Phi + \frac{1}{2} fh^2 \sin^2\Phi. \quad (3.109)$$

Aus der ersten Ableitung von Gleichung 3.109 nach  $\Phi$

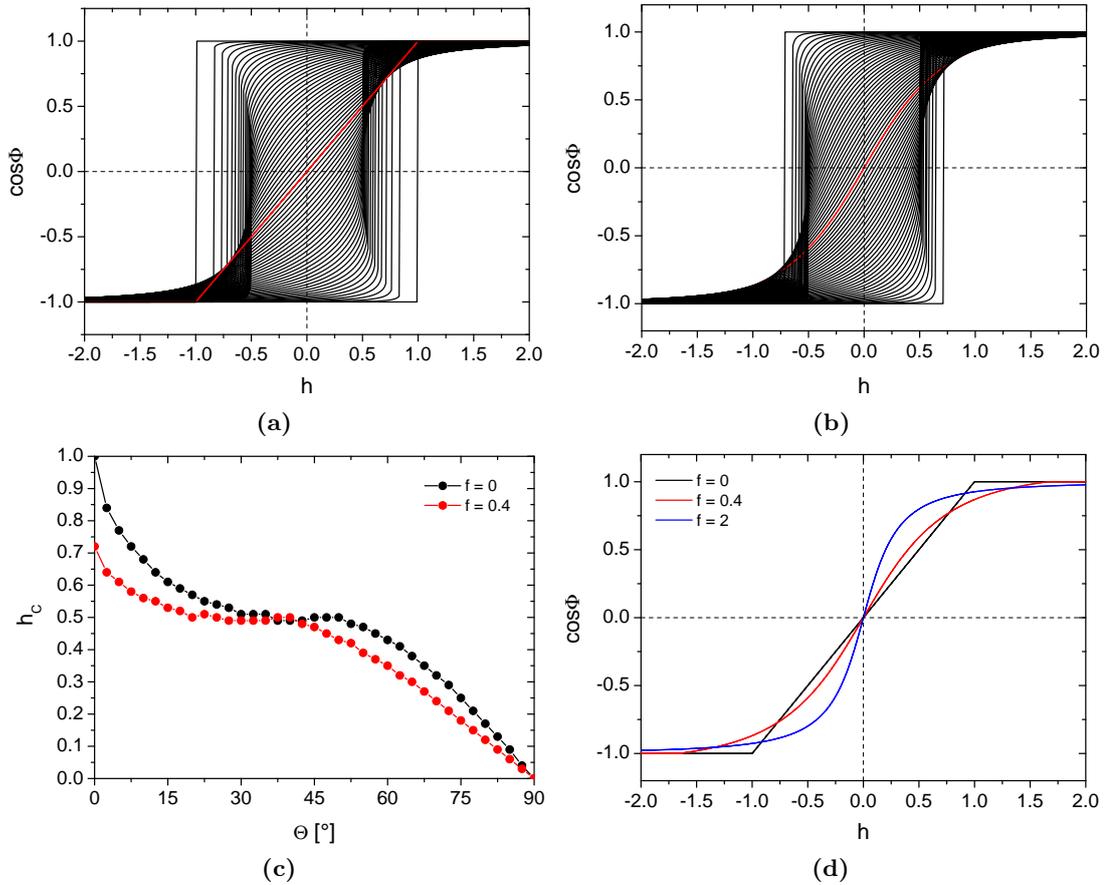
$$\begin{aligned} \frac{d\epsilon}{d\Phi} &= -(1 + fh \cos\Phi) \cos(\Theta - \Phi - fh \sin\Phi) \sin(\Theta - \Phi - fh \sin\Phi) \\ &\quad + h \sin\Phi + fh^2 \cos\Phi \sin\Phi \\ &= -\cos\vartheta \sin\vartheta + h \sin\Phi + fh \cos\Phi (-\cos\vartheta \sin\vartheta + h \sin\Phi) \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned} \quad (3.110)$$

ergibt sich das geforderte Gleichgewicht (Glg. 3.77) zwischen dem magnetischen Drehmoment  $T_Z$  und dem mit der Formanisotropieenergie assoziierten Drehmoment  $T_s$  (Glg. 3.78). Durch eine Minimierung von Gleichung 3.109 (analog zu Glg. 3.44 und 3.45) kann somit für einen beliebigen  $f$ -Wert die Magnetisierungskurve eines SW-Partikels mit einer fest vorgegebenen Anfangsorientierung  $\Theta$  berechnet werden.

### 3.3.2 Magnetisierungskurven in Abhängigkeit vom Gel-Faktor $f$

In Abbildung 3.28(a) ist die Hysteresenschar eines SW-Partikels mit den Orientierungen  $\Theta = 0^\circ - 90^\circ$  in  $\Delta\Theta = 2.5^\circ$ -Schritten für  $f = 0$  gezeigt. In diesem Fall kann der Partikel nicht in Feldrichtung drehen ( $f = 0 : G \rightarrow \infty$ ) und die Magnetisierungskurven entsprechen denen des klassischen SW-Modells (Abb. 3.11). Wird der Gel-Faktor auf  $f = 0.4$  erhöht, was einem endlichen Schermodul  $G$  entspricht, erhält man die Magnetisierungskurven in Abbildung 3.28(b).

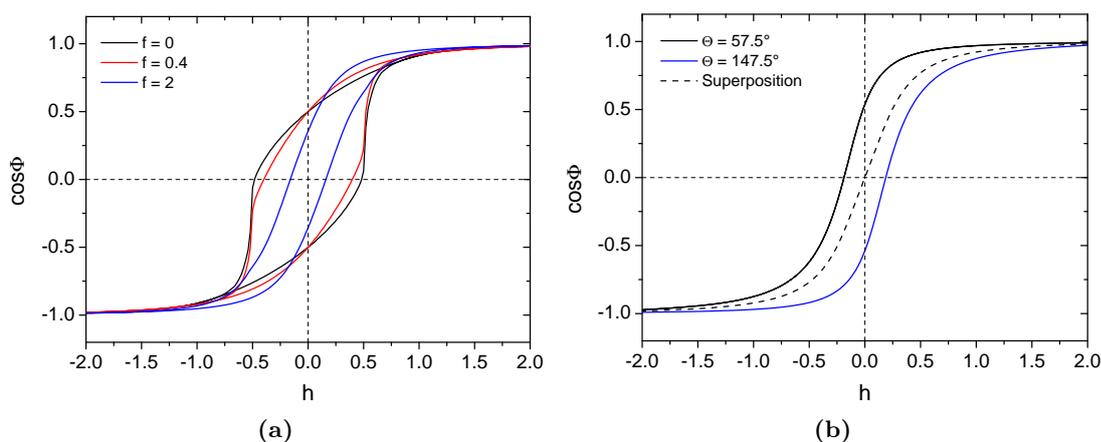
Ein Vergleich der beiden Hysteresenscharen zeigt, dass aufgrund der Rotation des SW-Partikels in Feldrichtung die Koerzitivfeldstärke  $h_C$  nahezu für alle Anfangsorientierungen  $\Theta$  reduziert ist (Abb. 3.28(c)). Lediglich im Bereich  $\Theta = 40^\circ - 45^\circ$  sind die ermittelten Werte in etwa gleich groß ( $h_C \approx 0.5$ ). Außerdem wird die Kurvenform durch die Partikeldrehung verändert, wie bei einem Vergleich der beiden  $\Theta = 90^\circ$ -Messungen in Abbildung 3.28(d) deutlich zu sehen ist. Für  $f = 0.4$  weicht die Magnetisierungskurve signifikant von der Geradenform bei  $f = 0$  ab und zeichnet sich insbesondere durch eine erhöhte Anfangsuszeptibilität aus.



**Abbildung 3.28:** (a)  $\Theta$ -abhängige Magnetisierungskurven eines SW-Modells für  $f = 0$ . Die  $90^\circ$ -Messung ist rot eingefärbt. (b)  $\Theta$ -abhängige Magnetisierungskurven eines SW-Modells für  $f = 0.4$  mit ebenfalls rot eingefärbter  $90^\circ$ -Messung. (c) Vergleich der winkelabhängigen Koerzitivität  $h_C$  eines SW-Partikels für  $f = 0$  und  $f = 0.4$ . (d)  $90^\circ$ -Kurven eines SW-Partikels für  $f = 0, 0.4$  und  $2$ .

Unter Verwendung von Gleichung 3.69 kann zudem durch eine winkelgewichtete Superposition der Magnetisierungskurven aus Abbildung 3.28(b) die Magnetisierungskurve eines isotropen Ensembles von SW-Partikeln für  $f = 0.4$  berechnet werden (Abb. 3.29(a)). Entsprechend der systematisch erniedrigten Koerzitivität bei diskreten  $\Theta$ -Werten ist die Koerzitivität des Ensembles bei einer statistischen Orientierungsverteilung für  $f = 0.4$  ( $h_C = 0.4$ ) im Vergleich zu  $f = 0$  ( $h_C = 0.48$ ) geringer. Die Remanenz beträgt in beiden Magnetisierungskurven  $m_r/m_s = 0.5$ . Eine Rotation des SW-Partikels in Feldrichtung bedingt somit unabhängig von seiner Anfangsorientierung  $\Theta$  eine Erhöhung der Anfangsuszeptibilität in Kombination mit einer Erniedrigung der Koerzitivität. Diese Effekte werden durch eine Erhöhung des Gel-Faktors  $f$  verstärkt, wie in den Abbildungen 3.28(d) und 3.29(a) zu sehen ist. In beiden Fällen ist zusätzlich die Magnetisierungskurve für  $f = 2$  abgebildet. Bei der Hysterese des isotropen Ensembles mit  $f = 2$  fällt auf, dass in diesem Fall neben der Koerzitivität ( $h_C = 0.19$ ) auch die Remanenz ( $m_r/m_s = 0.36$ ) erniedrigt ist. Dies lässt sich dadurch erklären, dass ab einer kritischen Orientierung  $\Theta \geq \Theta_c$  die Partikel nicht mehr ummagnetisiert werden (Abb. 3.29(b)). Das ist dann der Fall, wenn bei Erreichen des maximalen Gegenfeldes (in diesem Fall  $h = -2$ ) der Winkel  $\vartheta$ , um den die Magnetisierung aus der Vorzugsrichtung herausgedreht ist, nicht

größer  $90^\circ$  ist. Bei einem *Ausschalten* des Feldes dreht sowohl der Partikel als auch der Magnetisierungsvektor reversibel in den Ausgangszustand zurück. Bei einer statistischen Orientierungsverteilung existiert zu jedem Partikel mit  $\Theta_1 \geq \Theta_c$  je ein Partikel mit  $\Theta_2 = \Theta_1 + \pi/2$ , der eine um die  $x$ - und  $y$ -Achse gespiegelte Magnetisierungskurve aufweist. Die Superposition beider Kurven ergibt in Summe eine Magnetisierungskurve mit verschwindender Koerzitivität und Remanenz. Das bedeutet, dass alle Partikel mit  $\Theta > \Theta_c$  nicht zur Remanenz beitragen. Für  $f = 2$  beträgt der kritische Winkel, ab dem eine irreversible Ummagnetisierung nicht mehr stattfindet, gerade einmal  $\Theta_c = 57.5^\circ$ , was die signifikante Abnahme der Remanenz erklärt.



**Abbildung 3.29:** (a) Magnetisierungskurven eines isotropen Ensembles von SW-Partikeln für  $f = 0, 0.4$  und  $2$ . (b) Magnetisierungskurven eines SW-Partikels für  $f = 2$  bei einer Anfangsorientierung von  $\Theta = 57.5^\circ$  und  $\Theta = 147.5^\circ$  sowie die normierte Superposition beider Kurven.

Die theoretisch berechneten Magnetisierungskurven zeigen demnach eine eindeutige Signatur der mechanischen Partikelrotation. Im Folgenden werden nun, unter Verwendung der mithilfe des erweiterten SW-Modells berechneten Magnetisierungskurven, vier Methoden zur Bestimmung des Schermoduls weicher Ferroteile mit eingebauten uniaxialen ferromagnetischen Eindomänenpartikeln mittels Magnetisierungsmessungen präsentiert. Zunächst werden drei verschiedene Verfahren zur Charakterisierung uniaxialer Ferroteile vorgestellt und anschließend ein weiteres für die Untersuchung isotroper Ferroteile.

### 3.3.3 Verfahren zur Bestimmung des Schermoduls uniaxialer Ferroteile

In Kapitel 3.2.6 wurde bereits darauf eingegangen, dass sich die Magnetisierungsmessungen senkrecht zur Vorzugsrichtung ( $\Theta = 90^\circ$ ) eines SW-Partikels dadurch auszeichnen, dass keine irreversiblen Ummagnetisierungsprozesse stattfinden. Über den gesamten Feldbereich erfolgt die Ausrichtung des Magnetisierungsvektors ausschließlich durch eine reversible Rotation. Die Magnetisierungskurve liefert damit einen direkten Zugang zur Charakterisierung der wirkenden Drehmomente, was in einer festen Matrix ( $f = 0$ ) die experimentelle Bestimmung der Formanisotropiekonstante erlaubt (Glg. 3.77-3.80). Im Folgenden soll gezeigt werden, wie man mithilfe der Magnetisierungsmessungen senkrecht zur Vorzugsrichtung den Schermodul der umgebenden Matrix für  $f > 0$  quantifizieren kann. Es werden drei unterschiedliche Verfahren präsentiert, die sich in den drei

nachfolgenden Punkten gleichen.

1. Alle drei Verfahren basieren auf dem Drehmomentgleichgewicht zwischen dem magnetischen und dem durch die Formanisotropie verursachten rückstellenden Drehmoment (Glg. 3.98):

$$\frac{T_s}{2K_s V} = \frac{T_Z}{2K_s V} \quad (3.111)$$

$$\Leftrightarrow \sin\vartheta \cos\vartheta = h \sin\Phi. \quad (3.112)$$

Für  $\Theta = 90^\circ$  erhält man für Gleichung 3.112:

$$\cos(\Phi + fh \sin\Phi) \sin(\Phi + fh \sin\Phi) = h \sin\Phi. \quad (3.113)$$

2. In reduzierten Koordinaten ( $m_H(H)/m_S = \cos\Phi(h)$ ) ist bei den drei Verfahren jeweils das Ziel, den Gel-Faktor  $f$  zu bestimmen, da dieser bei bekanntem Aspektverhältnis  $n$  sowie bekannter Koerzitivität  $H_K$  und Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  der Partikel nur noch vom Schermodul  $G$  der Matrix abhängt:

$$f = \frac{3 \ln n}{4n^2} \frac{\mu_0 M_S H_K}{G} = \frac{6 \ln n}{4n^2} \frac{K_s}{G}. \quad (3.114)$$

3. Als Referenz wird bei allen drei Verfahren eine Magnetisierungskurve mit  $f = 0$  benötigt, da in den Modellen reduzierte Größen verwendet werden. Durch die Referenzmessungen erhält man die entsprechenden Normierungsgrößen. Grundvoraussetzung hierfür ist, dass der SW-Partikel, beziehungsweise das Ensemble von SW-Partikeln, identisch ist mit dem Partikel/den Partikeln in der weichen Matrix. Identisch bedeutet hierbei, dass sowohl die Partikel-Geometrie ( $n, V$ ) als auch die magnetischen Eigenschaften ( $K_s, M_S, H_K$ ) gleich sind und sich die untersuchten Proben nur im Schermodul der Matrix unterscheiden.

### Verfahren 1: Anfangssuszeptibilität

Wie bereits oben diskutiert wurde, nimmt die Anfangssuszeptibilität eines SW-Partikels mit steigendem Gel-Faktor  $f$  zu (Abb. 3.28(d)). Für  $h \rightarrow 0$  erhält man mittels einer Linearisierung von Gleichung 3.113 um den Punkt  $\Phi_0 = \pi/2$  mit

$$\sin\Phi|_{\Phi_0} = 1 = \sin(\Phi + fh)|_{\Phi_0} \quad \text{und} \quad \cos(\Phi + fh)|_{\Phi_0} = \frac{\pi}{2} - \Phi - fh \quad (3.115)$$

folgende Approximation für die Magnetisierungskurve  $\cos\Phi(h)$ :

$$\cos\Phi|_{\Phi_0} = \frac{\pi}{2} - \Phi = h + fh = h(1 + f). \quad (3.116)$$

Für die Anfangssuszeptibilität gilt damit in reduzierten Koordinaten

$$\chi_0 = \left. \frac{d\cos\Phi}{dh} \right|_{\Phi_0} = 1 + f, \quad (3.117)$$

womit unter Verwendung von Gleichung 3.114 und durch Umstellen von Gleichung 3.117 für den Schermodul folgt:

$$G = \frac{6\ln n K_s}{4n^2} \frac{1}{(\chi_0 - 1)}. \quad (3.118)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Magnetisierung jedoch nicht als Funktion des reduzierten Magnetfeldes  $h$ , sondern gegen  $\mu_0 H$  aufgetragen. In diesem Fall gilt für die Anfangssuszeptibilität

$$\chi_0 = \left. \frac{d \cos \Phi}{d \mu_0 H} \right|_{\Phi_0} = \frac{M_S}{2K_s} \left( 1 + \frac{6\ln n K_s}{4n^2 G} \right), \quad (3.119)$$

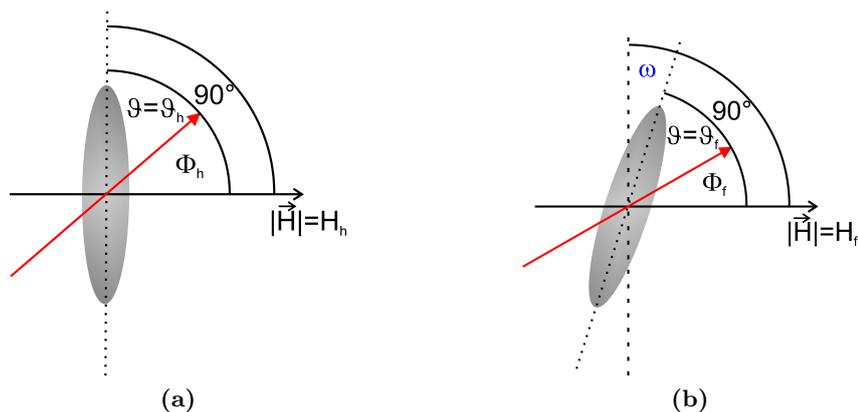
und somit für den Schermodul:

$$G = \frac{6\ln n K_s}{4n^2} \frac{1}{\left( \frac{2K_s}{M_S} \chi_0 - 1 \right)}. \quad (3.120)$$

Mithilfe von Gleichung 3.120 kann man über eine Messung der Anfangssuszeptibilität  $\chi_0$  bei  $\Theta = 90^\circ$  den Schermodul der umgebenden Matrix bestimmen. Voraussetzung hierfür ist, dass sowohl das Aspektverhältnis  $n$  als auch die Formanisotropiekonstante  $K_s$  der Partikel bekannt ist. Während das Aspektverhältnis durch Ausmessen elektronenmikroskopischer Aufnahmen bestimmt werden kann, erhält man die Formanisotropiekonstante durch die in Kapitel 3.81 eingeführten Messverfahren. Für  $f = 0$  ( $G \rightarrow \infty$ ) entspricht Gleichung 3.81 Gleichung 3.119 und es gilt:

$$K_s = \frac{M_S}{2} \frac{1}{\chi_0} \Big|_{f=0}. \quad (3.121)$$

### Verfahren 2: Gleichgewicht des magnetischen Drehmoments



**Abbildung 3.30:** Zwei identische SW-Partikel in (a) einer festen und (b) einer mechanisch weichen Matrix mit derselben Anfangsorientierung  $\Theta = 90^\circ$ . Der Winkel  $\vartheta$ , um den die Magnetisierung bei der Feldstärke  $H_h$  (a) beziehungsweise  $H_f$  (b) aus der Stabachse herausgedreht ist, ist jeweils gleich groß ( $\vartheta = \vartheta_h = \vartheta_f$ ).

In den Abbildungen 3.30(a) und (b) sind zwei identische SW-Partikel in einer mechanisch harten und weichen Matrix dargestellt. Die Stärke der angelegten Magnetfelder ist so angepasst, dass die Winkel  $\vartheta_h$  und  $\vartheta_f$  zwischen dem Magnetisierungsvektor und der

Anisotropieachse bei beiden Partikeln gleich groß sind ( $H_h < H_f$ ). Aus dem Drehmomentgleichgewicht  $T_Z = T_s$  (Glg. 3.111) folgt, dass für  $\vartheta = \vartheta_h = \vartheta_f$  das effektive magnetische Drehmoment  $T_Z$ , welches jeweils auf den Magnetisierungsvektor wirkt, ebenfalls vom Betrag her gleich groß ist (Glg. 3.112):

$$h \sin \Phi = h_h \sin \Phi_h = h_f \sin \Phi_f. \quad (3.122)$$

Der Drehwinkel  $\omega$  des Partikels in der weichen Matrix ergibt sich in diesem Punkt somit aus der Differenz der beiden Winkel  $\Phi_h$  und  $\Phi_f$ , und unter Verwendung der Gleichungen 3.108 und 3.114 gilt:

$$\omega = \Phi_h - \Phi_f = f h \sin \Phi = \frac{3 \ln n}{4 n^2} \frac{M_S}{G} \mu_0 H \sin \Phi. \quad (3.123)$$

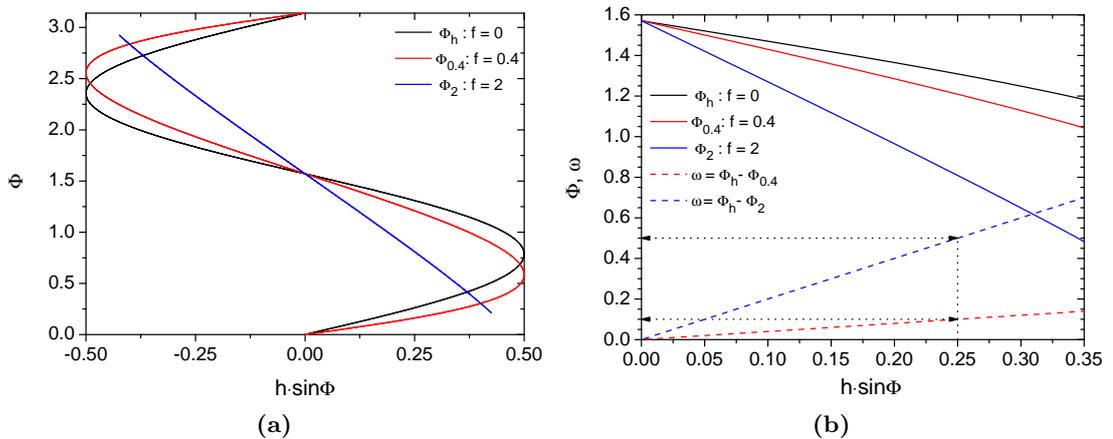
Die Abhängigkeit der Winkel  $\Phi_{h,f}$  vom wirkenden magnetischen Drehmoment  $h \sin \Phi$  lässt sich aus den Magnetisierungskurven  $m_H(h)/m_S = \cos \Phi(h)$  extrahieren ( $\Phi_{h,f}(h) = \arccos(m_H(h)/m_S)$ ).

In Abbildung 3.31 sind exemplarisch die drei Magnetisierungskurven eines SW-Partikels für  $f = 0, 0.4$  und  $2$  aus Abbildung 3.28(d) in einem  $\Phi(h \sin \Phi)$ -Plot dargestellt. Der Bereich  $\Phi = \pi/2 \rightarrow 0$  entspricht in dieser Auftragung dem oberen rechten Quadranten der Magnetisierungskurve.

Um die Entwicklung von  $\Phi$  und damit auch von  $\omega$  bei Anschalten eines Magnetfeldes zu analysieren, ist in Abbildung 3.31(b) jeweils nur der Bereich  $h \sin \Phi = 0 \rightarrow 0.3$  gezeigt. Der Drehwinkel  $\omega$  lässt sich jeweils mittels Gleichung 3.123 bestimmen. Dabei ergibt sich wie erwartet ein linearer Zusammenhang zwischen  $\omega$  und  $h \sin \Phi$ , dessen Steigung gerade der Gel-Faktor  $f$  ist (Glg. 3.123).

Wird  $\omega$  als Funktion von  $\mu_0 H \sin \Phi$  dargestellt, ergibt sich ebenfalls ein linearer Zusammenhang, aus dessen Steigung der Schermodul  $G$  gemäß Gleichung 3.123 wie folgt ermittelt werden kann:

$$G = \frac{3 \ln n M_S \mu_0 H \sin \Phi}{4 n^2 \omega}. \quad (3.124)$$



**Abbildung 3.31:** (a) Auftragung der Magnetisierungskurven eines SW-Partikels für  $f = 0, 0.4$  und  $2$  aus Abbildung 3.28(d) in einem  $\Phi(h \sin \Phi)$ -Plot. (b) Bestimmung des Drehwinkels  $\omega$  des SW-Partikels für  $f = 0.4$  und  $f = 2$ , indem die Differenz  $\omega = \Phi_h - \Phi_f$  gebildet wird (Glg. 3.123).

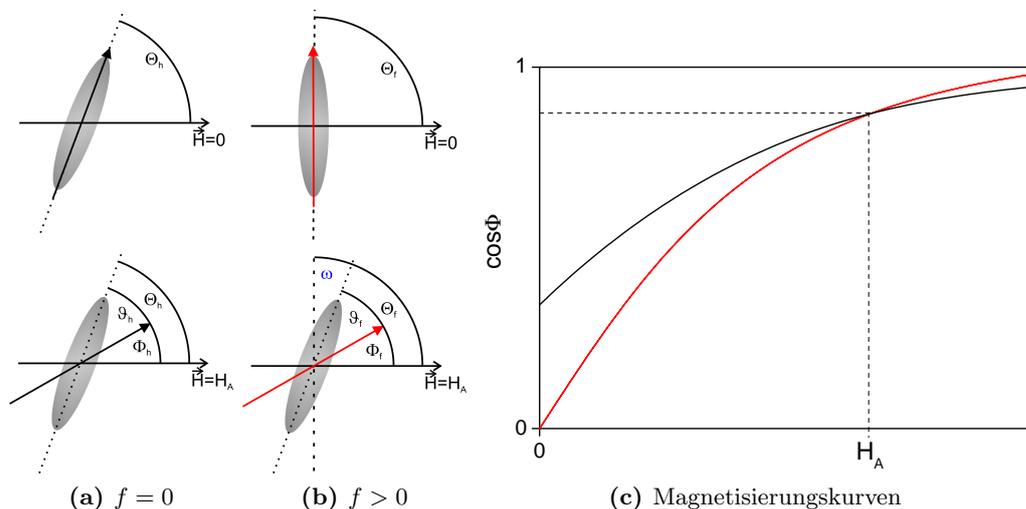
### Verfahren 3: Schnittpunktmethode

Dieses Verfahren entspricht im Wesentlichen dem Verfahren 2 insofern, dass in diesem Fall ebenfalls der Drehwinkel  $\omega$  direkt als Funktion des magnetischen Drehmoments bestimmt und anschließend der Schermodul mit Gleichung 3.124 ermittelt wird. Die Methode zur Bestimmung von  $\omega$  ist jedoch eine andere und ist in Abbildung 3.32 schematisch illustriert. Bei diesem Verfahren wird die Magnetisierung eines SW-Partikels in einer mechanisch harten Matrix für  $\Theta_h < 90^\circ$  und in einer mechanisch weichen Matrix für  $\Theta = 90^\circ$  verglichen.

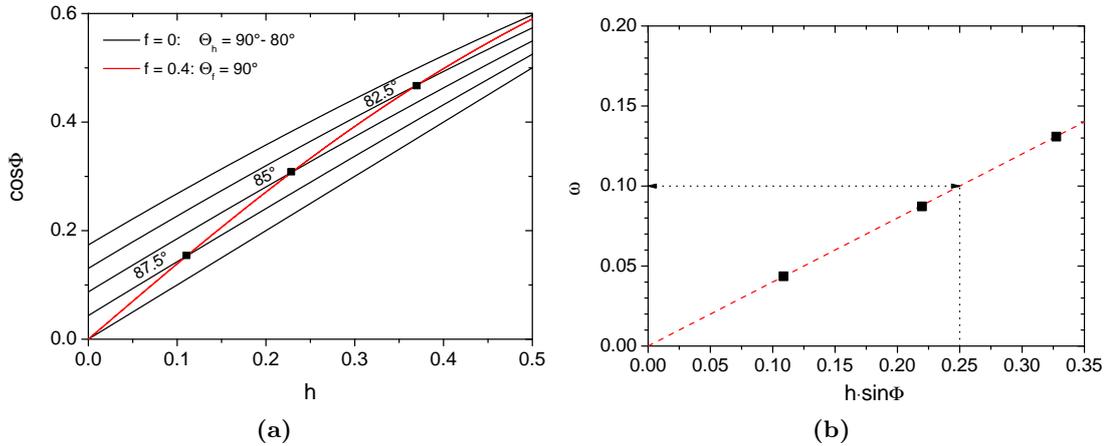
Bei  $H = 0$  hat der SW-Partikel aus Abbildung 3.32(a) eine höhere Magnetisierung ( $\cos\Phi_h > 0$ ) als der SW-Partikel aus Abbildung 3.32(b) ( $\cos\Phi_f = 0$ ). Aufgrund der mechanischen Rotation des SW-Partikels in der weichen Gel-Matrix besitzt dieser jedoch eine höhere Suszeptibilität. Für die beiden dargestellten SW-Partikel existiert eine Magnetfeldstärke  $H = H_A$ , bei der die Magnetisierung und die Winkel  $\Phi$  gleich groß sind ( $\Phi_h = \Phi_f$ ). Damit ist auch das wirkende magnetische Drehmoment  $T_Z = \mu_0 H_A M_S V \sin\Phi$  in beiden Fällen gleich. Unter der Annahme identischer Partikel, muss nach Gleichung 3.112 bei  $H = H_A$  auch der Winkel  $\vartheta$  gleich groß sein ( $\vartheta_h = \vartheta_f$ ). Daraus folgt, dass sich in diesem Fall der Drehwinkel  $\omega$  gerade aus der Differenz der beiden Anfangsorientierungen ergibt:

$$\omega = \Theta_f - \Theta_h = fh \sin\Phi = \frac{3 \ln n}{4n^2} \frac{M_S}{G} \mu_0 H \sin\Phi. \quad (3.125)$$

In Abbildung 3.33(a) ist die Magnetisierungskurve eines SW-Partikels für  $f = 0.4$  und  $\Theta_f = 90^\circ$  sowie die Neukurve von fünf richtungsabhängigen Magnetisierungskurven ( $\Theta_h = 90^\circ - 80^\circ$  mit  $\Delta\Theta = 2.5^\circ$ ) eines SW-Partikels für  $f = 0$  gezeigt. Die  $90^\circ$ -Kurve



**Abbildung 3.32:** (a) - (b) Magnetisierung eines SW-Partikels in einer mechanisch harten Gel-Matrix ( $f = 0$ ) mit der Orientierung  $\Theta_h < 90^\circ$ . (c) - (d) Magnetisierung eines identischen SW-Partikels in einer mechanisch weichen Gel-Matrix ( $f > 0$ ) mit der Anfangsorientierung  $\Theta_f = 90^\circ$ , der zusätzlich um den Winkel  $\omega$  in Feldrichtung dreht.  $H_A$  ist die Feldstärke, bei der der Winkel  $\Phi$  jeweils gleich groß ist ( $\Phi_h = \Phi_f$ ). (e) Magnetisierungskurven der beiden SW-Partikel aus (a) und (c). Der Schnittpunkt bei  $H_A$  mit  $\cos\Phi_h = \cos\Phi_f$  zeigt an, dass der SW-Partikel in der weichen Matrix um den Winkel  $\omega = \Theta_f - \Theta_h$  in Feldrichtung gedreht ist.



**Abbildung 3.33:** (a) Magnetisierungskurve eines SW-Partikels für  $f = 0.4$  und  $\Theta_f = 90^\circ$ , sowie die Neukurve von fünf richtungsabhängigen Magnetisierungskurven ( $\Theta_h = 90^\circ - 80^\circ$  mit  $\Delta\Theta = 2.5^\circ$ ) eines SW-Partikels für  $f = 0$ . (b) Auftragung der drei in Abbildung (a) ermittelten Schnittpunkte gegen das reduzierte magnetische Drehmoment  $h \sin\Phi$  (schwarze Kästchen) und Vergleich mit dem in Abbildung 3.31(b) bestimmten Verlauf (gestrichelte rote Linie).

des SW-Partikels mit  $f = 0.4$  schneidet bei  $h = 0.11$  zunächst die Magnetisierungskurve des SW-Partikels in der harten Matrix mit einer Orientierung von  $\Theta = 87.5^\circ$ . In diesem Fall ist der Partikel in der weichen Matrix somit nach Gleichung 3.125 um  $\omega = 2.5^\circ$  in Feldrichtung gedreht. Im dargestellten Feldbereich  $h = 0 \rightarrow 0.5$  schneidet die Magnetisierungskurve für  $f = 0.4$  zudem die Kurven für  $f = 0$  mit den Anfangsorientierungen  $\Theta = 85^\circ$  und  $82.5^\circ$ , was bedeutet, dass der Partikel in der weichen Matrix bei der entsprechenden Feldstärke um  $5^\circ$  beziehungsweise  $7.5^\circ$  in Feldrichtung rotiert ist. Für die drei Schnittpunkte kann jeweils die Magnetfeldstärke  $h$  sowie der Winkel  $\Phi$  abgelesen und demzufolge das magnetische Drehmoment  $h \sin\Phi$  bestimmt werden. In Abbildung 3.33(b) sind die drei Schnittpunkte ( $\omega = 2.5^\circ, 5^\circ$  und  $7.5^\circ$ ) als Funktion des wirkenden Drehmoments aufgetragen. Die mithilfe der Schnittpunktmethode ermittelten Werte für  $\omega$  sind deckungsgleich mit denen aus Abbildung 3.31(b). Beide Verfahren liefern demnach denselben linearen Verlauf von  $\omega$  als Funktion des magnetischen Drehmoments  $h \sin\Phi$ , dessen Steigung dem Gel-Faktor  $f$  entspricht (Glg. 3.123, bzw. 3.125). Bei einer Auftragung von  $\omega$  gegen  $\mu_0 H$  lässt sich über das Schnittpunktverfahren der Schermodul ebenfalls anhand von Gleichung 3.124 bestimmen.

Prinzipiell lassen sich die drei vorgestellten Verfahren auch verwenden, wenn die Orientierung der Partikel  $\Theta_f \neq 90^\circ$  ist. Allerdings muss die exakte Orientierung bekannt sein. In einem isotropen Ensemble liegt eine statistische Orientierungsverteilung der Hauptrotationsachsen vor, weshalb die Verfahren per se nicht anwendbar sind. Um über die Magnetisierungskurven eines isotropen Ensembles den Gel-Faktor  $f$  und daraus abgeleitet den Schermodul  $G$  zu bestimmen, bedarf es in diesem Fall einer Parametrisierung der Kurven.

### 3.3.4 Verfahren zur Bestimmung des Schermoduls isotroper Ferrogele

Eine Hysterese besitzt zwei charakteristische Messparameter, die Koerzitivität und die Remanenz. In Abbildung 3.34 ist der Verlauf dieser beiden Messgrößen eines isotro-

pen Ensembles von SW-Partikel in Abhängigkeit vom Gel-Faktor  $f$  gezeigt. Die Werte wurden den mithilfe des SW-Modells theoretisch berechneten Magnetisierungskurven entnommen. Dabei ist zu sehen, dass die Remanenz für kleine  $f$ -Werte ( $f < 1$ ) kaum variiert ( $m_r/m_S \approx 0.5-0.49$ ). Im Gegensatz dazu ist die Koerzitivität  $h_C$  deutlich sensibler bezüglich geringer Partikelrotationen (kleine  $f$ -Werte) und wird deshalb für die Bestimmung des Gel-Faktors verwendet.

#### Verfahren 4: Reduzierte Koerzitivität

Für eine Auswertung mithilfe des erweiterten SW-Modells muss in die entsprechende reduzierte Größe umgerechnet werden. Hierfür wird zunächst eine Referenzmessungen eines identischen Ensembles von Nanostäben in einer mechanisch harten Matrix ( $f = 0$ ) durchgeführt. Per Definition beträgt die reduzierte Koerzitivität in diesem Fall  $h_C = 0.48$ , weshalb man über die gemessene Koerzitivität  $\mu_0 H_C^0$  des isotropen Ensembles mit  $f = 0$  die Koerzitivität der Partikel  $\mu_0 H_K$  berechnen kann:

$$\mu_0 H_K = \frac{\mu_0 H_C^0}{0.48}. \quad (3.126)$$

Die gemessene Koerzitivität  $\mu_0 H_C^f$  des isotropen Ensembles in der weichen Gel-Matrix kann dann wie folgt reduziert werden:

$$h_C^f = \frac{\mu_0 H_C^f}{\mu_0 H_K}. \quad (3.127)$$

Der zugehörige Gel-Faktor  $f$  kann schließlich aus dem theoretisch berechneten Verlauf von  $h_C$  als Funktion von  $f$  bestimmt werden, welcher analytisch approximiert werden kann (Abb. 3.34):

$$f(h_C) \approx 0.8 \exp\left[\frac{0.48 - h_C}{2}\right] + 1.3 \exp\left[\frac{0.48 - h_C}{0.34}\right] - 2.1. \quad (3.128)$$

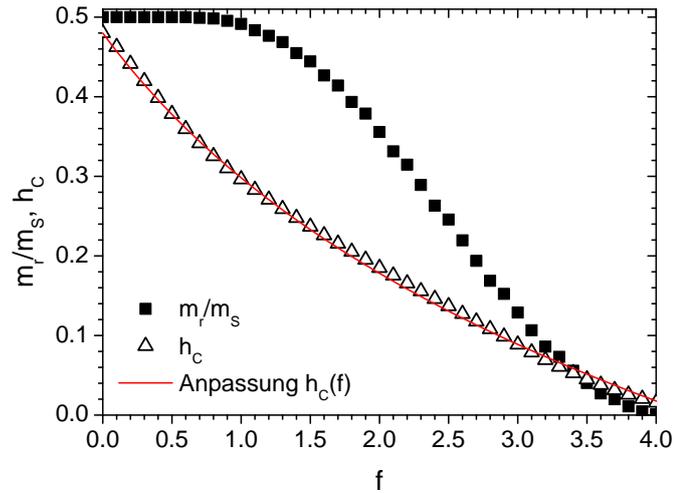
Durch Verwendung von Gleichung 3.128 kann somit der zu  $h_C$  gehörige Gel-Faktor  $f$  bestimmt werden, was schlussendlich die Berechnung des Schermoduls  $G$  der Matrix ermöglicht (Glg. 3.114):

$$G = \frac{3 \ln n}{4n^2} \frac{\mu_0 M_S H_K}{f}. \quad (3.129)$$

Damit wurden nun insgesamt vier Verfahren entwickelt um anhand von Magnetisierungsmessungen den Schermodul  $G$  der umgebenden Matrix abzuschätzen, deren wesentliche Charakteristika im finalen Abschnitt dieses Kapitels zusammengefasst werden. Zudem wird diskutiert, welchen Einfluss eine mögliche Abweichung des Magnetisierungsverhaltens der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Nickelnanostäbe vom SW-Modell auf die verschiedenen Analysemethoden hat.

### 3.3.5 Zusammenfassung der vier Auswerteverfahren

Bei allen vier Messverfahren wird der Schermodul weicher Gele aus einer Analyse von Magnetisierungsmessung bestimmt. Es wird jeweils eine Referenzmessung eines identischen Ensembles (gleiche Partikelabmessungen und magnetische Eigenschaften) in einer harten Matrix benötigt. Die ersten drei Messverfahren können im Fall von uniaxialen



**Abbildung 3.34:** Mithilfe des erweiterten SW-Modells berechneter Verlauf der reduzierten Koerzitivität (weiße Dreiecke) und Remanenz (schwarze Kästchen) eines isotropen Ensembles von SW-Partikeln. Die rote Linie zeigt die Anpassung des Verlaufs von  $h_c(f)$  durch den analytischen Ausdruck in Gleichung 3.128.

Ensembles angewandt werden, wobei die Messung senkrecht zur Vorzugsrichtung ausgewertet wird. In allen drei Fällen wird über die Entwicklung der Magnetisierung als Funktion des effektiven magnetischen Drehmoments die elastische Rotation des Partikels und daraus abgeleitet der Schermodul, bestimmt. Für eine exakte Auswertung müssen die Partikel jeweils vier Voraussetzungen erfüllen:

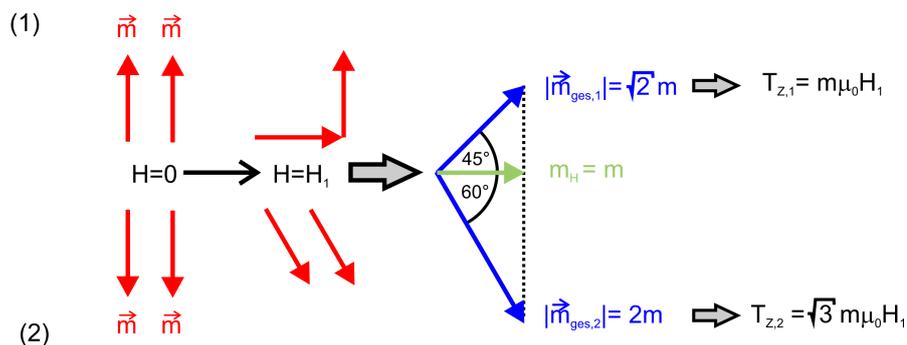
1. Sie müssen einzeln und wechselwirkungsfrei in der Matrix dispergiert sein.
2. Die Partikel müssen ferromagnetische Eindomänenpartikel sein.
3. Sie müssen eine uniaxiale magnetische Anisotropie aufweisen.
4. Bei der reversiblen Rotation aus der Vorzugsrichtung müssen die magnetischen Momente zu jedem Zeitpunkt parallel zueinander stehen (kohärente Rotation).

In Abbildung 3.35 ist schematisch gezeigt, dass bei einer inkohärenten Rotation der Einzelmomente das magnetische Drehmoment, und damit auch die daraus hergeleiteten Schermodule, tendenziell überschätzt werden (Glg. 3.104 und 3.105). Es werden zwei vom Betrag her gleich große magnetische Momente  $\vec{m}$  betrachtet (mit:  $|\vec{m}| = m$ ), die bei  $H = 0$  entlang der Vorzugsrichtung ausgerichtet sind. In (1) ist das *tatsächliche* Verhalten der beiden Momente im homogenen Magnetfeld  $\vec{H}$  gezeigt, welches senkrecht zur Vorzugsrichtung anliegt.

- (1) Bei  $H = H_1$  ist ein Moment gar nicht und das andere komplett in Feldrichtung ausgerichtet. Das resultierende Gesamtmoment ist vom Betrag her  $|\vec{m}_{ges,1}| = \sqrt{2}m$ . Der Winkel zwischen  $\vec{m}_{ges,1}$  und  $\vec{H}$  beträgt  $\Phi = 45^\circ$  und somit gilt für das magnetische Drehmoment:

$$T_{Z,1} = \sqrt{2}m \cos 45^\circ = m. \quad (3.130)$$

Experimentell zugänglich ist jedoch nur das Messsignal  $m_H = m$ . Um den Winkel  $\Phi$  zu bestimmen, wird das Messsignal  $m_H$  auf das Sättigungsmoment



**Abbildung 3.35:** Schematische Darstellung des Einflusses einer inkohärenten Rotation zweier magnetischer Momente auf die Bestimmung des magnetischen Drehmoments  $T_Z$ . Die in (1) und (2) gezeigten Konfiguration der beiden magnetischen Momente liefern bei  $H = H_1$  beide das Messsignal  $m_H = m$ . In (1) ist die *tatsächliche* Konfiguration der beiden magnetischen Momente im Feld  $|\vec{H}| = H_1$  gezeigt. Bei der Auswertung der Magnetisierungskurve  $m_H/m_S \stackrel{!}{=} m_H/2m = \cos\Phi$  wird jedoch die in (2) dargestellte kohärente Rotation der Momente angenommen, weshalb das wirkende magnetische Drehmoment um den Faktor  $\sqrt{3}$  überschätzt wird.

$m_S$  normiert und mit  $\cos\Phi$  gleichgesetzt. Letzteres ist jedoch nur gültig, wenn das Gesamtmoment  $\vec{m}_{ges}$  vom Betrag her immer dem Sättigungsmoment  $m_S = 2m$  entspricht, was bedeutet, dass die magnetischen Momente parallel zueinander sein müssen.

- (2) Damit die zwei magnetischen Momente aus Abbildung 3.35 bei einer kohärenten Rotation bei  $H = H_1$  das Messsignal  $m_H$  liefern, müssen beide um  $30^\circ$  in Feldrichtung gedreht sein. In diesem Fall beträgt das Gesamtmoment  $|\vec{m}_{ges,2}| = m_S = 2m$  und somit das magnetische Drehmoment:

$$T_{Z,2} = 2m \cos 60^\circ = \sqrt{3}m. \quad (3.131)$$

Aus dem gemessenen magnetischen Moment  $m_H$  würde man somit für den Betrag des wirkenden magnetischen Drehmoments den Wert  $T_Z = \sqrt{3}m$  berechnen, was um den Faktor  $\sqrt{3}$  größer ist, als das tatsächliche Drehmoment (Glg. 3.130). Das würde im Endeffekt in einer Überschätzung des Schermoduls resultieren, da die drei Verfahren zur Auswertung von Magnetisierungskurven uniaxialer Ferrogele auf dem Drehmomentgleichgewicht aus Gleichung 3.111 basieren.

Das vierte Messverfahren wird ausschließlich zur Auswertung von Magnetisierungsmessungen isotroper Ensembles verwendet. Hierbei wird nicht die Partikelrotation direkt analysiert, sondern die Abnahme der Koerzitivität als Maß für die elastischen Eigenschaften der Matrix herangezogen. Der theoretisch erwartete Verlauf der Koerzitivität in Abhängigkeit vom Gel-Faktor  $f$  und damit vom Schermodul  $G$  ergibt sich aus den Berechnungen der Magnetisierungskurven mithilfe des erweiterten SW-Modells. Im Verlauf einer Magnetisierungsmessung erfolgen im isotropen Ensemble irreversible Ummagnetisierungen. Für eine exakte Auswertung, sollten die verwendeten Partikel demzufolge, zusätzlich zu den bereits genannten Annahmen, auch bezüglich der irreversiblen Ummagnetisierung mit dem SW-Modell konform sein:

5. Die Ummagnetisierung der Partikel erfolgt durch eine delokalisierte kohärente Rotation der atomaren magnetischen Momente.

Es ist kaum möglich abzuschätzen, welchen Einfluss eine Abweichung des Ummagnetisierungsverhaltens auf den  $h_C(f)$ -Verlauf hat. Allerdings kann gezeigt werden, dass zumindestens bei idealen SW-Partikeln die Abnahme von  $h_C$  mit steigendem  $f$ -Wert überwiegend durch die reversible Partikelrotation bestimmt wird während die irreversiblen Ummagnetisierungen nur einen geringen Einfluss haben.

Ein Vergleich der Koerzitivität eines isotropen Ensembles aus SW-Partikeln für  $f = 0$  ( $h_C = 0.48$ ) mit dem richtungsabhängigen Verlauf des Nukleationsfeldes  $h_N$  zeigt, dass im isotropen Ensemble, ausgehend aus dem remanenten Zustand bis zum Erreichen der Koerzitivfeldstärke, keine irreversiblen Ummagnetisierungen stattfinden. Die Abnahme der magnetischen Momente erfolgt also bis  $h_C$  fast ausschließlich durch reversible Rotation der einzelnen atomaren magnetischen Momente aus der Vorzugsrichtung. Wird der Gel-Faktor erhöht, kann der Stab zusätzlich mechanisch in Feldrichtung drehen. Bis zum Erreichen der Koerzitivfeldstärke erfolgt demnach sowohl eine reversible Rotation der Momente aus der Vorzugsrichtung als auch die ebenfalls reversible Drehung des gesamten Partikels. Irreversible Ummagnetisierungsprozesse werden also eher unterdrückt, weshalb im Fall einer identischen Ausgangssituation – sprich Remanenz – die Abnahme der Koerzitivität nur auf die mechanische Rotation des Partikels zurückzuführen ist. Im Rahmen des erweiterten SW-Modells ist dies für ein isotropes Ensemble bis zu einem Wert des Gel-Faktors von ungefähr  $f = 1$  erfüllt ( $m_r/m_S = 0.5$ ). Für  $f > 1$  muss jedoch zusätzlich die Abnahme der Remanenz berücksichtigt werden, weshalb spätestens in diesem Bereich das Ummagnetisierungsverhalten relevant ist.

Alle wesentlichen Informationen bezüglich der vier Messverfahren sind nochmal in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

	Verfahren 1	Verfahren 2	Verfahren 3	Verfahren 4
Messkurve ( $f > 0$ )		$\Theta_f = 90^\circ$		isotrop
Referenzmessung ( $f = 0$ )	$\Theta_h = 90^\circ$	$\Theta_h = 90^\circ$	$\Theta_h < 90^\circ$	isotrop
Messgröße	$\chi_0 = 1 + f$	$\omega = fh \sin \Phi$	$\omega = fh \sin \Phi$	$h_C(f)$
Bestimmung von $G$	Glg. 3.120	Glg. 3.124	Glg. 3.124	Glg. 3.129
notwendige Größen	$n, K_s$	$n$	$n$	$n, H_K$
Annahmen bzgl. der Partikel	<ul style="list-style-type: none"> <li>- sie sind wechselwirkungsfrei in der Matrix dispergiert</li> <li>- es handelt sich um ferromagnetische Eindomänenpartikel</li> <li>- sie besitzen eine uniaxiale magnetische Anisotropie</li> <li>- kohärente reversible Rotation der magnetischen Momente</li> </ul>			<ul style="list-style-type: none"> <li>+ kohärente und delokalisierte Ummagnetisierung</li> </ul>

**Tabelle 3.2:** Auflistung der relevanten Charakteristika der vier Messmethoden zur Bestimmung des Schermoduls  $G$  weicher Gel-Matrizen.

## 4 Charakterisierungsmethoden

Eine vollständige Charakterisierung der Ferrogele beinhaltet neben der Untersuchung ihrer magnetischen Eigenschaften auch die strukturelle Charakterisierung der Nickelnanostäbe sowie der Verteilung der Stäbe in der Hydrogel-Matrix. Hierfür wird auf die Elektronenmikroskopie zurückgegriffen. Mittels eines Rasterelektronenmikroskops und eines Transmissionselektronenmikroskops kann die Geometrie der Nickelnanostäbe bestimmt werden. Zusätzlich erlauben elektronenmikroskopische Untersuchungen die Kontrolle der einzelnen Prozessschritte während der Templatsynthese. Insbesondere Kenntnisse über die Struktur der porösen Aluminiumoxidschicht sind dabei von Interesse.

Daher wird zunächst die Funktionsweise von Elektronenmikroskopen im Allgemeinen und von Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopen im Speziellen vorgestellt. Anschließend wird dargelegt, wie mit einem **Vibrating Sample Magnetometers (VSM)** die magnetischen Eigenschaften der Ferrogele untersucht werden können. Zudem wurden die makroskopischen elastischen Eigenschaften von Gelatine-Gelen mittels eines Rotationsrheometers untersucht, dessen Funktionsweise im abschließenden Teil erklärt wird.

### 4.1 Elektronenmikroskopie

Elektronenmikroskope verwenden für die Abbildung von Objekten einen Elektronenstrahl, der im Fall einer thermischen Elektronenquelle in einer Glühkathode erzeugt, durch einen Wehneltzylinder gebündelt und anschließend zu einer Anode hin beschleunigt wird. Abhängig von der Beschleunigungsspannung  $U$ , die die Elektronen dabei durchlaufen, können sehr kleine Wellenlängen  $\lambda$  erzeugt werden [129]:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU(1 + \frac{eU}{2m_0c^2})}}. \quad (4.1)$$

Hierbei ist  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $m_0$  die Ruhemasse eines Elektrons,  $e$  dessen Elementarladung und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Für typische Beschleunigungsspannungen von  $U = 20 - 200$  kV berechnet sich die Wellenlänge des Elektronenstrahls zu  $\lambda = 8.59 - 2.51$  pm. Da das maximale Auflösungsvermögen eines Mikroskops direkt proportional ist zur Wellenlänge des verwendeten Strahls, erklärt sich das hohe Auflösungsvermögen von Elektronenmikroskopen im Vergleich zu Lichtmikroskopen ( $\lambda = 380 - 750$  nm). Mit modernsten Elektronenmikroskopen können heutzutage bereits subatomare Auflösungen (0.1 nm) erreicht werden [130]. Hierfür ist es von entscheidender Bedeutung, dass sich der gesamte Aufbau im Hochvakuum befindet. Zudem muss der Elektronenstrahl durch magnetische Rundlinsen gebündelt und genau fokussiert werden. Prinzipiell lassen sich Elektronenmikroskope hinsichtlich der Art der Bilderzeugung unterteilen. Bei Rasterelektronenmikroskopen wird der Elektronenstrahl zeilenweise über

die Probenoberfläche geführt [131]. Dabei entstehen bei der Wechselwirkung zwischen der Probe und den Elektronen verschiedene Signale, wie zum Beispiel Sekundärelektronen, rückgestreute Elektronen oder Röntgenstrahlung, die für die Bilderzeugung beziehungsweise die chemische Analyse verwendet werden können. Bei den sogenannten Rühbildmikroskopen wird der Objektbereich mit einem feststehenden Elektronenstrahl bestrahlt. Bekanntester Vertreter hierbei sind die Transmissionselektronenmikroskope [129]. In diesem Fall werden die Elektronen nach dem Durchgang durch die Probe für die Bilderzeugung verwendet, was bedeutet, dass die untersuchten Objekte elektronentransparent sein müssen ( $D \lesssim 100 \text{ nm}$ ). In dickeren Bereichen erscheint die TEM-Aufnahme entsprechend dunkler (Dickkontrast). In kristallinen Proben kommt es beim Durchgang des Elektronenstrahls durch die Probe zusätzlich zu einem Beugungskontrast aufgrund der Elektronenbeugung des einfallenden Strahls an den Atomebenen. Werden die gestreuten Strahlen abgeblendet und nur der Primärstrahl aufgenommen, erhält man eine sogenannte Hellfeldaufnahme. In einer polykristallinen Probe erscheinen die einzelnen Kristallite dabei mit unterschiedlichen Grauwerten, die jeweils von der Orientierung abhängen. Bei Verwendung eines Anteils der gebeugten Strahlen zur Bildentstehung wiederum spricht man von einer sogenannten Dunkelfeldaufnahme, bei der nur die diesen Beugungsanteil verursachenden Kristallite hell abgebildet werden.

### Rasterelektronenmikroskop (REM)

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten REM handelt es sich um das Modell *JSM-7000F* der Firma *Jeol* mit einer Beschleunigungsspannung von  $U = 20 \text{ kV}$ . Für die Bilderzeugung wurden ausschließlich die beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe freigesetzten Sekundärelektronen als Signal verwendet. Die dadurch erhaltenen Bilder zeichnen sich durch eine hohe Auflösung mit großer Tiefenschärfe aus.

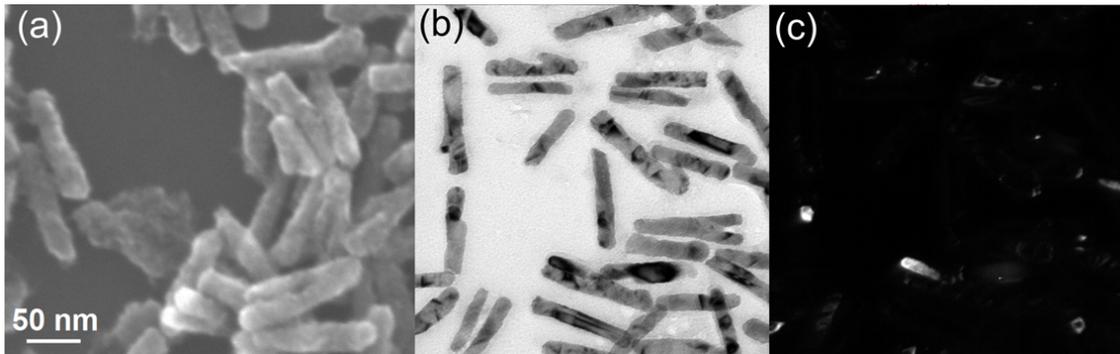
Die Templatschichten werden untersucht, indem die gesamte Folie in die Probenkammer eingeschleust wird. Für die Charakterisierung der herausgelösten Nickelnanostäbe werden Stücke von Siliziumwafern als Probenhalter verwendet, auf die etwa  $2.5 \mu\text{l}$  der kolloidalen Suspension mit einer Pipette aufgetropft wird. Ein Vorteil der REM-Aufnahmen der Nanostäbe ist, dass der Nanostab inklusive der organischen Surfactant-Hülle abgebildet wird (Abb. 4.1(a)).

Zusätzlich wurde für die Untersuchung des Dispersionsgrades der Nickelnanostäbe in den Ferrogelen ein ESEM (Environmental Scanning Electron Microscop) der Firma *FEI Quanta* verwendet (Modell: *400 FEG*). Das Ferrogel wird hierfür verflüssigt und  $2.5 \mu\text{l}$  des Sols auf ein mit einem Kohlenstofffilm beschichtetes Kupfernetz getropft.

### Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

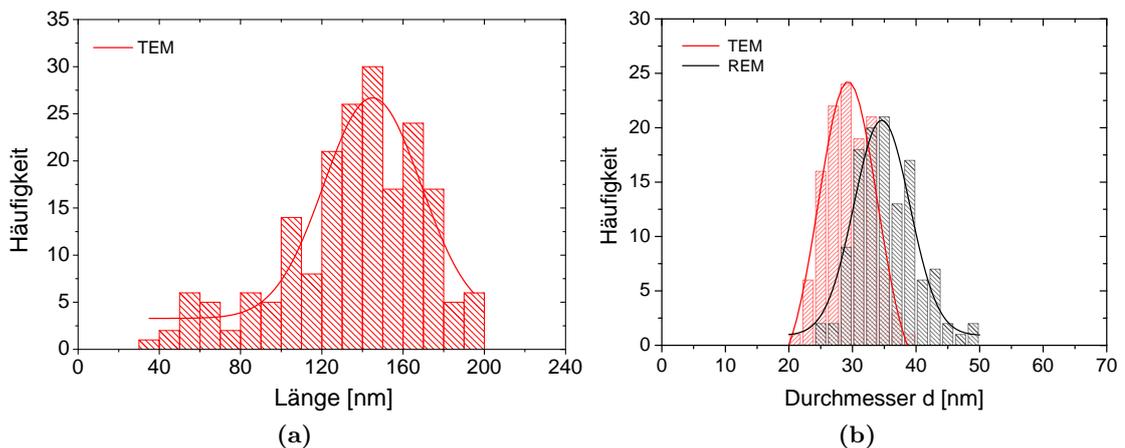
Die Nanostäbe wurden zusätzlich mit einem TEM *JEM 2011* der Firma *Jeol* untersucht. Hierfür wird ein Tropfen der verdünnten Suspension auf ein mit einem Kohlenstofffilm überzogenes Kupfernetz gegeben. Im Gegensatz zum REM ist in diesem Fall ausschließlich der Nickelnanostab zu erkennen (Abb. 4.1(b)). Außerdem lässt sich mithilfe von Dunkelfeldaufnahmen der Nanostäbe ihre nanokristalline Substruktur abbilden (Abb. 4.1(c)).

Aus den TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.1(b) und (c) lässt sich schließen, dass die Nickelnanostäbe überwiegend linear sind und im Vergleich zu Zylindern nur leichte Inhomogenitäten wie Stabdurchmesserfluktuationen oder irreguläre Stabenden aufweisen.



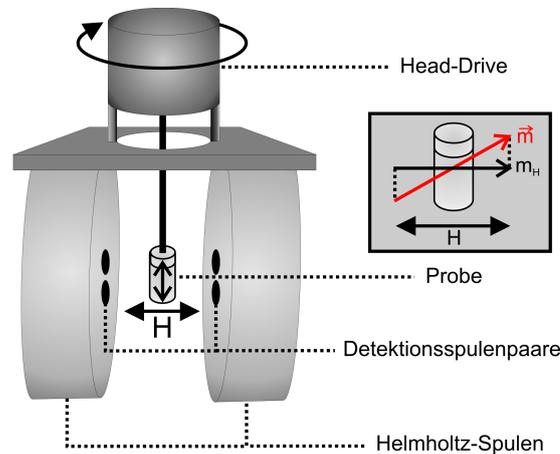
**Abbildung 4.1:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Nickelnanostäben: (a) REM-Aufnahme, (b) TEM-Hellfeldaufnahme und (c) komplementäre TEM-Dunkelfeldaufnahme.

Zudem offenbaren die Hell- (unterschiedliche Grauwerte) und Dunkelfeldaufnahmen (helle Bereiche), dass die Stäbe eine nanokristalline Substruktur besitzen. Die Auswertung mehrerer solcher TEM-Aufnahmen (insgesamt  $\sim 100$  Nanostäbe) ergibt die in Abbildung 4.2 gezeigten Histogramme für den Durchmesser  $d_T$  und die Länge  $l_T$  der Stäbe, die jeweils durch eine Gaußverteilungsfunktion angepasst werden können. Der arithmetische Mittelwert der beiden Verteilungen beträgt dabei  $\langle d \rangle_T = 29$  nm beziehungsweise  $\langle l \rangle_T = 137$  nm. Werden analog die REM-Aufnahmen ausgewertet, ergibt sich für den Durchmesser  $d_R$  eine Verteilung, die im Vergleich zur TEM-Auswertung zu größeren Werten hin verschoben ist ( $\langle d \rangle_R = 35$  nm, Abb. 4.2). Ursache hierfür ist die organische Surfactant-Schicht, deren mittlere Dicke  $D_S$  durch die Differenz der beiden Mittelwerte für den Durchmesser abgeschätzt werden kann. In diesem Fall erhält man  $D_S = (35 \text{ nm} - 29 \text{ nm})/2 = 3$  nm.



**Abbildung 4.2:** (a) Häufigkeitsverteilung der durch TEM-Aufnahmen bestimmten Länge  $l_T$  der Nickelnanostäbe aus Abbildung 4.1(b). Der Mittelwert beträgt  $\langle l \rangle_T = 137$  nm. Die durchgezogene Linie ist die Anpassung mit einer Gaußverteilungsfunktion. (b) Häufigkeitsverteilung des durch TEM- und REM-Aufnahmen bestimmten Durchmessers  $d_{T,R}$  der Nickelnanostäbe aus Abbildung 4.1(a) und (b). Der Mittelwert beträgt  $\langle d \rangle_T = 29$  nm beziehungsweise  $\langle d \rangle_R = 35$  nm. Die durchgezogenen Linien sind in beiden Fällen Anpassungen mit einer Gaußverteilungsfunktion.

## 4.2 Statische Magnetisierungsmessungen

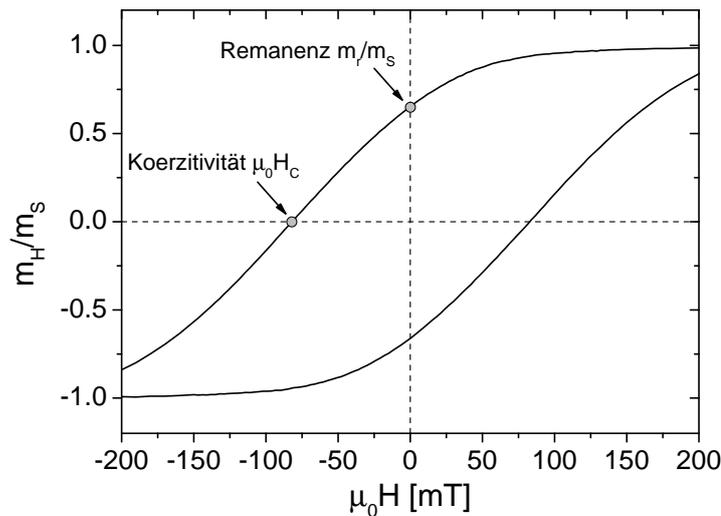


**Abbildung 4.3:** Schematischer Aufbau eines Vibrating Sample Magnetometers (VSM).

Als Probenhalter für die VSM-Messungen der Ferrogel werden Teflon-Zylinder mit einem Fassungsvermögen von  $V = 170 - 200 \mu\text{l}$  verwendet. In diese wird das Ferrogel-Sol mit einer Pipette abgefüllt und mit Nesco-Folie abgedichtet. Das Aushärten der Gele findet im Probenhalter bei Raumtemperatur ( $T = 20 - 21 \text{ }^\circ\text{C}$ ) statt. Für die Magnetisierungsmessungen ist zu beachten, dass die Teflon-Behälter ein diamagnetisches Signal liefern, welches von der gemessenen Kurve abgezogen werden muss.

Bei dem verwendeten Magnetometer handelt es sich um ein Vibrating Sample Magnetometer *VSM 7400* der Firma *Lakeshore*, bei dem ein statisches Magnetfeld in einem Bereich von  $-0.8 \text{ T} \leq \mu_0 H \leq 0.8 \text{ T}$  von einem Helmholtz-Spulenpaar erzeugt wird (Abb. 4.3). Der Probenhalter wird im homogenen Bereich des Feldes positioniert und durch einen Head-Drive in Schwingung gebracht. Die daraus resultierende zeitliche Änderung der magnetischen Flussdichte induziert in zwei Detektionsspulenpaaren eine Spannung. Durch eine vorherige Kalibrierung mit einer Eichprobe kann über die Messung der Induktionsspannung das magnetische Moment  $m_H$  der Probe in Feldrichtung bestimmt werden. Um die feldabhängige Magnetisierung der Ferrogel zu bestimmen, müsste das gemessene magnetische Moment  $m_H$  durch das Gesamtvolumen  $V$  der Gele dividiert werden ( $M_H = m_H/V$ ). In dieser Arbeit werden jedoch in der Regel normierte Magnetisierungskurven gezeigt, was bedeutet, dass das Messsignal  $m_H$  durch das Sättigungsmoment der Probe  $m_S$  geteilt wird. Zudem ist wichtig, darauf hinzuweisen, dass ausschließlich das SI-Einheitensystem verwendet wird. Demzufolge wird das reduzierte magnetische Moment  $m_H/m_S$  gegen die magnetische Induktion  $\mu_0 H$  [T] aufgetragen, mit  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Tm}}{\text{A}}$ .

In Abbildung 4.4 ist exemplarisch die quasi-statische Raumtemperatur-Magnetisierungskurve eines mit Nickel befüllten porösen Aluminiumoxid-Templats gezeigt, bei der das Magnetfeld parallel zu den langen Stabachsen angelegt war. Zwei wichtige Messgrößen sind dabei die reduzierte Remanenz  $m_r/m_S = 0.57$  der Probe sowie die Koerzitivität  $\mu_0 H_C = 82.8 \text{ mT}$ . Um eine solche Hysterese aufzunehmen, stehen zwei verschiedenen Messverfahren zur Verfügung:



**Abbildung 4.4:** Magnetisierungskurve eines mit Nickel befüllten porösen Aluminiumoxid-Templats bei Ausrichtung der Stabachsen parallel zur Magnetfeldrichtung.

- *point-by-point*: In diesem Fall werden die vorher angegebenen Magnetfelder exakt angefahren. Das Feld wird für eine festgelegte Zeit  $t_H$  gehalten und dabei der Mittelwert des magnetischen Moments  $m_H$  gemessen. Anschließend wird der nächste Feldwert angefahren.
- *continuous*: Hierbei wird das Magnetfeld kontinuierlich mit der angegebenen Rate verfahren. Das gemessene magnetische Moment  $m_H$  wird in diesem Fall jeweils über einen kleinen Feldbereich gemittelt und entsprechend ausgegeben.

Bei anisotropen Proben kann zusätzlich richtungsabhängig gemessen werden, indem der Head-Drive, wie in Abbildung 4.3 gezeigt, um eine vertikale Achse gedreht wird. Die Auflösung beträgt dabei etwa  $0.1^\circ$ .

Die Magnetisierungsmessungen fanden alle bei Raumtemperatur ( $T = 20\text{--}21^\circ\text{C} \rightarrow T \approx 293\text{ K}$ ) und in der Regel im *point-by-point*-Modus statt. Der Abstand der einzelnen Messpunkte sowie die Wartezeit  $t_H$  waren bei allen Messungen nahezu identisch. Ausnahmen bilden die ratenabhängigen Magnetisierungsmessungen für die Bestimmung der Aktivierungsvolumina, die zwar auch bei Raumtemperatur, jedoch im sogenannten *continuous*-Modus gemessen wurden. Wichtig hierbei war, dass die Rate während der gesamten Messung konstant blieb. Alle Magnetisierungskurven wurden im Bereich  $\mu_0 H = 700\text{ mT} \rightarrow -700\text{ mT} \rightarrow 700\text{ mT}$  aufgenommen.

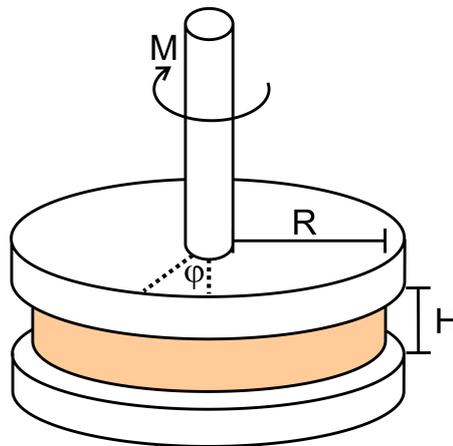
Die Ausrichtung der Nickelnanostäbe bei der Herstellung der uniaxialen Ferrogele fand im VSM selber statt (Kap. 2.4.2). Als *Vorzugsrichtung* der uniaxialen Ferrogele wird im Folgenden daher die Richtung definiert, in die das Magnetfeld während des Aushärtvorgangs gezeigt hat. Durch eine Drehung des Head-Drives konnten dann richtungsabhängige Magnetisierungskurven aufgenommen werden, wobei  $\Theta$  den Winkel zwischen der Vorzugsrichtung des uniaxialen Ferrogeles und dem während der Magnetisierungsmessung angelegten homogenen Magnetfelds bezeichnet.

### 4.3 Rheometermessungen

In Abbildung 4.5 ist schematisch ein Rotationsrheometer mit Platten-Platten-Geometrie dargestellt. Aus dem angelegten Drehmoment  $M$  und dem Radius des Probenkörpers  $R$  lässt sich die Scherspannung gemäß  $\tau = 2M/(\pi R^3)$  berechnen und für die Scherung  $\gamma$  gilt  $\gamma = \varphi R/H$  [132]. Wie bereits in Kapitel 3.1.3 erwähnt, resultiert bei Festkörpern eine konstante Scherspannung  $\tau$  in einer konstanten Scherung  $\gamma$ , mit der Proportionalitätskonstante  $G$  [85]

$$G = \frac{\tau}{\gamma}, \quad (4.2)$$

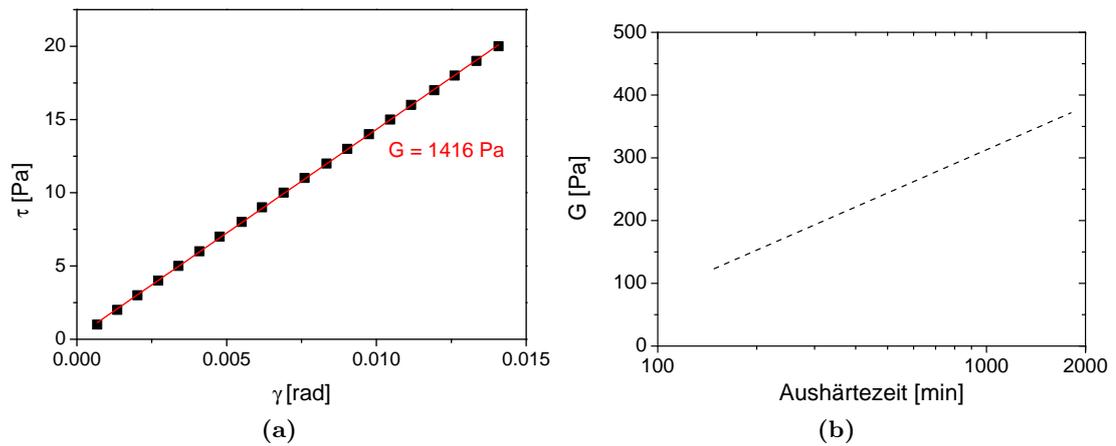
dem sogenannten Scher- oder Schubmodul.



**Abbildung 4.5:** Schematische Darstellung eines Rotationsrheometers mit Platten-Platten-Geometrie. Zwischen den beiden planaren Platten befindet sich der zu untersuchende Probenkörper mit dem Radius  $R$  und der Höhe  $H$ .

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Rheometer handelt es sich um das Modell *Mars 2* der Firma *Thermo Scientific* aus der Arbeitsgruppe von Prof. C. Wagner. Dieses wurde für die Messung des Gleichgewichtsmoduls  $G$  von Gelatine-Gelen unter Verwendung einer Platten-Platten-Geometrie im statischen Modus betrieben. Dabei ist darauf zu achten, dass es sich bei dem Probenkörper um einen oblaten Zylinder mit bekannter Geometrie handelt. Zudem ist zu beachten, dass die Probenkammer nicht abgedichtet werden kann, was eine Verdampfung des Lösungsmittels zur Folge hat. Daher wurden für die Bestimmung des Schermoduls von Gelatine-Gelen in Abhängigkeit von der Aushärtezeit mehrere Proben mit gleicher Gelatine-Konzentration hergestellt. Die Proben wurden luftdicht verpackt und jeweils in unterschiedlichen Stadien der Gelnetworkbildung bei der gleichen Temperatur  $T = 20^\circ\text{C}$  gemessen. Da eine Messung nur ungefähr 5 Minuten dauert, ist die Verdampfung von Wasser während einer Messung vernachlässigbar. In Abbildung 4.6(a) ist exemplarisch die Messung von einem Gelatine-Gel mit  $c = 10\text{ wt}\%$  nach einer Aushärtezeit von  $t = 151\text{ min}$  gezeigt. Man erhält einen linearen Zusammenhang zwischen der angelegten Scherspannung  $\tau$  und der gemessenen Scherung  $\gamma$ . Aus der Steigung berechnet sich in diesem Fall der Schermodul  $G$  mithilfe des Hooke'schen Gesetzes (Glg. 4.2) zu  $G = 1416\text{ Pa}$ .

Im späteren Verlauf sollen die mit solchen Rheometermessungen ermittelten Schermodule von Gelatine-Gelen mit denen verglichen werden, die mithilfe der im vorherigen Kapitel eingeführten Messverfahren bestimmt werden. Die untersuchten weichen Fer-



**Abbildung 4.6:** (a) Auftragung der bei einer statischen Rheometermessung angelegten Scherkraft  $\tau$  in Abhängigkeit von der gemessenen Scherung  $\gamma$ . Bei der untersuchten Probe handelt es sich um ein Gelatine-Gel mit einer Gelatinekonzentration von  $c = 10$  wt% nach einer Aushärtezeit von  $t = 151$  min.

(b) Verlauf des Schermoduls eines Gelatine-Gels mit 2.5 wt% Gelatine.

rogele haben dabei einen Gelatine-Anteil von  $c \leq 2.5$  wt%. Da mit dem in dieser Arbeit verwendeten Rheometer die Charakterisierung von so weichen Gelatine-Gelen nicht möglich war, wurde zunächst der Gleichgewichtsmodul von Gelatine-Gelen mit 10 wt% Gelatine in Abhängigkeit von der Aushärtezeit bestimmt. Anhand der ermittelten Werte wurde dann mittels Gleichung 3.12 der zeitabhängige Schermodul für Gelatine-Gele mit 2.5 wt% berechnet und unter der Annahme eines logarithmischen Anstiegs angepasst. Damit erhält man bei Raumtemperatur den in Abbildung 4.6(b) gezeigten Verlauf des Schermoduls eines Gelatine-Gels mit 2.5 wt% als Funktion von der Aushärtezeit.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der strukturellen und magnetischen Charakterisierung von insgesamt sieben Proben gezeigt. Die magnetische Charakterisierung gliedert sich dabei in die zwei in der Einleitung genannten Themenschwerpunkte:

- (1) Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der Nickelnanostäbe in Abwesenheit dipolarer Wechselwirkungen durch Herstellung verdünnter Dispersionen unter Verwendung mechanisch harter Hydrogele als Matrix (Gelatine-Konzentration  $c = 10 \text{ wt}\%$ ).
- (2) Untersuchung der elastischen Eigenschaften mechanisch weicher Hydrogele mittels quasi-statischer Magnetisierungsmessungen, unter Verwendung der Nickelnanostäbe als Sonden (Gelatine-Konzentration  $c \leq 2.5 \text{ wt}\%$ ).

Für eine quantitative Analyse ist in beiden Fällen die zunächst präsentierte **strukturelle Charakterisierung der Nickelnanostäbe** durch REM- und TEM-Analyse von großer Bedeutung. Insbesondere der Durchmesser  $d$ , das Aspektverhältnis  $n = l/d$  und das Volumen  $V$  der Stäbe sind für die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der Stäbe beziehungsweise für die Untersuchung der elastischen Eigenschaften der umgebenden Matrix entscheidende Kenngrößen. In Kapitel 3.2.3 konnte gezeigt werden, dass Nickelnanostäbe unterhalb eines kritischen Durchmessers  $d_c \approx 42 \text{ nm}$  Eindomänenpartikel sind (Glg. 3.36). Zudem sollte unterhalb des kritischen Durchmessers  $d_{c,koh} \approx 24.6 \text{ nm}$  die Ummagnetisierung kohärent erfolgen (Glg. 3.89). Das Aspektverhältnis wiederum hat entscheidenden Einfluss auf die Formanisotropiekonstante der Stäbe (Glg. 3.40) und damit im Rahmen des SW-Modells ebenfalls auf ihre Koerzitivität (Glg. 3.57). Auch bei den vier Verfahren zur Bestimmung des Schermoduls weicher Ferrogate geht das Aspektverhältnis mit in die Berechnung ein (Tab. 3.2). Zudem muss beachtet werden, dass die in Gleichung 3.105 eingeführten Volumina  $V_{mag}$  und  $V_{geo}$  nicht wie in Kapitel 3.3 angenommen gleich groß sein müssen. Daher werden für die Stäbe, die zur Charakterisierung weicher Ferrogate verwendet werden, beide Volumina separat abgeschätzt (Probe 1–5). Im daran anschließenden Abschnitt **magnetische Charakterisierung der Nickelnanostäbe** soll dann untersucht werden, ob die Ensembles der Stäbe hinsichtlich ihres Magnetisierungsverhaltens durch das SW-Modell adäquat beschrieben werden. Hierfür müssen die in den Gel-Matrizen dispergierten Nickelnanostab-Ensembles fünf wichtige Annahmen erfüllen (Tab. 3.2):

1. Die Stäbe müssen einzeln und somit wechselwirkungsfrei in der Gel-Matrix dispergiert sein. Bereits anhand der ESEM-Aufnahmen in Abbildung 2.12 kann man davon ausgehen, dass diese Bedingung erfüllt ist. Um diesen Befund zu verifizieren werden Henkel-Plots der Ferrogate aufgenommen, mit denen untersucht werden kann, ob dipolare Wechselwirkungen in signifikanter Stärke zwischen den Stäben existieren. Eine Abwesenheit dipolarer Wechselwirkungen ist zunächst einmal zwingend notwendig, damit über die Magnetisierungsmessungen der harten Ferrogate

ausschließlich die magnetischen Eigenschaften der individuellen Nanostäbe charakterisiert werden können. Außerdem kann man die Ergebnisse der Henkel-Plots der harten Ferrogele in erster Näherung auf die entsprechenden weichen Ferrogele übertragen, da für die Herstellung der Gele einer Probe jeweils dasselbe Fluid verwendet wurde und auch die Herstellungsprozedur praktisch identisch war.

2. Die Nickelnanostäbe müssen ferromagnetische Eindomänenpartikel sein. Als Kriterium wird die Remanenz bei der Messung parallel zur aufgeprägten Vorzugsrichtung der harten Ferrogele verwendet ( $\Theta = 0^\circ$ ). Im Idealfall eines Eindomänenzustands sollte diese  $m_r/m_S = 1$  betragen.
3. Sie müssen eine uniaxiale Anisotropie aufweisen. In diesem Fall erwartet man, dass die Remanenz der Stäbe mit größer werdendem  $\Theta$  gemäß  $m_r/m_S = \cos\Theta$  abfällt.
4. Bei der Messung senkrecht zur Vorzugsrichtung müssen die magnetischen Momente kohärent in Feldrichtung drehen. Hierfür wird aus der Messung senkrecht zur Vorzugsrichtung die Anisotropieenergiedichte der Stäbe ermittelt und überprüft, ob sie den für Uniaxialität erwarteten Verlauf  $K_s \sin^2\vartheta$  aufweist (Glg. 3.21). Sollten die magnetischen Momente inkohärent aus der Stabachse herausdrehen, wäre die Magnetisierung der Stäbe vom Betrag her nicht immer gleich groß und somit das magnetische Drehmoment  $T_Z \neq \mu_0 H M_S \sin\Phi$ . In diesem Fall würde man davon ausgehen, dass die über das Drehmomentgleichgewicht  $T_s = T_Z$  (Glg. 3.77) ermittelte Formanisotropieenergie von der erwarteten Funktionalität  $E_s \propto \sin^2\vartheta$  abweicht.
5. Die irreversible Ummagnetisierung muss ebenfalls kohärent erfolgen. Als entscheidende Messgröße wird die Koerzitivität der Nickelnanostäbe verwendet. Zum einen wird der Absolutwert bei  $\Theta = 0^\circ$  und zum anderen die Richtungsabhängigkeit im Bereich  $\Theta = 0^\circ - 90^\circ$  mit denen für SW-Partikel verglichen.

Die Ergebnisse der magnetischen Charakterisierung der Nickelnanostäbe sind für den abschließenden Abschnitt **magnetische Charakterisierung der weichen Ferrogele** entscheidend, da bei der Herleitung der vier Analyseverfahren für die Bestimmung des Schermoduls der weichen Ferrogele mittels Magnetisierungsmessungen angenommen wird, dass die Stäbe uniaxiale ferromagnetische Eindomänenpartikel sind deren magnetischen Momente kohärent in Feldrichtung drehen (Verfahren 1–4) und zudem kohärent ummagnetisieren (Verfahren 4). Zunächst werden die Magnetisierungsmessungen von vier Proben ausgewertet, bei denen neben einem harten Ferrogel auch jeweils ein weiches Ferrogel ( $c = 2.5 \text{ wt}\%$ ) im isotropen und uniaxialen Zustand gemessen wurde (Probe 1–4). Es wird überprüft, ob bei jeweils derselben Probe mit den vier Analyseverfahren identische Ergebnisse für den Schermodul erzielt werden. Außerdem werden die Ergebnisse der vier Proben untereinander verglichen. Da die Gelatine-Matrizen dieselbe Gelatine-Konzentration besitzen, sollte für alle vier Proben vom Betrag her derselbe Schermodul ermittelt werden. Anschließend erfolgt die Charakterisierung der weichen Ferrogele einer Probe die unterschiedliche Gelatine-Konzentrationen besitzen ( $c = 2.5, 2$  und  $1.5 \text{ wt}\%$ ), um den Einfluss von  $c$  auf das Schermodul zu analysieren (Probe 5). Die ermittelten Schermodule aller fünf Proben werden zudem jeweils mit den Ergebnissen makroskopisch rheologischer Untersuchungen von Gelatine-Gelen verglichen. Um zu überprüfen, ob mit den in dieser Arbeit entwickelten Analyseverfahren tatsächlich die mechanischen Eigenschaften der Matrix erfasst werden, wird überprüft, inwiefern die

ermittelten Schermodule die beiden nachstehenden charakteristischen Signaturen des Schermoduls von Gelatine-Gelen aufweisen (Kap. 3.1):

1. Der logarithmische Anstieg des Schermoduls mit zunehmender Aushärtezeit.
2. Die für Gelatine-Gele beobachtete  $c^2$ -Abhängigkeit des Schermoduls.

## 5.1 Strukturelle Charakterisierung der Nickelnanostäbe

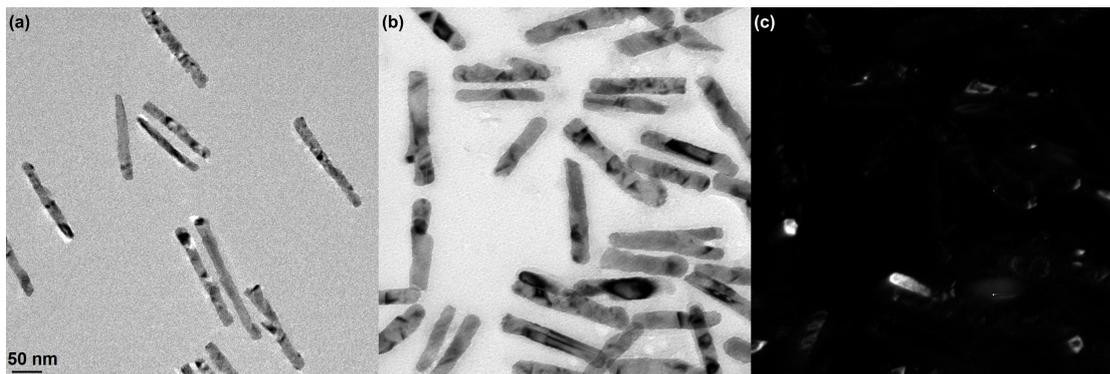
Um den Durchmesser und die Länge der Nanostäbe zu variieren, wurden für die Synthese der sieben Proben zum Teil unterschiedliche Syntheseparameter verwendet (Tab. 5.1). Entscheidend für den Durchmesser der Poren und damit auch der hergestellten Nanostäbe sind die angelegten Gleichspannungen  $U_1$  bei der ersten und  $U_2$  bei der zweiten Anodisierung (Glg. 2.14) sowie die Dauer  $t_W$  des nasschemischen Aufweitens der Porenkanäle. Die Länge wiederum kann theoretisch durch die Anzahl der Abscheidesequenzen eingestellt werden. Es hat sich allerdings gezeigt, dass dieser Zusammenhang in der Praxis nicht reproduzierbar ist. Bei den sieben Proben dieser Arbeit lag die Zahl der Sequenzen jeweils zwischen 300 und 1200 Sequenzen.

In Abbildung 5.1 sind exemplarisch TEM-Hellfeldaufnahmen der Proben 1 und 4 zu sehen. Zunächst fällt auf, dass die Stäbe beider Proben überwiegend zylinderförmig sind und nur kleinere strukturelle Inhomogenitäten aufweisen. So besitzen die Stäbe leichte Durchmesserfluktuationen und eine nanokristalline Substruktur. Letzteres offenbaren die unterschiedlichen Grauwerte bei den Hellfeldaufnahmen und die weißen Bereiche bei der Dunkelfeldaufnahme in Abbildung 5.1(c). Außerdem wird bereits aus den gezeigten TEM-Hellfeldaufnahmen der Proben 1 und 4 ersichtlich, dass innerhalb einer Probe eine Längen- und Durchmesservertelung der Stäbe existiert. Aus mehreren solcher TEM-Aufnahmen wurden daher für jede Probe Histogramme erstellt und der arithmetische Mittelwert des Stabdurchmessers und der Stablänge bestimmt (Kap. 4.1), die ebenfalls in Tabelle 5.1 aufgelistet sind. Entsprechend der höheren Anodisierungsspannung bei

Probe	Syntheseparameter			Messgrößen			
	$U_1$ [V]	$U_2$ [V]	$t_W$ [min]	$\langle l \rangle_T$ [nm]	$\langle d \rangle_T$ [nm]	$\langle d \rangle_R$ [nm]	$\langle D \rangle_S$ [nm]
<b>1</b>	15	15	10	151	18		6 <sup>1</sup>
<b>2</b>	15	15	10	167	20	32	6
<b>3</b>	20	20	15	239	28	41	7.5
<b>4</b>	15	20	15	137	29	35	3
<b>5</b>	15	15	10	125	17	27	5
<b>6</b>	15	20	10	454	25		
<b>7</b>	15	20	15	207	24		

**Tabelle 5.1:** Anodisierungsspannung bei der ersten ( $U_1$ ) und der zweiten Anodisierung ( $U_2$ ), Dauer des nasschemischen Aufweitens der Porenkanäle  $t_W$ , die aus TEM-Aufnahmen ermittelte mittlere Stablänge  $\langle l \rangle_T$  sowie der mittlere Stabdurchmesser  $\langle d \rangle_T$ , der aus REM-Aufnahmen bestimmte mittlere Stabdurchmesser  $\langle d \rangle_R$  und die mittlere Dicke der PVP-Schicht  $\langle D \rangle_S = (\langle d \rangle_R - \langle d \rangle_T)/2$ .

<sup>1</sup> Die Stäbe der Probe 1 wurden nicht mit dem REM untersucht. Da die Proben 1 und 2 jedoch mit den gleichen Syntheseparametern hergestellt wurden, wird im Folgenden angenommen, dass die Dicke der PVP-Schicht bei den Stäben beider Proben identisch ist.



**Abbildung 5.1:** (a) TEM-Hellfeldaufnahme der Nickelnanostäbe der Probe 1. (b) TEM-Hellfeldaufnahme der Nickelnanostäbe der Probe 4 bei gleicher Vergrößerung. (c) Dunkelfeld TEM-Aufnahme der Nickelnanostäbe aus (b).

der zweiten Anodisierung und des längeren nasschemischen Aufweitens der Porenkanäle haben die Stäbe der Probe 4 mit  $\langle d \rangle_T = 29$  nm einen deutlich größeren Durchmesser als die Stäbe der Probe 1 ( $\langle d \rangle_T = 18$  nm). Auch bei den anderen Proben ist eine direkte Korrelation zwischen den Syntheseparametern ( $U_1$ ,  $U_2$ ,  $t_W$ ) und dem mit TEM-Aufnahmen bestimmten mittleren Durchmesser  $\langle d \rangle_T$  zu erkennen. Bei allen sieben Proben liegt dieser jeweils deutlich unterhalb des kritischen Durchmessers  $d_c \approx 42$  nm für Eindomänenpartikel (Glg. 3.36).

Die Durchmesser  $\langle d \rangle_T$  der Stäbe der Proben 3, 4 und 6 sind jedoch größer als  $d_{c,koh} \approx 24.6$  nm (Glg. 3.89), weshalb diese theoretisch inkohärent, die Stäbe der anderen Proben jedoch kohärent ummagnetisieren sollten.

Wird nun anhand mehrerer REM-Aufnahmen ebenfalls der mittlere Stabdurchmesser  $\langle d \rangle_R$  der Stäbe abgemessen, ergeben sich wie in Kapitel 4.1 exemplarisch für die Probe 4 gezeigt wurde, für alle Proben systematisch höhere Werte  $\langle d \rangle_R > \langle d \rangle_T$  (Tab. 5.1). Ursache hierfür ist die organische PVP-Schicht die in REM-, im Gegensatz zu TEM-Aufnahmen, sichtbar ist. Die Dicke dieser Schicht kann jeweils aus der Differenz der beiden Durchmesser  $\langle d \rangle_R$  und  $\langle d \rangle_T$  ermittelt werden und ist für die Proben 1–5 in Tabelle 5.1 angegeben. Bei den Stäben der Proben 6 und 7 wurde auf eine entsprechende REM-Analyse verzichtet, da bei diesen Proben ausschließlich eine Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der Stäbe stattfand. In diesem Fall sind die Stäbe fest in der Matrix eingebaut und daher die PVP-Schichten nicht relevant. Wie im Folgenden erörtert wird, hat die PVP-Schicht jedoch auf die Bestimmung des Schermoduls der Gelatine-Matrizen der weichen Ferrogele einen signifikanten Einfluss.

Bei allen vier Messverfahren wird im Prinzip über eine Bestimmung des dimensionslosen Gel-Faktors  $f$  (Glg. 3.114) der Schermodul der umgebenden weichen Gel-Matrix ermittelt (Kap. 3.3.3). Der Gel-Faktor ergibt sich aus dem Gleichgewicht zwischen dem mechanischen Drehmoment  $T_m$  und dem magnetischen Drehmoment  $T_Z$  (Glg. 3.104). Ausgehend von Gleichung 3.105 wurde dabei angenommen, dass das magnetische und das geometrische Volumen gleich groß sind. Unter Berücksichtigung der PVP-Schicht würde sich jedoch für das geometrische Gesamtvolumen  $V_{geo}$  der Stäbe ein entsprechend höherer Wert als für  $V_{mag}$  ergeben. Zudem zeigen Messungen an vergleichbaren Nickelnanostäben, dass diese eine wenige Nanometer dicke Oxidschicht besitzen [46]. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen an sphärischen Nickelnanopartikeln [133, 134], weshalb im Folgenden zusätzlich eine  $D_{ox} = 2$  nm dicke

Oxidschicht angenommen werden kann, die das magnetische Volumen  $V_{mag}$  der Nickelnanostäbe gegenüber dem in TEM-Aufnahmen abgebildeten Partikelvolumen reduzieren würde. In erster Näherung kann man also von einer wie in Abbildung 5.2 schematisch dargestellten Kern-Schale-Konfiguration ausgehen. Aus diesen Überlegungen ergeben sich für die Berechnung des Schermoduls der umgebenden Matrix mit bekanntem Gel-Faktor  $f$  eine obere und eine untere Schranke:

- + obere Schranke (Abb. 5.2): Die PVP- und Ni-Oxid-Schicht werden vernachlässigt. Es wird angenommen, dass das magnetische und geometrische Volumen der Stäbe jeweils dem aus TEM-Aufnahmen ermittelten mittleren Volumen  $\langle V \rangle_T$  entspricht. Das mittlere Aspektverhältnis  $n$  ergibt sich in diesem Fall zu  $n_+ = \langle l \rangle_T / \langle d \rangle_T$  und für den Schermodul folgt nach Gleichung 3.114:

$$G_+ = \frac{3 \ln(n_+) \mu_0 M_S H_K}{4 n_+^2} \frac{1}{f} = \frac{6 \ln(n_+) K_s}{4 n_+^2} \frac{1}{f}. \quad (5.1)$$

- untere Schranke (Abb. 5.2): Da die mechanischen Eigenschaften der PVP-Schicht nicht bekannt sind, wird für die Berechnung des unteren Limits angenommen, dass es sich um eine mechanisch stabile Schicht handelt. Unter Berücksichtigung der PVP- und Ni-Oxid-Schicht gilt in diesem Fall für das mittlere Aspektverhältnis  $n$  der Stäbe  $n_- = (\langle l \rangle_T + 2 \langle D \rangle_S) / (\langle d \rangle_T + 2 \langle D \rangle_S)$ . Zudem wird zwischen dem mittleren geometrischen Volumen  $\langle V \rangle_{geo}$  und dem mittleren magnetischen Volumen  $\langle V \rangle_{mag}$  unterschieden:

$$\langle V \rangle_{geo} = \pi \left( \frac{(\langle d \rangle_T + 2 \langle D \rangle_S)}{2} \right)^2 (\langle l \rangle_T + 2 \langle D \rangle_S) \quad (5.2)$$

$$\langle V \rangle_{mag} = \pi \left( \frac{(\langle d \rangle_T - 2 D_{ox})}{2} \right)^2 (\langle l \rangle_T - 2 D_{ox}). \quad (5.3)$$

Damit folgt für den Schermodul  $G$  nach Gleichung 3.114:

$$G_- = \frac{3 \ln(n_-) \mu_0 M_S H_K}{4 n_-^2} \frac{V_{mag}}{f} \frac{1}{V_{geo}} = \frac{6 \ln(n_-) K_s}{4 n_-^2} \frac{V_{mag}}{f} \frac{1}{V_{geo}} = C G_+, \quad (5.4)$$

mit

$$C = \frac{\ln(n_-) n_+^2}{\ln(n_+) n_-^2} \frac{V_{mag}}{V_{geo}}. \quad (5.5)$$

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Nickelnanostäbe ergeben sich unter Verwendung der Werte aus Tabelle 5.1 und  $D_{ox} = 2$  nm die in Tabelle 5.2 angegebenen Werte für ihre mittleren Aspektverhältnisse und Volumina sowie den Faktor  $C$ , der die Spanne zwischen oberer und unterer Schranke charakterisiert.



**Abbildung 5.2:** Annahmen bezüglich der Stabgeometrie bei der Ermittlung des Schermoduls der umgebenden Matrix. links: obere Schranke, rechts: untere Schranke.

<b>Probe</b>	$n_+$	$n_-$	$\langle V \rangle_T$ [nm <sup>3</sup> ]	$\langle V \rangle_{geo}$ [nm <sup>3</sup> ]	$\langle V \rangle_{mag}$ [nm <sup>3</sup> ]	$C$
<b>1</b>	8.4	5.4	$38.4 \cdot 10^3$	$115.2 \cdot 10^3$	$22.6 \cdot 10^3$	0.375
<b>2</b>	8.4	5.6	$52.5 \cdot 10^3$	$144.0 \cdot 10^3$	$32.8 \cdot 10^3$	0.415
<b>3</b>	8.5	5.9	$147.2 \cdot 10^3$	$368.9 \cdot 10^3$	$106.3 \cdot 10^3$	0.490
<b>4</b>	4.7	4.1	$90.5 \cdot 10^3$	$137.6 \cdot 10^3$	$65.3 \cdot 10^3$	0.569
<b>5</b>	7.4	5.0	$28.4 \cdot 10^3$	$77.3 \cdot 10^3$	$16.1 \cdot 10^3$	0.366
<b>6</b>	18.2		$222.9 \cdot 10^3$			
<b>7</b>	8.6		$93.7 \cdot 10^3$			

**Tabelle 5.2:** Aspektverhältnisse  $n_+$  und  $n_-$  der Nickelnanostäbe der Proben sowie ihre mittleren Volumina und der Faktor  $C = G_-/G_+$ .

Wie bereits erwähnt, ist bei der nun folgenden Analyse der magnetischen Eigenschaften der Stäbe die PVP-Schicht nicht relevant, da die Stäbe mechanisch fest in der Matrix eingebaut sind. Zudem wird die eventuell existierende Nickeloxid-Schicht nicht berücksichtigt, welche das magnetische Volumen der Stäbe reduzieren würde. Für die Analyse werden nur die mittels der TEM-Untersuchungen bestimmten Werte verwendet. Der angenommene mittlere Durchmesser der Stäbe beträgt demzufolge  $\langle d \rangle = \langle d \rangle_T$ , das mittlere Stabvolumen  $\langle V \rangle = \langle V \rangle_T$  und das mittlere Aspektverhältnis  $n = n_+$ .

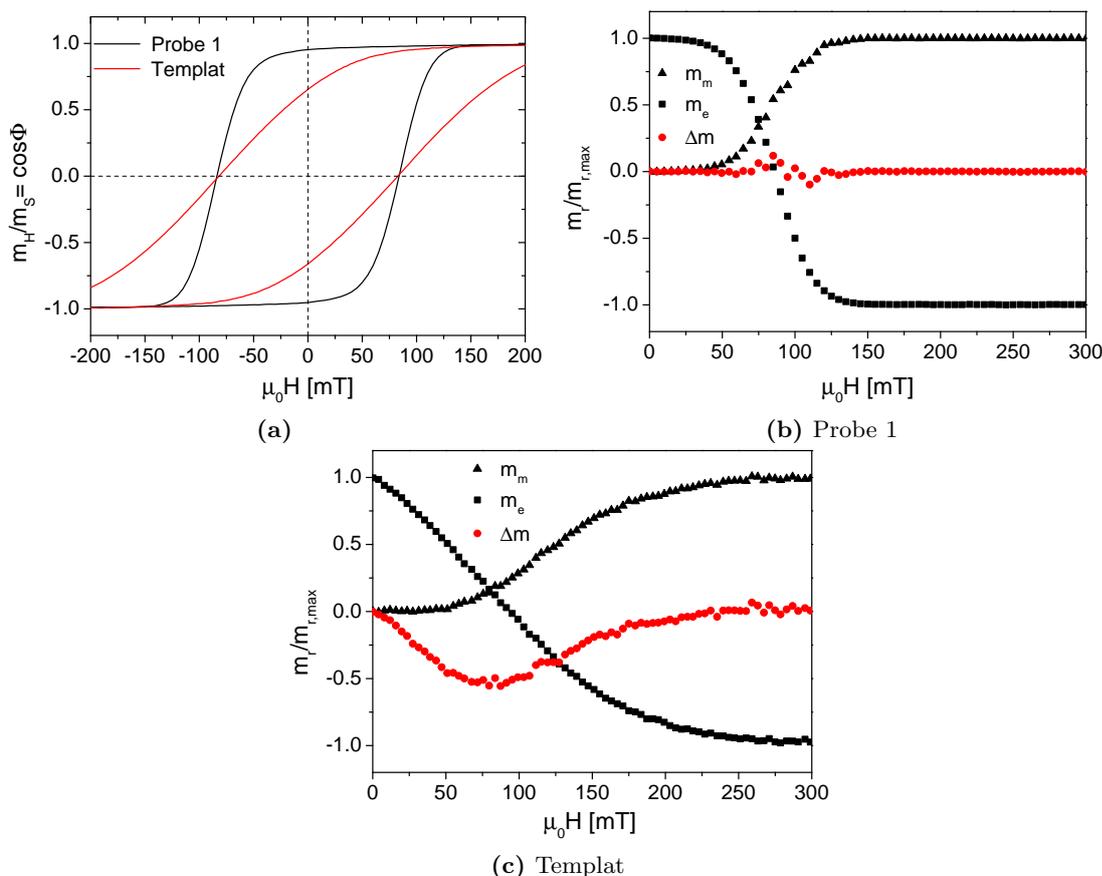
## 5.2 Magnetische Charakterisierung der Nickelnanostäbe

In diesem Kapitel werden die magnetischen Eigenschaften der mechanisch harten Ferrogel untersucht, um das Magnetisierungsverhalten der in dieser Arbeit hergestellten Nickelnanostäbe genau zu analysieren. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf die Frage, inwiefern die Nickelnanostab-Ensembles die nachfolgend aufgelisteten Annahmen erfüllen, damit die Auswertverfahren zur Bestimmung des Schermoduls anhand von Magnetisierungskurven weicher Ferrogel angewandt werden können (Tab. 3.2):

1.	Wechselwirkungsfreie Dispersion	?
2.	Ferromagnetische Eindomänenpartikel	?
3.	Uniaxiale Anisotropie	?
4.	Kohärente reversible Rotation der magnetischen Momente	?
5.	Kohärente Ummagnetisierung	?

### 5.2.1 Analyse der dipolaren Wechselwirkungen

In Abbildung 5.3(a) ist die Magnetisierungskurve des Ferrogels der Probe 1 im uniaxialen Zustand parallel zur Vorzugsrichtung gezeigt. Vergleicht man diese mit der Magnetisierungskurve aus Abbildung 1.6 eines Templats mit vergleichbaren Nickelnanostäben ( $\langle d \rangle = 19 \text{ nm}$ ,  $\langle l \rangle = 172 \text{ nm}$ ) fallen deutliche Unterschiede auf. So ist zum einen die Kurve des uniaxialen Ferrogels deutlich weniger geschert und zum anderen die normierte Remanenz  $m_r/m_S = 0.953$  signifikant größer als die des befüllten Templats ( $m_r/m_S = 0.658$ ). Die wahrscheinlichste Ursache für diese Diskrepanzen sind dipolare Wechselwirkungen. Im Templat beträgt der mittlere Abstand zwischen den Stabachsen lediglich  $37 \text{ nm}$  (Abb. 2.6(a)). Bei diesem geringen Abstand lässt sich mit Gleichung 3.88 für zwei benachbarte Nickelnanostäbe mit einem jeweiligen Volumen von  $4 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$  die Dipol-Dipol-Energie zu  $|E_{dd}| \approx 7 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  abschätzen. Diese ist damit etwa um den Faktor 100 größer als die thermische Energie  $k_B T$  bei Raumtemperatur. Für eine vergleichbare Abschätzung der Dipol-Dipol-Energie zwischen zwei benachbarten Nanostäben im Ferrogel wird zunächst aus dem Sättigungsmoment  $m_S = 2.6 \cdot 10^{-5} \text{ Am}^2$  des Ferrogels der Volumenanteil  $\psi$  der Stäbe ermittelt. Bei einem Gesamtvolumen von  $V \approx 200 \mu\text{l}$  ergibt sich ein Wert von  $\psi \approx 3 \cdot 10^{-5}$ . Damit berechnet sich der mittlere Teilchenabstand zu ungefähr  $500 \text{ nm}$ . Diese Abschätzung untermauert auch die in den Abbildungen 2.12(a) und (b) gezeigten ESEM-Aufnahmen eines nahezu identischen Ferrogels im isotropen und uniaxialen Zustand. In beiden Fällen sind die Stäbe überwiegend einzeln in der Gel-Matrix dispergiert und haben auch auf diesen Aufnahmen einen deutlich größeren mittleren Abstand zwischen den Stabachsen als im Templat, obwohl zu beachten ist, dass beim Trocknen der Ferrogelprobe für die ESEM-Aufnahmen das Wasser verdunstet und deshalb das Netzwerk vermutlich zum Teil kollabiert ist. Unter Verwendung des abgeschätzten mittleren Teilchenabstands von  $500 \text{ nm}$  der Stäbe im Gel erhält man für  $|E_{dd}|$  etwa  $3 \cdot 10^{-22} \text{ J}$ . In diesem Fall ist die Dipol-Dipol-Energie demzufolge mit  $|E_{dd}|/(k_B T) \approx 0.1$  signifikant kleiner als im Templat. Daher ist es naheliegend zu vermuten, dass im Templat dipolare Wechselwirkungen tatsächlich einen signifikanten Einfluss auf das Magnetisierungsverhalten des Ensembles haben, im Ferrogel jedoch nicht. Um dies zu verifizieren, wurde jeweils ein Henkel-Plot aufgenommen (Kap. 3.2.6). Die Abbildungen 5.3(b) und (c) zeigen jeweils den Verlauf der feldabhängigen Entmagne-

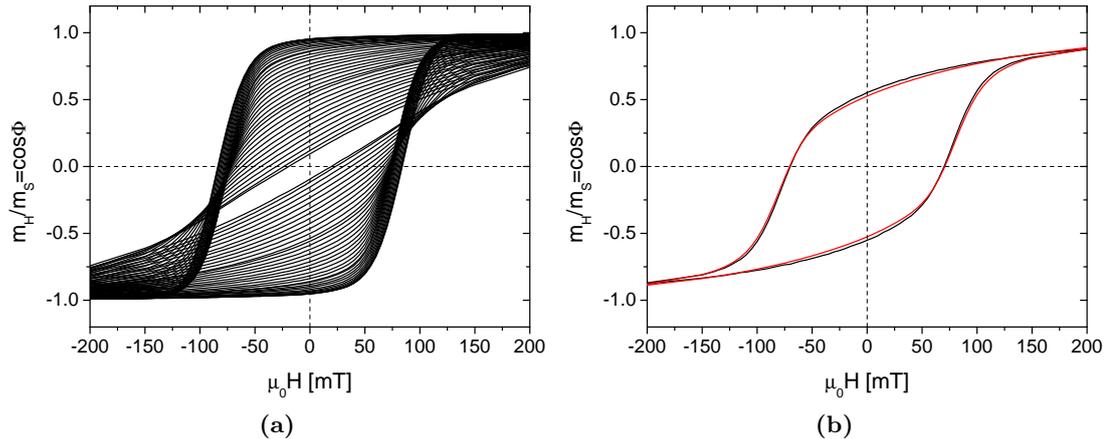


**Abbildung 5.3:** (a) Magnetisierungskurven des uniaxialen Ferrogels der Probe 1 und eines befüllten Templats parallel zur Vorzugsrichtung. (b), (c) Henkel-Plots des Ferrogels der Probe 1 im uniaxialen Zustand und eines vergleichbaren befüllten Templats parallel zur Vorzugsrichtung.

tisierungsremanenz  $m_e$  und der Magnetisierungsremanenz  $m_m$  für  $\Theta = 0^\circ$  des uniaxialen Ferrogels beziehungsweise des Templats. Beim Ferrogel der Probe 1, wie auch bei den anderen Proben (Abb. A.1), entspricht die Differenz  $\Delta m$  (Glg. 3.87) über den gemessenen Feldbereich in etwa einer Nulllinie. Im Vergleich dazu zeigt der Henkel-Plot des Templats einen deutlich ausgeprägten negativen Peak, der die Anwesenheit dipolarer Wechselwirkungen zwischen den Stäben impliziert. Daraus lässt sich somit schließen, dass bei den in dieser Arbeit hergestellten harten Ferrogelen dipolare Wechselwirkungen in erster Näherung vernachlässigbar sind.

Ein weiteres Indiz für die Aussage, dass die Nickelnanostab-Ensembles wechselwirkungsfrei sind, liefert die nachstehende Untersuchung. In Abbildung 5.4(a) sind die winkelabhängigen Magnetisierungskurven des Ferrogels der Probe 1 im uniaxialen Zustand gezeigt. Wie zu sehen ist, besitzt das Ferrogel eine ausgeprägte magnetische Anisotropie, ein Befund, der auch bei den anderen im uniaxialen Zustand untersuchten harten Ferrogelen beobachtet wird (Abb. A.2). Aus einer winkeltgewichteten Superposition dieser Magnetisierungskurven nach Gleichung 3.69 ergibt sich die in Abbildung 5.4(b) gezeigte Magnetisierungskurve. Ein Vergleich mit der gemessenen Hysterese des Ferrogels im isotropen Zustand zeigt, dass die beiden Kurven nahezu deckungsgleich sind. Wie Abb. A.3 zu entnehmen ist, gilt Selbiges auch für die Proben 2, 3 und 4. Würden die Stäbe beim

Ausrichten im Feld Aggregate bilden, wie man es in konzentrierten Ferrofluiden beobachtet [38], dann würden die dipolaren Wechselwirkungen die Magnetisierungskurven verändern und die Überlagerung würde nicht mit der Messkurve der isotropen Probe übereinstimmen. Bei den beiden Magnetisierungskurven der Probe 1 beträgt die Koerzitivität  $\mu_0 H_C = 70$  mT und die normierte Remanenz  $m_r/m_S \approx 0.5$ . Dieser Wert ist im Übrigen identisch mit der normierten Remanenz eines isotropen Ensembles von SW-Partikeln (Abb. 3.16(b)).



**Abbildung 5.4:** (a) Winkelabhängige Magnetisierungskurven des Ferrogels der Probe 1 im uniaxialen Zustand. Die Orientierung  $\Theta$  wurde in  $2.5^\circ$  Schritten von  $\Theta = 0^\circ$  bis  $\Theta = 90^\circ$  variiert. (b) Magnetisierungskurve des isotropen Ferrogels der Probe 1 (schwarze Linie). Die rote Linie zeigt die Magnetisierungskurve, die sich aus der winkelgewichteten Superposition der Magnetisierungskurven des Ferrogels im uniaxialen Zustand ergibt.

Die fast vollständige Deckungsgleichheit beider Hysteresen zeigt, dass sich die Magnetisierungskurven des Ferrogels ausschließlich aus einer Superposition der Magnetisierungskurven aller Nickelnanostäbe ergeben. Insgesamt kann man aus diesen Untersuchungen schlussfolgern, dass die Nickelnanostäbe in den in dieser Arbeit synthetisierten harten Ferrogelen überwiegend wechselwirkungsfrei dispergiert sind. In erster Näherung kann man davon ausgehen, dass Selbiges auch für die Dispersionen der Nickelnanostäbe in den entsprechenden weichen Ferrogelen gilt.

1. Wechselwirkungsfreie Dispersion	✓
2. Ferromagnetische Eindomänenpartikel	?
3. Uniaxiale Anisotropie	?
4. Kohärente reversible Rotation der magnetischen Momente	?
5. Kohärente Ummagnetisierung	?

Demzufolge erlauben die gemessenen Magnetisierungskurven der harten Ferrogele eine direkte Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der Nickelnanostäbe, womit im Folgenden untersucht werden kann, wie gut das Magnetisierungsverhalten der Stäbe durch das SW-Modell beschrieben wird. Eine wichtige Bedingung, welche die Nickelnanostäbe hierfür erfüllen müssen ist, dass es sich um Eindomänenteilchen handelt.

### 5.2.2 Untersuchung des Magnetisierungszustands

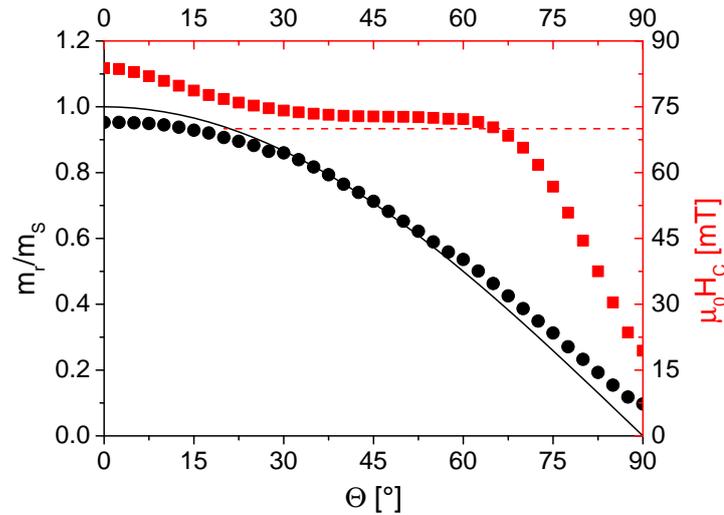
Für einen Eindomänenpartikel erwartet man bei der Messung parallel zur Anisotropieachse eine normierte Remanenz von  $m_r/m_S = 1$ . Die normierte Remanenz der Magnetisierungskurve aus Abbildung 5.4 bei  $\Theta = 0^\circ$  beträgt  $m_r/m_S = 0.953$  und liegt damit nahe bei dem erwarteten Wert aber dennoch etwas darunter. Auch bei den Stäben der anderen Proben ist die Remanenz bei  $\Theta = 0^\circ$  im Vergleich zum theoretisch erwarteten Wert etwas erniedrigt (Abb. A.2). Diese Befunde sprechen für eine Abweichung der magnetischen Momente von der aufgeprägten Vorzugsrichtung des Ferrogels, wie dies in Abbildung 3.17(e) theoretisch gezeigt ist. Berechnet man für die Stäbe mit einem mittleren Volumen von  $\langle V \rangle_T = 38.4 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$  den Erwartungswert der Orientierung der langen Stabachsen unter Verwendung von Gleichung 3.73 für einen Feldwert von  $\mu_0 H = 500 \text{ mT}$ , erhält man für die mittlere Abweichung einen Wert von  $\Delta\Theta \approx 2^\circ$ . Um den gemessenen Wert der normierten Remanenz von  $m_r/m_S = 0.953$  zu erklären, müsste jedoch eine Orientierungsverteilungsfunktion mit  $\Delta\Theta = 17.6^\circ$  angenommen werden. Eine Erklärung für diese große Diskrepanz ist, dass neben einer leichten Verkippung der langen Stabachsen zudem eine stabinterne Varianz der Richtung der magnetischen Momente von der Vorzugsrichtung vorliegt. Mögliche Ursachen hierfür sind die beobachteten strukturellen Defekte (Kap. 5.1) oder zusätzliche störende Anisotropiebeiträge, wie zum Beispiel die magnetokristalline Anisotropie oder Oberflächenanisotropien. Außerdem zeigen mikromagnetische Simulationen, dass auch in defektfreien Zylindern eine leichte Variation der Ausrichtung der magnetischen Momente am Zylinderanfang beziehungsweise -ende existiert [32]. Grund hierfür ist, dass nur Rotationsellipsoide homogen magnetisiert sein können. Da jedoch eine Domänenauflösung eine signifikante Erniedrigung der Remanenz zur Folge hätte und bei allen in dieser Arbeit untersuchten Nickelnanostäben die normierte Remanenz im Bereich von 0.9–1 liegt, kann man davon ausgehen, dass es sich trotz der leichten Diskrepanzen um ferromagnetische Eindomänenteilchen handelt.

1. Wechselwirkungsfreie Dispersion	✓
2. Ferromagnetische Eindomänenpartikel	✓
3. Uniaxiale Anisotropie	?
4. Kohärente reversible Rotation der magnetischen Momente	?
5. Kohärente Ummagnetisierung	?

Im Folgenden wird nun die Remanenz über den gesamten gemessenen Winkel-Bereich ( $\Theta = 0^\circ - 90^\circ$ ) analysiert und überprüft, ob sie gemäß  $m_r/m_S = \cos\Theta$  abfällt, was eine uniaxiale Anisotropie implizieren würde.

### 5.2.3 Richtungsabhängigkeit der Remanenz

In Abbildung 5.5 ist sowohl die anhand der Magnetisierungskurven aus Abbildung 5.4(a) bestimmte Koerzitivität der Stäbe als auch ihre Remanenz in Abhängigkeit von der Orientierung  $\Theta$  gezeigt. Beide Größen nehmen mit größer werdendem Winkel  $\Theta$  ab, was auch bei den Stäben der anderen Proben beobachtet wird (Abb. A.4). Die gemessene normierte Remanenz der untersuchten Nickelnanostäbe folgt nahezu dem für Uniaxialität erwarteten  $m_r/m_S = \cos\Theta$ -Verlauf, womit man schlussfolgern kann, dass sie uniaxiale ferromagnetische Eindomänenpartikel sind.



**Abbildung 5.5:** Richtungsabhängigkeit der normierten Remanenz (schwarze Kreise) und Koerzitivität (rote Vierecke) der Stäbe der Probe 1. Die durchgezogene schwarze Linie ist der für uniaxiale ferromagnetische Eindomänenpartikel erwartete  $\cos\Theta$ -Verlauf der normierten Remanenz. Die rote gestrichelte Linie ist die Koerzitivität  $\mu_0 H_C = 70$  mT des Ensembles im isotropen Zustand.

1.	Wechselwirkungsfreie Dispersion	✓
2.	Ferromagnetische Eindomänenpartikel	✓
3.	Uniaxiale Anisotropie	✓
4.	Kohärente reversible Rotation der magnetischen Momente	?
5.	Kohärente Ummagnetisierung	?

Nachfolgend wird nun über die Messung senkrecht zur Vorzugsrichtung der Ferrogele die Formanisotropieenergie  $E_s$  der Stäbe mithilfe des in Kapitel 3.2.6 eingeführten Verfahrens bestimmt. Eine Übereinstimmung von  $E_s$  mit dem für Uniaxialität erwarteten  $\sin^2\vartheta$ -Verlauf wird dann als Kriterium für eine kohärente Rotation der magnetischen Momente aus der Anisotropieachse der Stäbe angesehen. Eine inkohärente Rotation der atomaren magnetischen Momente würde bedeuten, dass der Betrag der Magnetisierung  $\vec{M}$  der Stäbe während des Magnetisierungsprozesses variiert und nicht wie im SW-Modell angenommen stets  $|\vec{M}| = M_S$  beträgt. In diesem Fall würde das wirkende magnetische Drehmoment  $T_Z$  nicht dem theoretisch erwarteten Wert  $T_Z = \mu_0 H M_S V \sin\Phi$  entsprechen. Im Gegensatz dazu ist die Formanisotropieenergie und damit auch das mit  $E_s$  verknüpfte rückstellende Drehmoment  $T_s$  nur von den Partikelabmessungen und nicht vom Magnetisierungszustand abhängig. Man kann also davon ausgehen, dass im Fall einer inkohärenten Rotation die anhand der Messung senkrecht zur Vorzugsrichtung bestimmte Formanisotropieenergie der Stäbe von  $E_s \propto \sin^2\vartheta$  abweichen würde.

#### 5.2.4 Bestimmung der Formanisotropieenergie

Aufgrund der leichten Hysterese müssen zunächst die beiden Magnetisierungsäste gemittelt werden (Abb. 5.6(a)). Um die Formanisotropieenergie der Stäbe der Probe 1 zu

bestimmen, wird Gleichung 3.82 verwendet. Für die Formanisotropieenergie  $E_s$  beziehungsweise deren Dichte bei  $\Theta = 90^\circ$  gilt demnach:

$$\frac{E_s}{V} = M_S \int_0^\alpha \mu_0 H(\vartheta) \cos\vartheta d\vartheta. \quad (5.6)$$

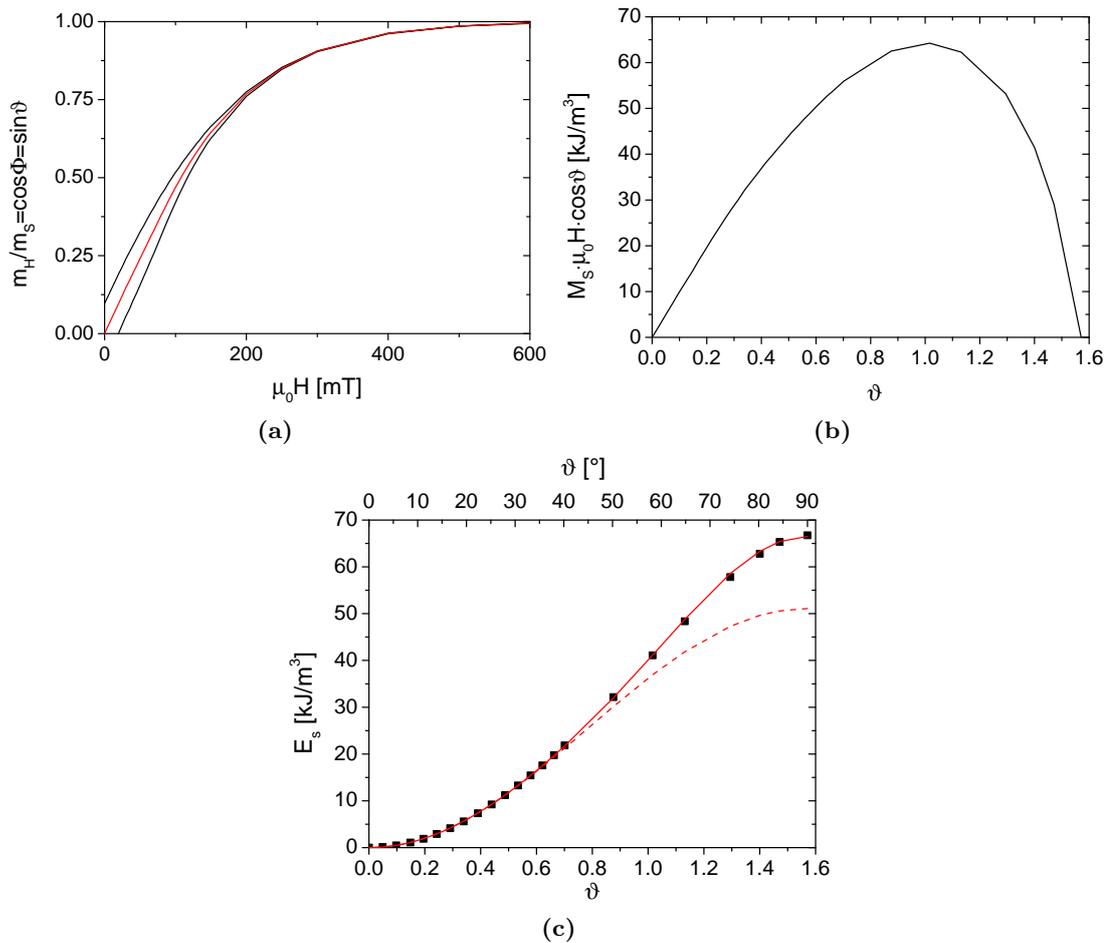
Durch die Umformung  $\vartheta = \arcsin(\cos\Phi)$  lässt sich aus der gemittelten Magnetisierungskurve  $M_S \mu_0 H \cos\vartheta$  als Funktion von  $\vartheta$  bestimmen (Abb. 5.6(b)), wodurch man mittels einer Integration (Glg. 5.6) die Formanisotropieenergiedichte erhält. Der in Abbildung 5.6(c) gezeigte Verlauf von  $E_s(\vartheta)/V$  lässt sich durch die Reihenentwicklung (Glg. 3.83)

$$\begin{aligned} E_s(\vartheta)/V = & (51.1 \sin^2\vartheta + 3 \cdot 10^{-5} \sin^4\vartheta + 3 \cdot 10^{-5} \sin^6\vartheta \\ & + 15.4 \sin^8\vartheta + \mathcal{O}(\sin^{10}\alpha)) (kJ/m^3) \end{aligned} \quad (5.7)$$

sehr gut anpassen, wobei der erste Term allein bis  $\vartheta \approx 35^\circ$  eine gute Übereinstimmung liefert. Selbiges Ergebniss erhält man auch für die Nickelnanostäbe der anderen Proben (Abb. A.5). In Kapitel 3.2.6 wurde gezeigt, dass es zwei Möglichkeiten gibt, die mittlere Anisotropiekonstante abzuschätzen, entweder, wie eben praktiziert, indirekt über eine Bestimmung der Formanisotropieenergie und anschließender Anpassung oder direkt aus der Anfangssteigung der Magnetisierungskurve. Für den Kehrwert der Anfangsuszeptibilität  $\chi_0 = 4.771/T$  im Bereich  $\mu_0 H = 0-10$  mT erhält man aus der gemittelten Magnetisierungskurve in Abbildung 5.6(a)  $\mu_0 H / \cos\Phi = 0.21$  T. Damit berechnet sich  $K_s$  unter Verwendung von Gleichung 3.81 zu  $K_s = 51.2$  kJ/m<sup>3</sup>. Dieser Wert ist nahezu identisch mit  $K_1$  aus Gleichung 5.7, weshalb im Folgenden  $K_1 = 51.1$  kJ/m<sup>3</sup> als die Formanisotropiekonstante der Stäbe angenommen wird. Theoretisch erwartet man für die Nickelnanostäbe mit  $n = 8.4$  einen Wert von  $K_s = 68.9$  kJ/m<sup>3</sup> (Glg. 3.40), was etwa um den Faktor 1.35 größer ist. Für diese Diskrepanz gibt es verschiedene mögliche Ursachen. Zunächst einmal ist zu beachten, dass der Theoriewert für  $K_s$  nur für Rotationsellipsoide gilt, die Nickelnanostäbe aber zylinderförmig sind. Ott et al. [135] konnten mithilfe mikromagnetischer Simulationen darlegen, dass die Formanisotropieenergie zylinderförmiger Partikel kleiner als die von Rotationsellipsoiden ist. Bei dem Vergleich der experimentell bestimmten Formanisotropiekonstante mit dem theoretisch berechneten Wert ist außerdem zu berücksichtigen, dass in dieser Arbeit bereits gezeigt werden konnte, dass vermutlich eine leichte Abweichung der magnetischen Momente von der ausgeprägten Vorzugsrichtung der Ferrogele vorliegt und dass die Größenverteilung innerhalb des Nanostab-Ensembles für eine Verteilung der Formanisotropiekonstante spricht. Wie in Kapitel 3.2.6 theoretisch gezeigt wurde, wird die mittlere Formanisotropiekonstante tendenziell unterschätzt, wenn eine Varianz der magnetischen Momente von der Vorzugsrichtung und eine Verteilung von  $K_s$  existiert. Daher ist zu vermuten, dass die Formanisotropiekonstante der Stäbe zwar kleiner  $K_s = 68.9$  kJ/m<sup>3</sup> ist, in Wirklichkeit jedoch größer als  $K_s = 51.1$  kJ/m<sup>3</sup> <sup>1</sup>. Da auch theoretisch bei einer Verteilung der Ausrichtung der langen Stabachse und der Formanisotropiekonstante die Formanisotropieenergiedichte leicht von dem für SW-Partikel erwarteten Verlauf von  $E_s/V = K_s \sin^2\vartheta$

---

<sup>1</sup>Andere Anisotropiebeiträge, wie z. B. die magnetokristalline Anisotropie oder Oberflächenanisotropien, können auch eine Rolle spielen, weshalb die experimentell bestimmte *Formanisotropiekonstante* eigentlich als eine *effektive Anisotropiekonstante* deklariert werden müsste. Aufgrund der offensichtlichen Dominanz der Formanisotropie wird darauf aber verzichtet.



**Abbildung 5.6:** Bestimmung der Formanisotropieenergie der Nickelnanostäbe der Probe 1: (a) Oberer rechter Quadrant der Magnetisierungskurve des harten uniaxialen Ferrogels bei  $\Theta = 90^\circ$  (schwarze Linie). Aus einer Mittelung der beiden Magnetisierungsäste ergibt sich die rote Linie. (b) Der aus der gemittelten Magnetisierungskurve bestimmte Verlauf von  $M_s \mu_0 H \cos\vartheta$  als Funktion von  $\vartheta$ . Durch eine Integration (Glg. 5.6) von  $\vartheta = 0$  bis  $\vartheta = \pi/2$  erhält man die Formanisotropieenergie  $E_s$  in Abhängigkeit von  $\vartheta$ . (c) Die Formanisotropieenergie (schwarze Vierecke) kann mit der Reihenentwicklung aus Gleichung 5.7 (rote Linie) angepasst werden, wobei die rote gestrichelte Linie nur den Betrag des ersten Terms  $K_1 \sin^2\vartheta$  darstellt.

abweicht (Abb. 3.19(b)), kann man aus dem Befund, dass die experimentell ermittelte Formanisotropieenergiedichte des Nanostab-Ensembles bis zu  $\vartheta \approx 35^\circ$  proportional zu  $\sin^2\vartheta$  verläuft schließen, dass die magnetischen Momente zunächst bis  $35^\circ$  kohärent aus der Anisotropieachse der Stäbe herausdrehen.

1.	Wechselwirkungsfreie Dispersion	✓
2.	Ferromagnetische Eindomänenpartikel	✓
3.	Uniaxiale Anisotropie	✓
4.	Kohärente reversible Rotation der magnetischen Momente	✓
5.	Kohärente Ummagnetisierung	?

Damit lässt sich bereits festhalten, dass das Magnetisierungsverhalten der in dieser Arbeit hergestellten Nickelnanostäbe bei der Messung senkrecht zur Anisotropieachse durch das SW-Modell zumindestens bis  $\vartheta \approx 35^\circ$  adäquat beschrieben wird. Bei den Stäben der Probe 1 korreliert  $\vartheta = 35^\circ$  mit einer Feldstärke von  $\mu_0 H = 144 \text{ mT}$  und somit mit einem effektiven magnetischen Drehmoment von  $\mu_0 H \sin\Phi = 131 \text{ mT}$ . Da im Folgenden bei allen drei Auswerteverfahren zur Bestimmung des Schermoduls der weichen Ferroteile im uniaxialen Zustand die entsprechenden Magnetisierungskurven in Bereichen kleinerer Drehmomente und somit auch  $\vartheta < 35^\circ$  analysiert werden, kann man davon ausgehen, dass die ab größeren  $\vartheta$ 's beobachteten Diskrepanzen keinen Einfluss haben.

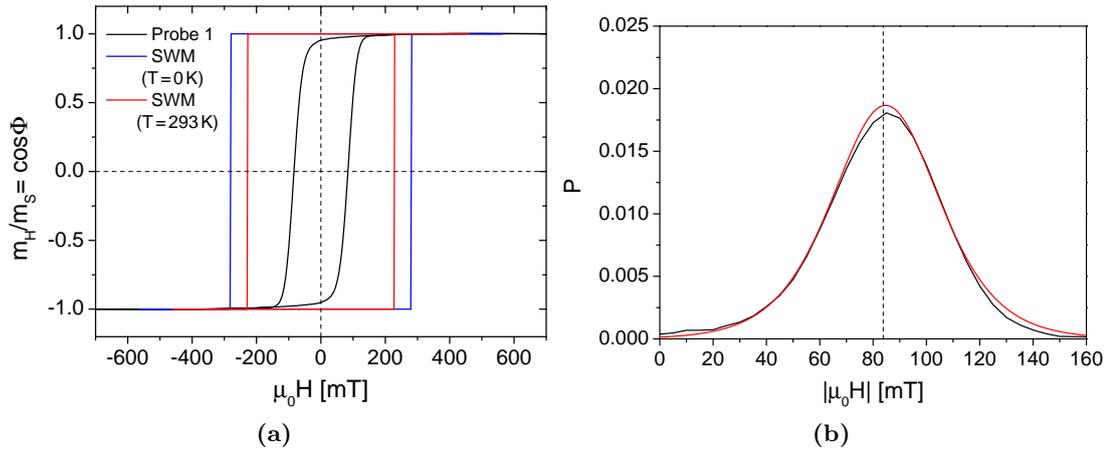
Bleibt abschließend noch zu klären, ob auch die irreversible Ummagnetisierung der Nickelnanostäbe kohärent erfolgt. Um dies zu überprüfen, wird im Folgenden das Ummagnetisierungsverhalten der Stäbe analysiert. Insbesondere die Absolutwerte und die Richtungsabhängigkeit der Koerzitivität werden mit dem SW-Modell verglichen. Die Erkenntnisse dieses Abschnitts sind hinsichtlich des vierten Auswerteverfahrens relevant, welches die Analyse der Magnetisierungskurven der weichen Ferroteile im isotropen Zustand erlaubt und direkt auf dem SW-Modell basiert. Da während der analysierten Magnetisierungskurven der weichen Ferroteile im isotropen Zustand auch irreversible Ummagnetisierungsprozesse stattfinden, sollte daher das Ummagnetisierungsverhalten der Stäbe im Idealfall dem im SW-Modell angenommenen entsprechen.

### 5.2.5 Irreversible Ummagnetisierung der magnetischen Momente

Die Magnetisierungsmessung parallel zur Vorzugsrichtung der uniaxialen Ferroteile sollte für den Fall, dass es sich bei dem Nanostab-Ensemble um ein perfekt ausgerichtetes uniformes Ensemble von SW-Partikeln handelt, eine kastenförmige Hysterese ergeben (Abb. 3.11). Bei dem Vergleich der Magnetisierungskurve des Ferroteils der Probe 1 mit der eines SW-Partikels fallen qualitativ aber zwei wesentliche Unterschiede auf (Abb. 5.7(a)):

1. Die normierte Remanenz ist mit  $m_r/m_S = 0.953$  etwas kleiner 1.
2. Die Magnetisierungskurve ist leicht geschert.

Die erniedrigte Remanenz kann wie bereits in Kapitel 5.2.2 diskutiert durch eine Verkipfung der atomaren magnetischen Momente aus der Vorzugsrichtung begründet werden. Die Scherung der Hysterese wiederum lässt sich theoretisch, wie in Abbildung 3.18(a) gezeigt, durch eine Verteilung des Nukleationsfeldes erklären. Man erhält bei der experimentellen Bestimmung der SFD der Nickelnanostäbe durch Ableitung der Magnetisierungskurve (reversible und irreversible Magnetisierungsänderung) nach Gleichung 3.84 eine gaußähnliche Verteilung (Abb. 5.7(b)). Diese ist nahezu deckungsgleich mit der SFD, die mithilfe von Gleichung 3.85 durch Ableitung der Magnetisierungsremanenz (nur irreversible Magnetisierungsänderung) bestimmt wurde. Außerdem befinden sich die Maxima beider Verteilungen bei der gemessenen Koerzitivfeldstärke. Diese Übereinstimmung bedeutet, dass bei der Magnetisierungsmessung praktisch ausschließlich irreversible Ummagnetisierungsprozesse stattfinden. Damit kann mithilfe der Messung parallel zur Vorzugsrichtung der Gele im uniaxialen Zustand gezielt die Magnetisierungsumkehr der Nickelnanostäbe analysiert werden, womit die Messung bei  $\Theta = 0^\circ$  das Gegenstück zur  $\Theta = 90^\circ$  Messung bildet, die eine genaue Analyse der reversiblen Magnetisierungsprozesse erlaubt. Um nun zu überprüfen, ob die irreversible Magnetisierungsumkehr wie im



**Abbildung 5.7:** (a) Magnetisierungskurve des Ferrogels der Probe 1 im uniaxialen Zustand bei  $\Theta = 0^\circ$  und die theoretisch berechneten Magnetisierungskurven eines SW-Partikels für  $\Theta = 0^\circ$  bei  $T = 0$  K und  $T = 293$  K. (b) SFD der Nickelnanostäbe bei  $\Theta = 0^\circ$ . Die schwarze Linie ist die mittels der Magnetisierungskurve (Glg. 3.84) und die rote Linie die mithilfe der Magnetisierungsremanenz  $m_m$  bestimmte SFD (Glg. 3.85). Die gestrichelte Linie symbolisiert die gemessene Koerzitivität der Nickelnanostäbe bei  $\Theta = 0^\circ$ .

Rahmen des SW-Modells angenommen durch eine delokalisierte kohärente Rotation der atomaren magnetischen Momente erfolgt, werden die Absolutwerte der Koerzitivität bei  $\Theta = 0^\circ$  mit den für SW-Partikel erwarteten Werten verglichen. Mit Gleichung 3.57 lassen sich für  $\Theta = 0^\circ$  die Koerzitivfeldstärken für die untersuchten Nickelnanostäbe theoretisch berechnen ( $\mu_0 H_C = \mu_0 H_K = 2K_s/M_S$ ). Demzufolge erwartet man im SW-Modell, dass die Koerzitivität bei Partikeln gleicher Sättigungsmagnetisierung  $M_S$ , wie dies bei den Nickelnanostäben der Fall ist, mit größer werdendem Aspektverhältnis  $n$  ansteigt. Für die Nickelnanostäbe der Probe 1 mit einem Aspektverhältnis von  $n = 8.4$  und einem mittleren Volumen von  $\langle V \rangle = 38.4 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$  erwartet man im Rahmen des SW-Modells die in Abbildung 5.7(a) gezeigten Magnetisierungskurven. Bei  $T = 0$  K beträgt die Koerzitivfeldstärke  $\mu_0 H_C^{SW}(T = 0 \text{ K}) = 282.1 \text{ mT}$ . Ein Vergleich mit der gemessenen Koerzitivität der Nickelnanostäbe ( $\mu_0 H_C = 83.8 \text{ mT}$ ) zeigt, dass diese deutlich größer ist, was unter anderem vermutlich der Tatsache geschuldet ist, dass die Nickelnanostäbe bei Raumtemperatur charakterisiert wurden. Berechnet man mittels Gleichung 3.63 mit  $\tau = 10 \text{ s}$  die Koerzitivfeldstärke der Nickelnanostäbe für Raumtemperatur<sup>1</sup>, erhält man  $\mu_0 H_C^{SW}(T = 293 \text{ K}) = 229.3 \text{ mT}$ . Unter Berücksichtigung thermischer Aktivierung wird die theoretisch erwartete Koerzitivität demnach zwar signifikant reduziert, ist aber nachwievor deutlich größer als die gemessene.

Für diese Diskrepanz gibt es mehrere mögliche Erklärungen, wobei die naheliegendste ist, dass die Magnetisierungsumkehr der Nickelnanostäbe nicht delokalisiert kohärent erfolgt. Allerdings konnte in Kapitel 3.2.6 theoretisch gezeigt werden, dass auch eine leichte Verkipfung der langen Stabachsen die Koerzitivfeldstärke erniedrigt. Eine mittlere Verkipfung um  $\Delta\Theta = 2^\circ$  zum Beispiel (Kap. 5.2.2) erniedrigt die Koerzitivität um den Faktor  $1/0.86 = 1.16$ , womit sich die für die Nickelnanostäbe theoretisch erwartete Koerzitivität

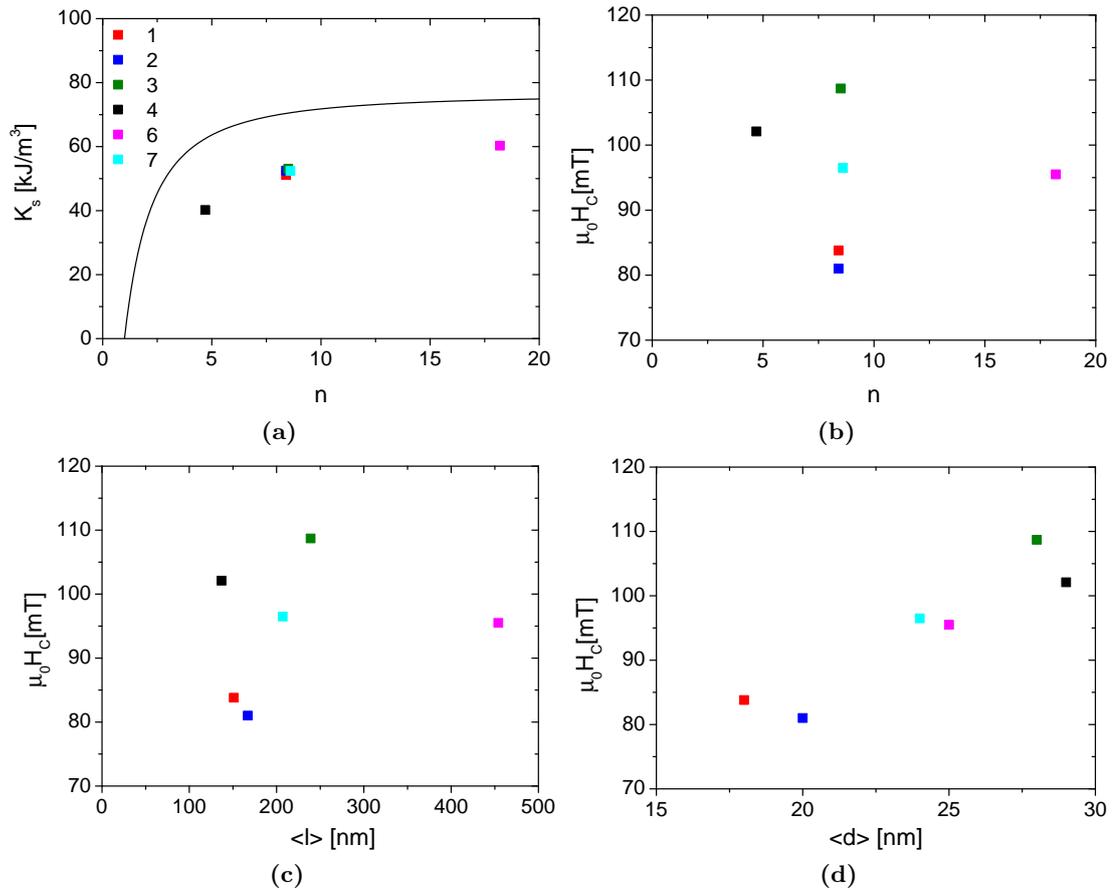
<sup>1</sup>Bei Berücksichtigung thermischer Aktivierung wird für die Berechnung der Koerzitivfeldstärke im Folgenden stets  $\tau = 10 \text{ s}$  verwendet und für das Gesamtvolumen des Partikels das mittlere Volumen der jeweiligen Nickelnanostäbe.

bei Raumtemperatur auf  $\mu_0 H_C^{SW}(T = 293 \text{ K}, \Delta\Theta = 2^\circ) = 197.2 \text{ mT}$  reduziert. Außerdem zeigen mikromagnetische Simulationen, dass für Zylinder mit uniaxialer Anisotropie auch im Fall einer delokalisierten kohärenten Rotation eine etwa 10-20% niedrigere Koerzitivität zu erwarten ist als für Rotationsellipsoide mit demselben Aspektverhältnis [135]. Daher ist es denkbar, dass trotz der beobachteten Diskrepanzen die irreversible Magnetisierungsumkehr wie im SW-Modell angenommen delokalisiert und kohärent erfolgt. Um dies zu überprüfen, werden im Folgenden die Ergebnisse der anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben analysiert, welche bezüglich ihrer Partikelabmessungen (Durchmesser, Länge, Aspektverhältnis) variieren. Bei einer kohärenten Rotation sollte die Koerzitivität bei  $\Theta = 0^\circ$  die für SW-Partikel charakteristischen Abhängigkeiten vom Aspektverhältnis und Durchmesser aufweisen. Hierfür wird untersucht ob eine direkte Korrelation zwischen den jeweiligen Mess- und Theoriewerten existiert. Zunächst wurden anhand der Messungen senkrecht zur Vorzugsrichtung der Gele im uniaxialen Zustand die Formanisotropieenergien der untersuchten Nickelnanostäbe ermittelt (Abb. A.5) und jeweils mit einer Reihenentwicklung (Glg. 3.83) angepasst. Wird dabei, wie auch bei der Probe 1 (Kap. 5.2.4),  $K_1$  als die Formanisotropiekonstante  $K_s$  der Stäbe interpretiert, erhält man die in Tabelle 5.3 aufgelisteten Werte. Wie in Abbildung 5.8(a) zu sehen ist, sind die experimentell bestimmten Formanisotropiekonstanten aller sechs Proben im Vergleich zu den theoretisch erwarteten Werten zwar zu niedrig, spiegeln die erwartete Abhängigkeit vom Aspektverhältnis qualitativ aber sehr gut wieder.

In Tabelle 5.3 sind zudem die bei  $\Theta = 0^\circ$  gemessenen Koerzitivitäten der sechs Proben aufgelistet. Trägt man diese als Funktion des Aspektverhältnisses (Abb. 5.8(b)) und der mittleren Stablänge (Abb. 5.8(c)) auf, ist keinerlei Korrelation zu erkennen. Im Gegensatz dazu nimmt die Koerzitivität mit steigendem Durchmesser tendenziell zu, wie in Abbildung 5.8(d) zu sehen ist. In Tabelle 5.3 stehen außerdem die mit dem SW-Modell berechneten Koerzitivitäten der Stäbe bei  $T = 0 \text{ K}$  und bei Raumtemperatur. In Abbildung 5.9(a) sind jeweils die experimentell bestimmten Koerzitivitäten

Probe	gemessen				theoretisch			
	$\langle d \rangle$ [nm]	n	$K_s$ [kJ/m <sup>3</sup> ]	$\mu_0 H_C$ [mT]	$K_s$ [kJ/m <sup>3</sup> ]	$\mu_0 H_C^{SW}$ [mT] 0 K	293 K	$\mu_0 H_C^B$ [mT] 293 K
1	18	8.4	51.1	83.8	68.9	282.1	229.3	160.4
2	20	8.4	52.5	81.0	68.9	282.1	237.0	176.0
3	28	8.5	53.1	108.7	69.0	282.6	255.5	215.0
4	29	4.7	40.2	102.1	61.2	250.6	218.0	191.0
6	25	18.2	60.3	95.5	73.0	299.2	276.6	217.5
7	24	8.6	52.4	96.5	69.1	283.0	249.0	199.9

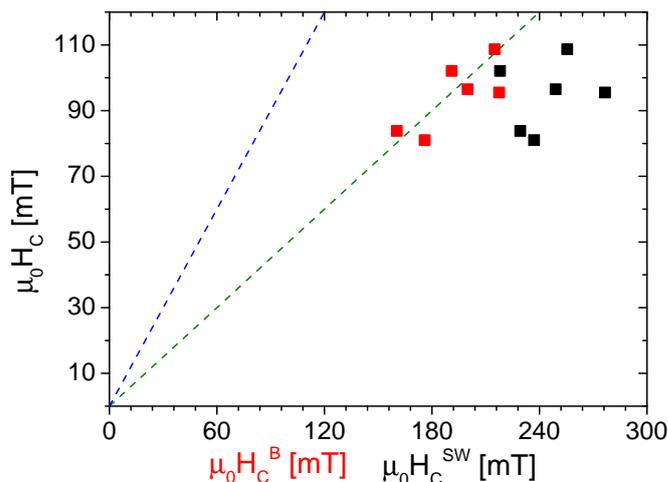
**Tabelle 5.3:** Mittlerer Stabdurchmesser und Aspektverhältnis der Nickelnanostäbe der Proben 1, 2, 3, 4, 6 und 7, die ermittelte Formanisotropiekonstante  $K_s$ , ihre bei  $\Theta = 0^\circ$  gemessene Koerzitivität  $\mu_0 H_C$  sowie die jeweils theoretisch berechnete Formanisotropiekonstante  $K_s$ . Daraus ergeben sich die im Rahmen des SW- und des Braun-Modells berechneten Koerzitivitäten  $\mu_0 H_C^{SW}$  und  $\mu_0 H_C^B$  bei  $T = 0 \text{ K}$  und  $T = 293 \text{ K}$  für  $\tau = 10 \text{ s}$ , jeweils bei  $\Theta = 0^\circ$ .



**Abbildung 5.8:** (a) Ermittelte Formanisotropiekonstante  $K_s$  der Stäbe der sechs Proben als Funktion des Aspektverhältnisses und Vergleich mit den theoretisch erwarteten Werten (schwarze Linie). (b) Gemessene Koerzitivität der Stäbe aller sechs Proben bei  $\Theta = 0^\circ$  als Funktion des Aspektverhältnisses, (c) der mittleren Stablänge und (d) des mittleren Stabdurchmessers.

gegen die für SW-Partikel bei Raumtemperatur erwarteten aufgetragen. Dabei wird offensichtlich, dass das SW-Modell auch unter Berücksichtigung thermischer Aktivierung die experimentellen Ergebnisse sowohl quantitativ als auch qualitativ nicht wiedergibt. Damit kann festgehalten werden, dass das Magnetisierungsumkehrverhalten der Nickelnanostäbe nicht mit dem SW-Modell adäquat beschrieben werden kann. Demzufolge kann eine delokalisierte und kohärente Ummagnetisierung ausgeschlossen werden.

1.	Wechselwirkungsfreie Dispersion	✓
2.	Ferromagnetische Eindomänenpartikel	✓
3.	Uniaxiale Anisotropie	✓
4.	Kohärente reversible Rotation der magnetischen Momente	✓
5.	Kohärente Ummagnetisierung	✗



**Abbildung 5.9:** Gemessene Koerzitivitäten der Nickelnanostäbe als Funktion der im SW-Modell (schwarze Vierecke) und der im Braun-Modell (rote Vierecke) erwarteten Werte bei  $T = 293$  K (Tab. 5.3). Die gestrichelten Linien haben jeweils die Steigung 1 (blau) und 2 (grün).

Für die Beschreibung der irreversiblen Magnetisierungsumkehr stehen noch drei weitere analytische Modelle zur Verfügung, mit denen nachfolgend versucht wird, die gemessenen Koerzitivitäten der untersuchten Nickelnanostäbe bei  $\Theta = 0^\circ$  anzupassen (Kap. 3.2.7):

1. Delokalisierte inkohärente Rotation.
2. Lokalisierte Magnetisierungsumkehr nach Escrig.
3. Lokalisierte Magnetisierungsumkehr nach Braun.

### Delokalisierte inkohärente Rotation

Der kritische Radius  $d_{c,koh}$  für einen Nickelzylinder, ab dem theoretisch eine inkohärente Rotation energetisch günstiger ist als eine kohärente, beträgt 25 nm (Kap. 3.2.7). Lediglich die Stäbe der Proben 3, 4 und 6 überschreiten diesen. Für die Nickelnanostäbe der Probe 3 mit  $\langle d \rangle = 28$  nm zum Beispiel berechnet sich der reduzierte Durchmesser zu  $S = \langle d \rangle / d_0 = 1.15$  und der Parameter  $k$  in Gleichung 3.90 beträgt  $k \approx 1.13$ <sup>1</sup>. Demzufolge erhält man für das reduzierte Nukleationsfeld  $h_N = 0.85$  und somit für die Koerzitivität der Nickelnanostäbe bei Raumtemperatur theoretisch  $\mu_0 H_C^{ink}(T = 293 \text{ K}) = 0.85 \cdot 255.5 \text{ mT} = 217.2 \text{ mT}$ . Damit würde man für diese Stäbe im Vergleich zu den Stäben der Proben 1, 2 und 7 eine kleinere Koerzitivfeldstärke erwarten, was im deutlichen Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen steht. Demnach kann man festhalten, dass auch unter Berücksichtigung einer inkohärenten Rotation die Messergebnisse nicht modelliert werden können, womit insgesamt eine delokalisierte Magnetisierungsumkehr ausgeschlossen werden kann. Daraus folgt, dass der Magnetisierungsumkehrprozess wohl ein lokalisierter Prozess sein muss.

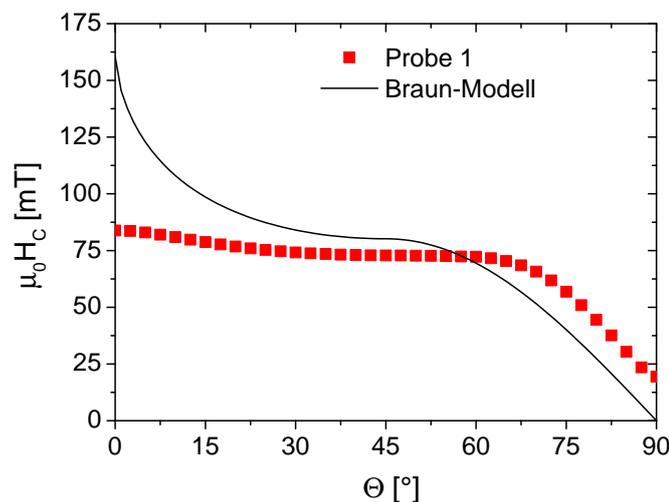
In Kapitel 3.2.7 wurden zwei analytische Modelle die eine lokale Nukleation beschreiben eingeführt; das Braun- und das Escrig-Modell. Nachfolgend wird untersucht, ob anhand dieser Modelle die experimentellen Ergebnisse angepasst werden können.

<sup>1</sup>Dieser Wert wurde für ein Aspektverhältnis von  $n = 8.5 (= m)$  aus Abbildung 6 in [116] abgelesen.

### Lokalisierte Magnetisierungsumkehr

In Kapitel 3.2.7 konnte gezeigt werden, dass unter Verwendung des Escrig-Modells eine Abnahme der Koerzitivität mit zunehmenden Durchmesser erwartet wird (Abb. 3.26). Diese Annahme steht im Widerspruch zum experimentell beobachteten Anstieg. Damit wird das Ummagnetisierungsverhalten der Nickelnanostäbe durch das Escrig-Modell ebenfalls nicht korrekt wiedergegeben.

Berechnet man mit dem Braun-Modell die bei Raumtemperatur erwartete Koerzitivität für den Fall einer Nukleation am Stabanfang (Glg. 3.97, mit  $\tau = 10$  s), erhält man die in Tabelle 5.3 aufgelisteten Werte  $\mu_0 H_C^B$ . Vergleicht man diese mit den experimentell bestimmten Koerzitivitäten, fällt auf, dass die Theoriewerte insgesamt näher an den Messdaten liegen als im Fall des SW-Modells, im Mittel aber trotzdem fast doppelt so groß sind (Abb. 5.9). Hierbei ist jedoch zu beachten, dass für die Berechnung von  $\mu_0 H_C^B$  die für Rotationsellipsoide theoretisch berechnete Formanisotropiekonstante verwendet wurde. Wie in Kapitel 5.2.4 bereits diskutiert wurde, ist diese vermutlich größer als die tatsächliche Formanisotropiekonstante der Stäbe, was im Endeffekt in einer Überschätzung der theoretisch erwarteten Koerzitivität resultiert. Unter Verwendung der experimentell bestimmten Formanisotropiekonstante reduziert sich die erwartete Koerzitivität etwa um 20%. Da qualitativ eine recht gute Korrelation zwischen den Mess- und den Theoriewerten zu erkennen ist, scheint das Braun-Modell daher das einzige in dieser Arbeit vorgestellte analytische Modell zu sein, welches die experimentellen Ergebnisse zumindestens für  $\Theta = 0^\circ$  annähernd beschreibt. Dies könnte darin begründet sein, dass im Rahmen des Braun-Modells, wie in Abbildung 3.26 gezeigt, die Koerzitivität deutlich stärker mit zunehmenden Durchmesser ansteigt als im SW-Modell. Im Folgenden soll nun noch untersucht werden, ob mit dem Braun-Modell auch die Richtungsabhängigkeit der Koerzitivität angepasst werden kann.



**Abbildung 5.10:** Richtungsabhängigkeit der Koerzitivität der Nickelnanostäbe der Probe 1 sowie der im Rahmen des Braun-Modells erwartete Verlauf.

In Abbildung 5.10 ist die gemessene richtungsabhängige Koerzitivität der Stäbe der Probe 1 gezeigt. Im Rahmen des Braun-Modells ist der Verlauf der Koerzitivität in Abhängigkeit von  $\Theta$  qualitativ identisch mit dem eines SW-Partikels, wenngleich die

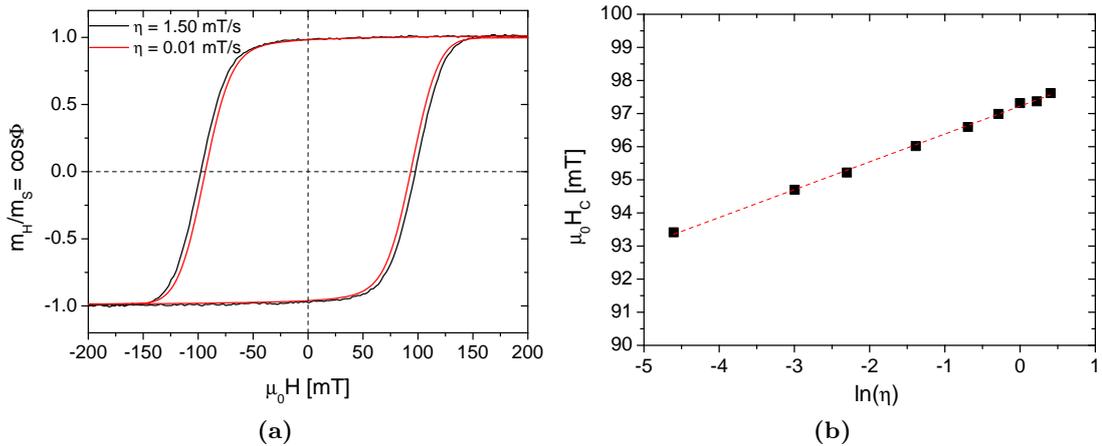
Absolutwerte niedriger sind, und man erhält die in Abbildung 5.10 gezeigten Werte  $\mu_0 H_C^B(\Theta)$ . Wie zu sehen ist, weichen beide Verläufe signifikant voneinander ab. Sowohl bezüglich der Absolutwerte als auch des qualitativen Verlaufs gibt es keine gute Übereinstimmung. Da die Richtungsabhängigkeit der Koerzitivfeldstärken aller untersuchten Nickelnanostäbe vergleichbar ist (Abb. A.4) bedeutet dies, dass das Braun-Modell diese Ergebnisse nicht modellieren kann. Selbiges gilt im Übrigen auch für das SW- und das Escrig-Modell, da in beiden Modellen derselbe qualitative Verlauf von  $\mu_0 H_C(\Theta)$  wie im Braun-Modell erwartet wird. Gegenüber der inkohärenten Rotation wiederum besteht der Widerspruch zwischen den Mess- und Theoriewerten darin, dass für die Stäbe der Proben 3, 4 und 6 ein im Vergleich zu den Stäben der anderen Proben deutlich anderer Verlauf zu erwarten wäre, da deren Radius größer  $d_{c,koh}$  ist. Dieser Umstand ist in Kapitel 3.2.7 theoretisch in Abbildung 3.23 gezeigt, kann aber bei den untersuchten Nickelnanostäben nicht beobachtet werden.

Die wahrscheinlichste Erklärung dafür, dass die mit dem Braun-Modell bei  $\Theta = 0^\circ$  theoretisch berechneten Koerzitivfeldstärken qualitativ gut mit den Messwerten korrelieren, das Braun-Modell die Richtungsabhängigkeit der Koerzitivität allerdings nicht wiedergibt, ist eine Verkipfung der magnetischen Momente aus der Anisotropieachse. Ungeachtet dieser Diskrepanzen konnte aber belegt werden, dass offensichtlich eine lokalisierte Magnetisierungsumkehr stattfindet. Dieser Befund ist in guter Übereinstimmung mit anderen experimentellen Arbeiten, in denen das Magnetisierungsverhalten ferromagnetischer Nanostäbe untersucht wurde [136, 137, 138].

Wie bereits erwähnt, wird in [26, 118] für die Analyse des Ummagnetisierungsprozesses das Aktivierungsvolumen  $\mu\text{m}$ -langer ferromagnetischer Nanostäbe bestimmt und mit dem Theoriewert für den Fall einer kohärenten Rotation verglichen. Ein kleineres experimentell bestimmtes Aktivierungsvolumen wird dann als Indiz für eine Lokalisation verwendet. Daher soll abschließend auch für die in dieser Arbeit untersuchten Nickelnanostäbe das Aktivierungsvolumen ermittelt werden, um zu überprüfen, ob das in [26, 118] angewandte Kriterium die gemachte Schlussfolgerung, dass die Ummagnetisierung der Stäbe nicht delokalisiert (weder kohärent noch inkohärent) ist, bestätigt.

Um das Aktivierungsvolumen mittels Gleichung 3.64 bestimmen zu können, wurden jeweils Magnetisierungskurven parallel zur Vorzugsrichtung mit unterschiedlichen Feldänderungsraten  $\eta$  aufgenommen. In Abbildung 5.11(a) sind exemplarisch zwei solcher Hysteresekurven der Probe 7 gezeigt.

Aufgrund thermischer Fluktuationen ist die bei einer Feldänderungsrate von  $\eta = 0.01 \text{ mT/s}$  gemessene Koerzitivität ( $\mu_0 H_C = 93.4 \text{ mT}$ ) geringer als die bei  $\eta = 1.5 \text{ mT/s}$  ( $\mu_0 H_C = 97.6 \text{ mT}$ ). Insgesamt wurden in diesem Fall neun ratenabhängige Magnetisierungskurven aufgenommen. In Abbildung 5.11(b) sind die ermittelten Koerzitivitäten gegen den Logarithmus der Feldrate aufgetragen. Durch einen linearen Fit kann nun nach Gleichung 3.64 das Aktivierungsvolumen  $V^*$  der Stäbe aus der Steigung  $k_B T / (M_S V^*)$  bestimmt werden. Selbiges Verfahren wurde auch für die beiden Proben 4 und 6 angewandt, woraus sich die in Tabelle 5.4 aufgelisteten Aktivierungsvolumen der Stäbe der drei Proben ergeben. In Tabelle 5.4 sind zudem die mittleren Gesamtvolumen der Stäbe und die daraus mit Gleichung 3.68 unter Verwendung der für Rotationsellipsoide theoretische erwarteten Formanisotropiekonstante berechneten Aktivierungsvolumina der drei Proben genannt. Bei den Stäben der Proben 6 und 7 ist der Theoriewert größer als das experimentell bestimmte Aktivierungsvolumen, was eine lokalisierte Magnetisierungs-umkehr untermauert. Im Gegensatz dazu ist das gemessenen Aktivierungsvolumen der Stäbe der Probe 4 jedoch sogar größer als das theoretisch berechnete. Dieser Befund kann



**Abbildung 5.11:** (a) Zwei von insgesamt neun feldratenabhängigen Magnetisierungskurven des harten uniaxialen Ferrogels der Probe 7 bei  $\Theta = 0^\circ$  und (b) Auftragung der jeweils gemessenen Koerzitivität  $\mu_0 H_C$  gegen den natürlichen Logarithmus der entsprechenden Feldrate  $\eta$  aller neun Magnetisierungsmessungen. Die rote gestrichelte Linie ist die Fit-Gerade der linearen Anpassung.

zum jetzigen Zeitpunkt nicht erklärt werden, könnte aber zum Teil auch darin begründet liegen, dass die Formanisotropiekonstante zur Berechnung des im Fall einer kohärenten Rotation erwarteten Aktivierungsvolumen zu groß ist. Vermutlich kann man aus dieser Diskrepanz jedoch schließen, dass die Übereinstimmung zwischen dem theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Aktivierungsvolumen eine notwendige aber keine hinreichende Bedingung für eine delokalisierte kohärente Rotation ist. Lediglich im Fall eines deutlich kleineren gemessenen Aktivierungsvolumen, wie es zum Beispiel bei den  $\mu\text{m}$ -langen Stäben in [26, 118] oder auch bei den Stäben der Probe 6 mit einer Länge von  $\langle l \rangle = 454 \text{ nm}$  der Fall ist, kann eine delokalisierte kohärente Rotation eindeutig ausgeschlossen werden.

Probe	gemessen		theoretisch
	$\langle V \rangle [\text{nm}^3]$	$V^* [\text{nm}^3]$	$V^* [\text{nm}^3]$
4	$90.5 \cdot 10^3$	$15.9 \cdot 10^3$	$12.2 \cdot 10^3$
6	$222.9 \cdot 10^3$	$8.9 \cdot 10^3$	$17.6 \cdot 10^3$
7	$93.7 \cdot 10^3$	$9.6 \cdot 10^3$	$11.7 \cdot 10^3$

**Tabelle 5.4:** Mittlere Gesamtvolumen der Stäbe der drei Proben 4, 6, und 7 sowie die experimentell bestimmten und für eine delokalisierte kohärente Rotation theoretisch berechneten Aktivierungsvolumen.

Um die magnetische Charakterisierung der Nickelnanostäbe abzuschließen, werden zum Schluss die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst.

### 5.2.6 Zusammenfassung der magnetischen Charakterisierung der Nickelnanostäbe

Durch die magnetische Charakterisierung der Nickelnanostäbe sollte untersucht werden, ob das Magnetisierungsverhalten der in dieser Arbeit hergestellten Nickelnanostäbe adäquat durch das SW-Modell beschrieben wird. Hierfür wurde überprüft, ob die Nickelnanostab-Ensembles die folgenden Annahmen, welche im Rahmen des SW-Modells getroffen werden, erfüllen:

1. Wechselwirkungsfreie Dispersion	?
2. Ferromagnetische Eindomänenpartikel	?
3. Uniaxiale Anisotropie	?
4. Kohärente reversible Rotation der magnetischen Momente	?
5. Kohärente Ummagnetisierung	?

Zunächst konnte anhand von Henkel-Plots gezeigt werden, dass die Nickelnanostäbe überwiegend wechselwirkungsfrei in der Matrix eingebaut sind (Abb. 5.3, Abb. A.1). Demzufolge spiegeln die Magnetisierungskurven der Ferrogele direkt die Ensemblemittelwerte der magnetischen Eigenschaften der Nickelnanostäbe wieder. Die Magnetisierungsmessungen der harten Ferrogele der sechs präsentierten Proben im uniaxialen Zustand zeigen eine ausgeprägte Anisotropie mit der leichten Achse entlang der aufgetragten Vorzugsrichtung (Abb. 5.4(a), Abb. A.2). Aus der hohen normierten Remanenz bei der Magnetisierungsmessung parallel zur Vorzugsrichtung der untersuchten Ferrogele im uniaxialen Zustand kann man daher schließen, dass die in dieser Arbeit hergestellten Nickelnanostäbe ferromagnetische Eindomänenpartikel sind. Die geringen beobachteten Abweichungen können auf eine nicht perfekt parallele Ausrichtung der Stäbe und auf lokale Fluktuationen der Magnetisierung innerhalb der Stäbe zurückgeführt werden.

Analysiert man die normierte Remanenz  $m_r/m_S$  der Nickelnanostäbe im gesamten untersuchten Winkelbereich  $\Theta = 0^\circ - 90^\circ$  fällt auf, dass sie monoton mit  $m_r/m_S \approx \cos\Theta$  abfällt (Abb. 5.5, Abb. A.4), was eine uniaxiale Anisotropie der Stäbe impliziert.

Aus der Magnetisierungsmessung senkrecht zur Vorzugsrichtung wurde die Formanisotropieenergiedichte aller untersuchter Proben ermittelt (Abb. 5.6(c), Abb. A.5) und durch eine nachfolgende Anpassung mit einer Reihenentwicklung jeweils die mittlere Anisotropiekonstante bestimmt. Die Winkelabhängigkeit entspricht nicht ganz dem im SW-Modell angenommenen  $\sin^2\vartheta$ -Verlauf, wird aber durch den führenden Term bis  $\vartheta \approx 35^\circ$  sehr gut approximiert. Ein Vergleich mit den theoretisch erwarteten Werten für die Formanisotropiekonstante prolater Rotationsellipsoide zeigt, dass die experimentell ermittelten Anisotropiekonstanten der Stäbe die erwartete Abhängigkeit vom Aspektverhältnis eindeutig aufweisen und nur etwas kleiner sind als theoretisch erwartet (Abb. 5.8(a)).

Da im Fall einer inkohärenten Rotation der magnetischen Momente aus der Anisotropieachse der Stäbe die Zeeman-Energie nicht mehr nur von der Feldstärke  $H$  sondern auch von der jeweiligen Magnetisierungskonfiguration abhängen würde, kann man aus der guten Übereinstimmung zwischen der experimentell bestimmten Formanisotropieenergie und der für eine uniaxiale Anisotropie erwarteten ( $E_s \propto \sin^2\vartheta$ ) im Bereich  $\vartheta = 0^\circ - 35^\circ$  schließen, dass die atomaren magnetischen Momente zumindestens anfangs bei der reversiblen Rotation parallel zueinander orientiert sind.

Bei den Magnetisierungskurven parallel zur Vorzugsrichtung weichen die experimentell bestimmten Absolutwerte der Koerzitivität stark von denen von SW-Partikel ab

(Tab. 5.3, Abb. 5.9). Es gibt offensichtlich keinerlei Korrelation zwischen den gemessenen Koerzitivitäten der untersuchten Nickelnanostäbe, welche sich bezüglich ihrer Partikelabmessungen zum Teil stark unterscheiden, und denen mithilfe des SW-Modells berechneten. Da die Stäbe wie auch SW-Partikel uniaxiale ferromagnetische Eindomänenteilchen mit  $E_s \propto \sin^2\vartheta$  sind, muss man davon ausgehen, dass hierfür eine Abweichung von der im Rahmen des SW-Modells angenommenen kohärenten Ummagnetisierung verantwortlich ist. Allerdings kann auch eine delokalisierte inkohärente Ummagnetisierung ausgeschlossen werden, da theoretisch nur die Stäbe der Proben 3, 4 und 6 inkohärent ummagnetisieren sollten. Die Berücksichtigung einer inkohärenten Rotation kann die Diskrepanzen zwischen den Mess- und Theoriewerten daher nicht korrigieren, weshalb insgesamt eine delokalisierte Ummagnetisierung ausgeschlossen werden kann. Daher wurde versucht, die gemessenen Koerzitivitäten der Stäbe bei  $\Theta = 0^\circ$  mit zwei analytischen Modellen (Escrig- und Braun-Modell), die eine lokalisierte Magnetisierungsumkehr annehmen, zu berechnen. Während die Annahme des Escrig-Modells, dass die Koerzitivität der Nickelnanostäbe mit größer werdendem Durchmesser abnimmt im direkten Widerspruch zu den Messergebnissen steht (Abb. 5.8(d)), scheint das Braun-Modell die Abhängigkeit der Koerzitivität der Nickelnanostäbe von ihren Partikelabmessungen ( $n, d$ ) recht gut zu beschreiben. Wie Abbildung 5.9 zu entnehmen ist, ist eine Korrelation zwischen den Mess- und Theoriewerten zu erkennen, wobei auch hier die theoretisch berechneten Koerzitivfeldstärken etwa um den Faktor zwei zu groß sind. Zudem kann auch das Braun-Modell nicht die experimentell beobachtete Richtungsabhängigkeit der Koerzitivität der untersuchten Nickelnanostäbe beschreiben (Abb. 5.10, Abb. A.4).

Insgesamt kann man zusammenfassen, dass die Nickelnanostäbe uniaxiale ferromagnetische Eindomänenteilchen sind, die nicht delokalisiert (weder kohärent noch inkohärent), sondern lokalisiert ummagnetisieren. Dieser Befund ist unabhängig davon, ob das Braun-Modell das Magnetisierungsverhalten beschreibt oder nicht.

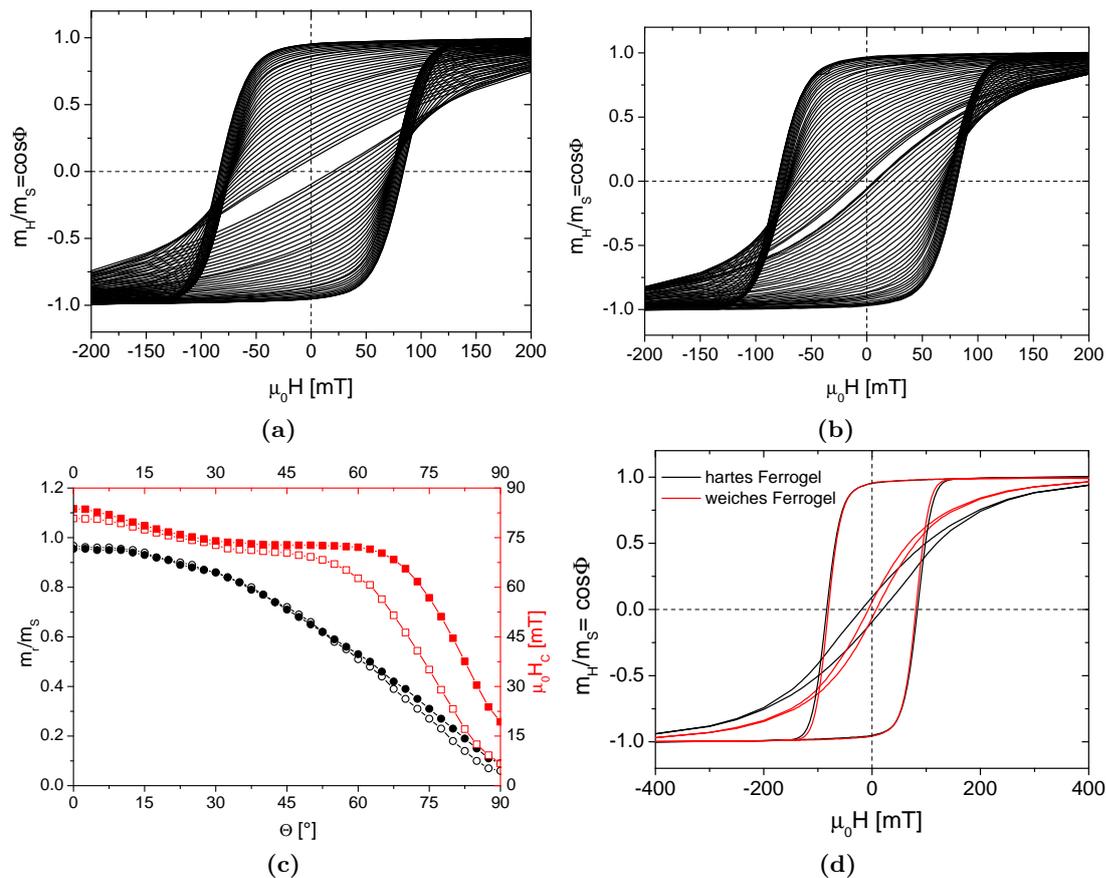
1.	Wechselwirkungsfreie Dispersion	✓
2.	Ferromagnetische Eindomänenpartikel	✓
3.	Uniaxiale Anisotropie	✓
4.	Kohärente reversible Rotation der magnetischen Momente	✓
5.	Kohärente Ummagnetisierung	✗

Im folgenden Kapitel sollen über Magnetisierungsmessungen die Schermodule der weichen Ferrogele unter Verwendung der in Kapitel 3.3.3 präsentierten Verfahren bestimmt werden. Die oben genannten Befunde spielen dabei insofern eine wichtige Rolle, da sie bei den verschiedenen Verfahren zur Bestimmung des Schermoduls aus Magnetisierungsmessungen weicher Ferrogel unterschiedlich stark ins Gewicht fallen. Bei den Verfahren 1-3 wird die Messung senkrecht zur Vorzugsrichtung uniaxialer Ferrogele verwendet was bedeutet, dass nahezu keine Ummagnetisierungsprozesse stattfinden sondern überwiegend eine reversible Rotation der magnetischen Momente in Feldrichtung. Da die Nickelnanostäbe uniaxiale ferromagnetische Eindomänenteilchen sind und ihre Formanisotropieenergie in erster Näherung wie im SW-Modell angenommen proportional zu  $\sin^2\vartheta$  ist, kann man davon ausgehen, dass die Verfahren 1-3 für eine quantitative Bestimmung des Schermoduls des Gel-Netzwerks der weichen Ferrogele angewandt werden können. Ob selbiges auch für das Verfahren 4 gilt, kann wegen der großen Diskrepanz zwischen dem Ummagnetisierungsverhalten der Stäbe und von SW-Partikeln zum jetzigen Zeitpunkt nicht prognostiziert werden.

### 5.3 Magnetische Charakterisierung der weichen Ferrogel und Bestimmung ihres Schermoduls

Für die Magnetisierungsmessungen der weichen Ferrogel der einzelnen Proben wurden jeweils dieselben Messprotokolle wie für die Charakterisierung der entsprechenden harten Ferrogel verwendet. Zunächst werden am Beispiel der Probe 1 ( $c = 2.5 \text{ wt}\%$ ) die Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen im uniaxialen und danach im isotropen Zustand vorgestellt und mit den vier entwickelten Verfahren analysiert (Tab. 3.2).

#### 5.3.1 Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen



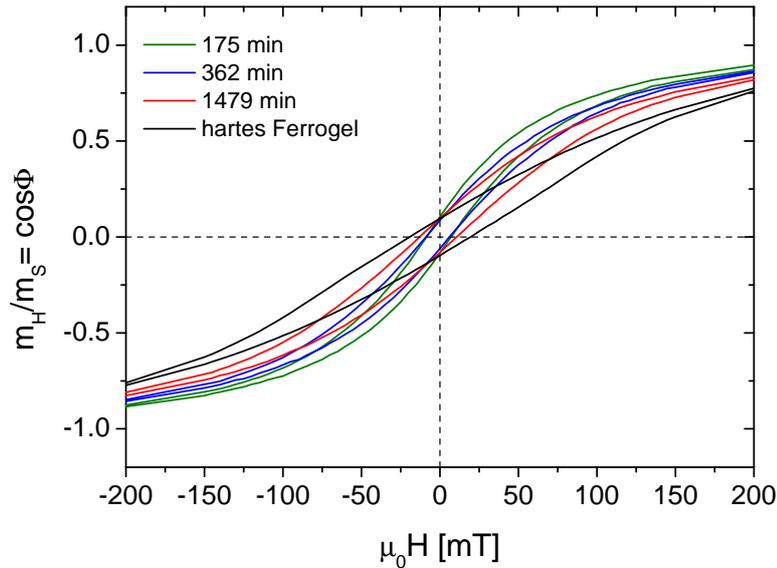
**Abbildung 5.12:** (a) Winkelabhängige Magnetisierungskurven des harten und (b) des weichen Ferrogels im uniaxialen Zustand. Die Orientierung  $\Theta$  wurde jeweils in  $2.5^\circ$  Schritten von  $\Theta = 0^\circ$  bis  $\Theta = 90^\circ$  variiert. (c) Richtungsabhängiger Verlauf der normierten Remanenz (schwarze Kreise) und Koerzitivität (rote Vierecke) des harten und des weichen Ferrogels im uniaxialen Zustand. Die offenen Symbole sind jeweils die Messwerte des weichen Gels. (d) Vergleich der Magnetisierungsmessungen des harten und des weichen Ferrogels parallel sowie senkrecht zur Vorzugsrichtung.

In Abbildung 5.12(a) sind zum Vergleich nochmal die richtungsabhängigen Magnetisierungsmessungen aus Abbildung 5.4(a) des harten uniaxialen Ferrogels gezeigt und in Abbildung 5.12(b) die des weichen Ferrogels im uniaxialen Zustand. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die Nickelnanostäbe in beiden Proben aus derselben Charge

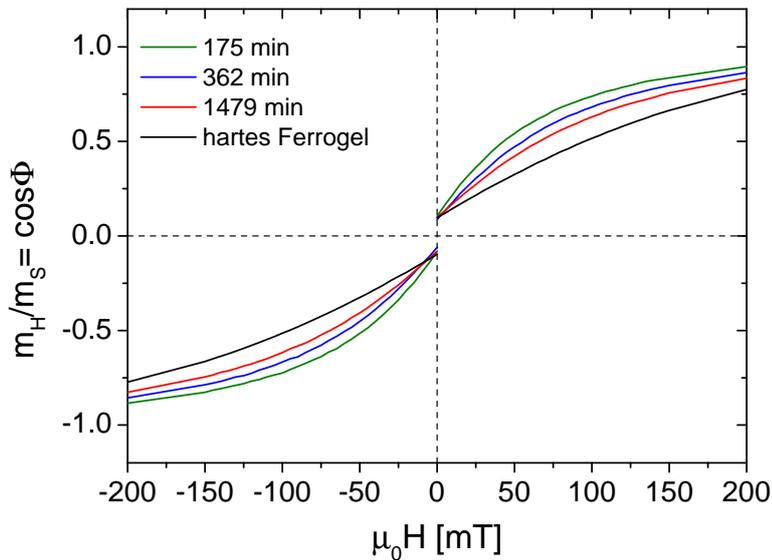
stammen und daher identische Eigenschaften aufweisen. Die Kurven des weichen Ferrogels besitzen über den gesamten  $\Theta$ -Bereich etwa dieselbe Remanenz wie das harte Gel. Auch die Koerzitivität ist für  $\Theta < 45^\circ$  nur etwas kleiner, fällt dann aber deutlich früher zu höheren Winkeln  $\Theta$  ab (Abb. 5.12(c)). Dementsprechend sind die beiden Magnetisierungskurven parallel zur Vorzugsrichtung nahezu deckungsgleich (Abb. 5.12(d)). Obwohl die mittlere Maschengröße eines Gelatine-Netzwerks mit einer Gelatine-Konzentration von ungefähr 2 wt% im Bereich der mittleren Stablänge liegt (Abb. 3.4), kann man aus diesem Befund schließen, dass sich die Nickelnanostäbe auch in dem weichen Ferrogel nicht frei bewegen können sondern sterisch fixiert sind. Außerdem impliziert die Deckungsgleichheit beider Hysteresen, dass auch in den weichen Gel-Matrizen dipolare Wechselwirkungen vernachlässigbar sind, da Streufelder, wie bei Templat-Messungen beobachtet, die Magnetisierungskurven scheren und die Remanenz erniedrigen (Kap. 5.2.1). Die Magnetisierungskurve senkrecht zur Vorzugsrichtung des weichen Ferrogels zeichnet sich jedoch, neben der bereits angesprochenen niedrigeren Koerzitivität im Vergleich zum harten Ferrogel, insbesondere durch eine deutlich höhere Anfangssuszeptibilität aus. Erst bei einer Feldstärke von  $\mu_0 H > 400$  mT laufen beide Kurven zusammen. Da die Stäbe im weichen und harten Ferrogel demselben Ausgangsensemble entstammen und sie im Mittel somit die gleichen magnetischen Eigenschaften besitzen, ist die Vermutung naheliegend, dass die Unterschiede zwischen den beiden Messkurven senkrecht zur Vorzugsrichtung auf einen Matrix-Effekt zurückzuführen sind. Wie in Abbildung 3.28(d) gezeigt, lässt sich die höhere Anfangssuszeptibilität des weichen Ferrogels durch eine mechanische Rotation der Stäbe in Feldrichtung erklären. Zur Überprüfung, ob sich hier tatsächlich die Eigenschaften der Matrix in den Magnetisierungsmessungen widerspiegeln, sollen im Folgenden die charakteristischen Abhängigkeiten des Schermoduls von Gelatine von der Zeit und der Konzentration als Kriterien herangezogen werden. Wie in Kapitel 3.1.3 erörtert wurde, zeigen makroskopisch-rheologische Untersuchungen von Gelatine-Gelen, dass in der dritten Netzwerkbildungsphase ( $t > 1$  h) der Schermodul logarithmisch mit der Aushärtezeit ansteigt. Um dieses Merkmal zu überprüfen, wurden zeitabhängige Magnetisierungsmessungen des weichen Ferrogels im uniaxialen beziehungsweise im isotropen Zustand durchgeführt. Hierfür wurde das Ferrogel nochmals in den Sol-Zustand überführt (Kap. 2.4.2) und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, um die exakte Aushärtezeit zu kennen. Für die Messungen des weichen Gels im uniaxialen Zustand wurden während des Aushärtens die Stäbe bei einer Feldstärke von 500 mT ausgerichtet. Nach 175 Minuten wurde das Feld abgeschaltet, die Probe um  $90^\circ$  gedreht und die erste von insgesamt 15 Magnetisierungskurven aufgenommen. Das Zeitintervall zwischen dem Start der einzelnen Messungen betrug etwa 93 Minuten, wobei im Folgenden, unabhängig vom verwendeten Auswerteverfahren, als Zeitpunkt jeweils der Beginn der Messung verwendet wird.

In Abbildung 5.13(a) sind die Magnetisierungskurven senkrecht zur Vorzugsrichtung des weichen Gels im uniaxialen Zustand nach einer Aushärtezeit von 175, 362 und 1479 Minuten zu sehen. Dabei fällt auf, dass mit zunehmender Aushärtezeit die Anfangssuszeptibilität abnimmt. Dieser Befund spricht bereits für einen zeitlich bedingten Anstieg des Schermoduls. Um diesen zu quantifizieren, werden die 15 Magnetisierungsmessungen zunächst mit dem Verfahren 1, bei dem explizit die Anfangssuszeptibilität als Messparameter für die Bestimmung des Schermoduls fungiert, und anschließend mit den Verfahren 2 und 3 ausgewertet. Wie zu sehen ist, zeigen die Magnetisierungskurven einen leicht hysteretischen Verlauf (Abb. 5.13(a)). Damit ausschließlich reversible und keine irreversiblen Ummagnetisierungsprozesse in die Analyse einfließen, werden jeweils die beiden

Äste  $\mu_0 H = 700 \text{ mT} \rightarrow 0 \text{ mT}$  (oberer Ast) und  $\mu_0 H = -700 \text{ mT} \rightarrow 0 \text{ mT}$  (unterer Ast) separat mit dem jeweiligen Verfahren ausgewertet und anschließend die Ergebnisse für den Schermodul gemittelt (Abb. 5.13(b)). Im Idealfall sollten die Werte die anhand der beiden Magnetisierungsäste ermittelt werden identisch sein.



(a)

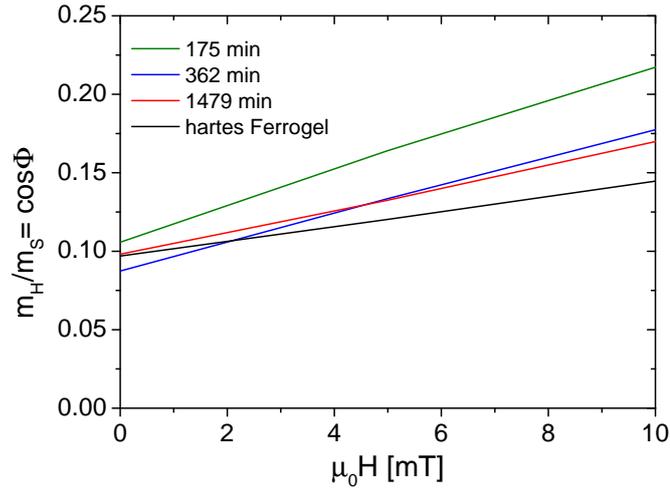


(b)

**Abbildung 5.13:** (a) Zeitabhängige Magnetisierungskurven senkrecht zur Vorzugsrichtung des weichen Ferrogels im uniaxialen Zustand. (b) Die beiden Magnetisierungsäste  $\mu_0 H = 700 \text{ mT} \rightarrow 0 \text{ mT}$  (oberer Ast) und  $\mu_0 H = -700 \text{ mT} \rightarrow 0 \text{ mT}$  (unterer Ast) der Kurven aus (a).

### Verfahren 1: Anfangssuszeptibilität

Wie auch schon bei der Bestimmung der Formanisotropiekonstante aus der Anfangssuszeptibilität der Magnetisierungskurve senkrecht zur Vorzugsrichtung des harten Ferrogels im uniaxialen Zustand in Kapitel 5.2.4 praktiziert, wird nur der lineare Teil der Messkurven im Bereich  $\mu_0 H = 10 \text{ mT} \rightarrow 0 \text{ mT}$  beziehungsweise  $\mu_0 H = -10 \text{ mT} \rightarrow 0 \text{ mT}$  betrachtet.



**Abbildung 5.14:** Für die Bestimmung des Schermoduls aus der Anfangssuszeptibilität (Verfahren 1) relevanter Bereich des oberen Astes der drei zeitabhängigen Magnetisierungskurven des weichen Ferrogels aus Abbildung 5.13(b) sowie des harten uniaxialen Ferrogels.

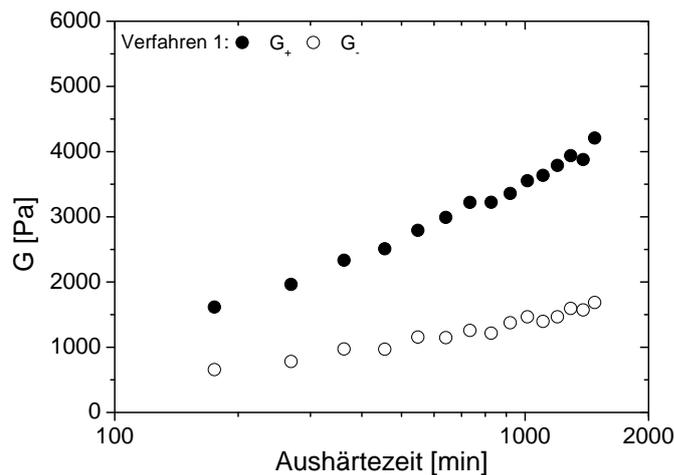
Die kleinen Differenzen bezüglich der Remanenz ( $y$ -Achsenabschnitt) sind vermutlich Messungenauigkeiten geschuldet und sollten keinen Einfluss auf die Ergebnisse haben. Ein Vergleich der drei zeitabhängigen Kurven untereinander zeigt, dass, wie bereits angesprochen, die Anfangssuszeptibilität mit zunehmender Aushärtezeit abnimmt, aber auch nach 1479 Minuten noch signifikant höher ist als die des harten Ferrogels. Insgesamt ergeben sich für alle 15 zeitabhängigen Magnetisierungsmessungen des weichen Ferrogels die in Tabelle 5.5 aufgelisteten Anfangssuszeptibilitäten  $\chi_0^{oben}$  und  $\chi_0^{unten}$  aus den oberen beziehungsweise unteren Magnetisierungszuständen, wobei die Standardabweichung im Mittel 6.1% beträgt<sup>1</sup>. Für die Berechnung des Schermoduls mittels Gleichung 3.120 wird der Mittelwert der Anfangssuszeptibilität  $\langle \chi_0 \rangle$  sowie die in Tabelle 5.3 angegebene Formanisotropiekonstante  $K_s$  verwendet. Für die Abschätzung des Schermoduls wird dabei, wie in Kapitel 5.1 erörtert, zwischen einer oberen Schranke  $G_+$  ( $V_{mag} = V_{geo}$ ) und einer unteren Schranke  $G_-$  ( $V_{mag} < V_{geo}$ ) unterschieden, da die magnetischen und geometrischen Volumina nur abgeschätzt werden können. Man erhält unter Verwendung der Gleichungen 5.1 und 5.4 sowie der Aspektverhältnisse  $n_{+,-}$  und des Faktors  $C$  der Nickelnanostäbe (Tab. 5.2) die in Tabelle 5.5 genannten Werte für  $G_+$  und  $G_-$ . In einer halblogarithmischen Auftragung des Schermoduls gegen die Aushärtezeit (Abb. 5.15) sieht man, dass der mit dieser Methode ermittelte Schermodul den für Gelatine-Gele charakteristischen logarithmischen Anstieg aufweist (Abb. 3.3).

<sup>1</sup>Zur Erinnerung: Die Anfangssuszeptibilität des harten uniaxialen Ferrogels beträgt  $\chi_0 = 4.471/\text{T}$

Zeit [min]	$\chi_0^{oben}$ [1/T]	$\chi_0^{unten}$ [1/T]	$\langle\chi_0\rangle$ [1/T]	$G_+$ [Pa]	$G_-$ [Pa]
175	11.15	11.05	11.10	1746.5	656.4
269	10.14	10.03	10.08	2080.1	781.7
362	9.00	9.07	9.04	2590.3	973.5
455	9.02	9.08	9.05	2581.7	970.2
548	8.36	8.37	8.37	3075.0	1155.6
641	8.41	8.37	8.39	3053.5	1147.5
734	8.31	7.87	8.09	3346.1	1257.5
827	8.11	8.27	8.19	3232.9	1215.0
920	8.01	7.60	7.81	3660.9	1375.8
1014	7.59	7.61	7.60	3904.5	1467.3
1107	7.72	7.77	7.75	3717.4	1397.0
1200	7.72	7.50	7.61	3901.9	1466.4
1293	7.38	7.38	7.38	4241.7	1594.1
1386	7.41	7.43	7.42	4180.7	1571.2
1479	7.18	7.29	7.24	4486.0	1685.9

**Tabelle 5.5:** Anfangssuszeptibilitäten  $\chi_0^{oben}$  und  $\chi_0^{unten}$  des oberen beziehungsweise unteren Magnetisierungsastes der Magnetisierungskurven des weichen Ferrogels der Probe 1 im uniaxialen Zustand sowie der Mittelwert der Anfangssuszeptibilität  $\langle\chi_0\rangle$  in Abhängigkeit von der Aushärtezeit und die jeweils aus  $\langle\chi_0\rangle$  bestimmte obere und untere Schranke des Schermoduls  $G_{+,-}$ .

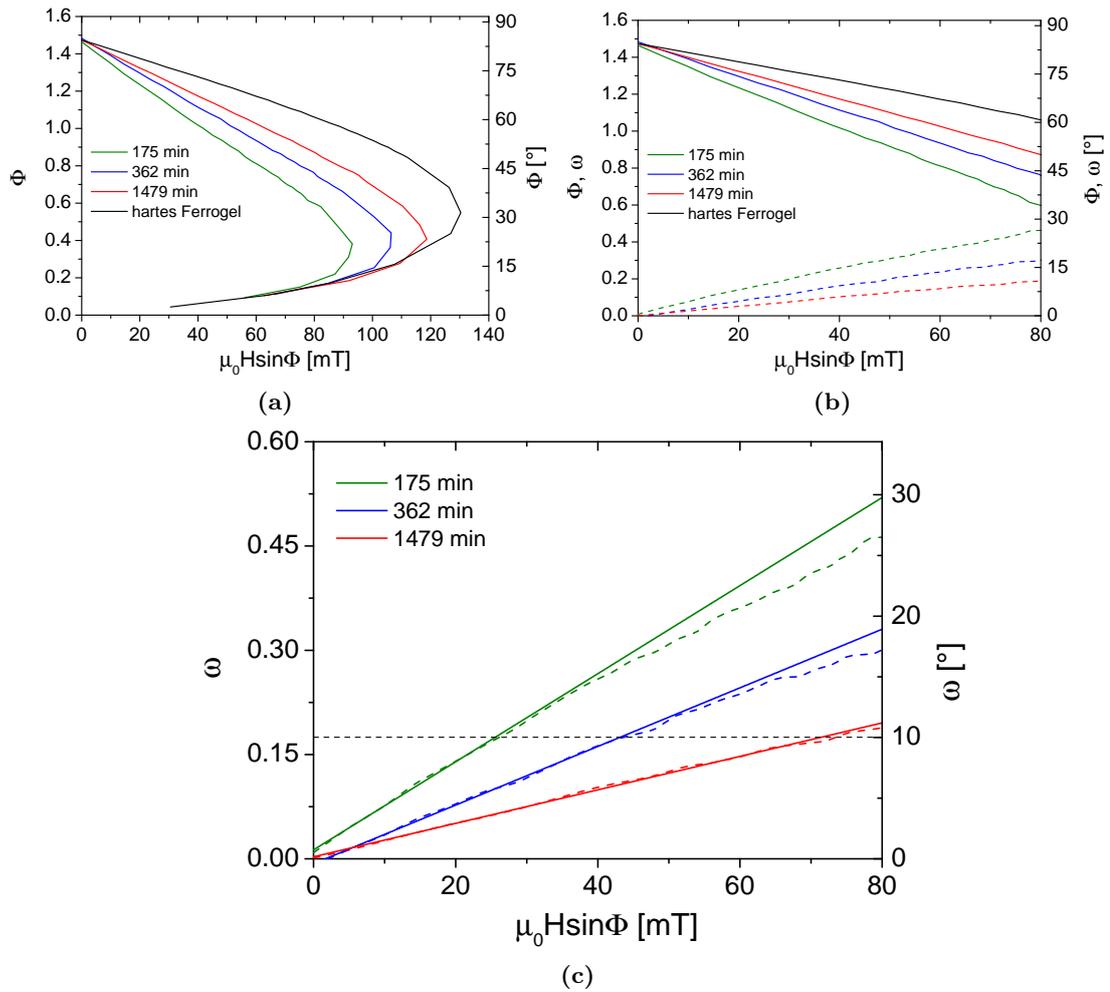
Nachfolgend werden nun dieselben Magnetisierungskurven aus Abbildung 5.13 mit den Verfahren 2 und 3 ausgewertet. Im Idealfall sollten alle drei Verfahren die gleichen Ergebnisse liefern.



**Abbildung 5.15:** Obere und untere Schranke aus der Anfangssuszeptibilität (Verfahren 1) ermittelten Schermoduls des weichen Ferrogels in Abhängigkeit von der Aushärtezeit.

### Verfahren 2: Gleichgewicht des magnetischen Drehmoments

In Abbildung 5.16(a) sind die aus den oberen Ästen der drei zeitabhängigen Magnetisierungskurven aus Abbildung 5.13 und der Magnetisierungskurve des harten Ferrogels extrahierten Verläufe von  $\Phi$  als Funktion des normierten magnetischen Drehmoments  $\mu_0 H \sin \Phi$  gezeigt.



**Abbildung 5.16:** (a) Der unter Verwendung der Magnetisierungskurven aus Abbildung 5.13(b) bestimmte Verlauf von  $\Phi$  als Funktion des normierten magnetischen Drehmoments  $\mu_0 H \sin \Phi$ .

(b) Ausschnitt aus (a) und der daraus ermittelte Verlauf des Drehwinkels  $\omega$  der Stäbe in Feldrichtung (gestrichelte Linien).

(c) Lineare Anpassung von  $\omega(\mu_0 H \sin \Phi)$  (durchgezogene Linien) im Bereich  $\omega = 0^\circ \rightarrow 10^\circ$ .

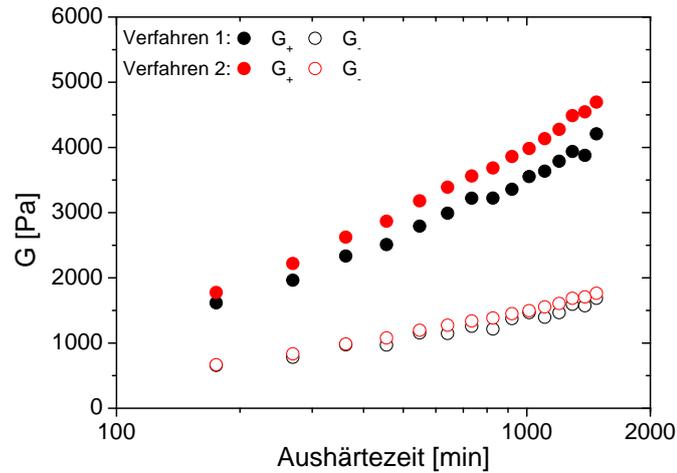
Für die Bestimmung des Drehwinkels der Stäbe in Feldrichtung wird nur der Bereich der  $\Phi(\mu_0 H \sin \Phi)$ -Kurven verwendet, in dem für jede Aushärtezeit ein eindeutiger funktionaler Zusammenhang existiert (Abb. 5.16(b)). Wird nun  $\omega$  als Funktion von  $\mu_0 H \sin \Phi$  für die drei Aushärtezeiten bestimmt (Glg. 3.123), ergibt sich jeweils ein fast linearer Zusammenhang, wobei die Anfangssteigung  $b = \omega / (\mu_0 H \sin \Phi)$  mit zunehmender Aushärtezeit abnimmt. Bemerkenswert hierbei ist, dass nach einer Aushärtezeit von 175 Minuten die

Zeit [min]	$b^{oben}$ [1/T]	$b^{unten}$ [1/T]	$\langle b \rangle$ [1/T]	$G_+$ [Pa]	$G_-$ [Pa]
175	6.38	6.07	6.22	1774.1	666.7
269	5.02	4.92	4.97	2220.2	834.4
362	4.23	4.19	4.21	2623.6	986.0
455	3.87	3.83	3.85	2867.7	1077.7
548	3.49	3.45	3.47	3181.6	1195.7
641	3.31	3.20	3.26	3388.5	1273.4
734	3.11	3.09	3.10	3562.1	1338.7
827	3.04	2.96	3.00	3684.5	1384.7
920	2.88	2.84	2.86	3860.2	1450.7
1014	2.79	2.76	2.77	3983.3	1497.0
1107	2.67	2.67	2.67	4135.4	1554.1
1200	2.57	2.59	2.58	4277.5	1607.5
1293	2.49	2.43	2.46	4486.8	1686.2
1386	2.45	2.41	2.43	4545.1	1708.1
1479	2.41	2.29	2.35	4692.0	1763.3

**Tabelle 5.6:** Steigungen  $b^{oben}$  und  $b^{unten}$  der mithilfe des Gleichgewichts des magnetischen Drehmoment (Verfahren 2) bestimmten Verläufe der  $\omega(\mu_0 H \sin\Phi)$ -Kurven im Bereich  $\omega = 0^\circ \rightarrow 10^\circ$  sowie jeweils die aus dem Mittelwert  $\langle b \rangle$  der beiden Steigungen bestimmte obere und untere Schranke des Schermoduls  $G_{+,-}$ .

Stäbe bis zu  $\omega = 30^\circ$  in Feldrichtung drehen können. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass der Kurvenverlauf von  $\omega$  als Funktion von  $\mu_0 H \sin\Phi$  im Widerspruch zu Gleichung 3.123 eine leichte Krümmung aufweist. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei dem verwendeten Ausdruck für das mechanische Drehmoment  $T_m \propto \omega$  in Gleichung 3.104 um eine Näherung handelt, die nur im Bereich kleiner Drehwinkel Gültigkeit besitzt [128]. Wie in Abbildung 5.16(c) zu sehen ist, ist der Verlauf bis  $\omega = 10^\circ$  jedoch linear, weshalb die Anfangssteigung nur in diesem Bereich bestimmt wird. Wendet man dieses Verfahren nun auf alle 15 Magnetisierungskurven an, ergeben sich aus den oberen und unteren Ästen jeweils die in Tabelle 5.6 gegebenen Steigungen  $b^{oben}$  und  $b^{unten}$  und daraus der Mittelwert  $\langle b \rangle$ . Unter Verwendung der Gleichungen 3.124, 5.1 und 5.4 sowie der Aspektverhältnisse  $n_{+,-}$  und des Faktors  $C$  (Tab. 5.2), erhält man für  $G_+$  und  $G_-$  die in Tabelle 5.6 aufgelisteten Werte. Die Resultate zeigen auch hier einen logarithmischen Anstieg mit der Aushärtezeit (Abb. 5.17), wobei die Absolutwerte geringfügig größer sind als die Ergebnisse, die aus der Anfangssuszeptibilität ermittelt wurden.

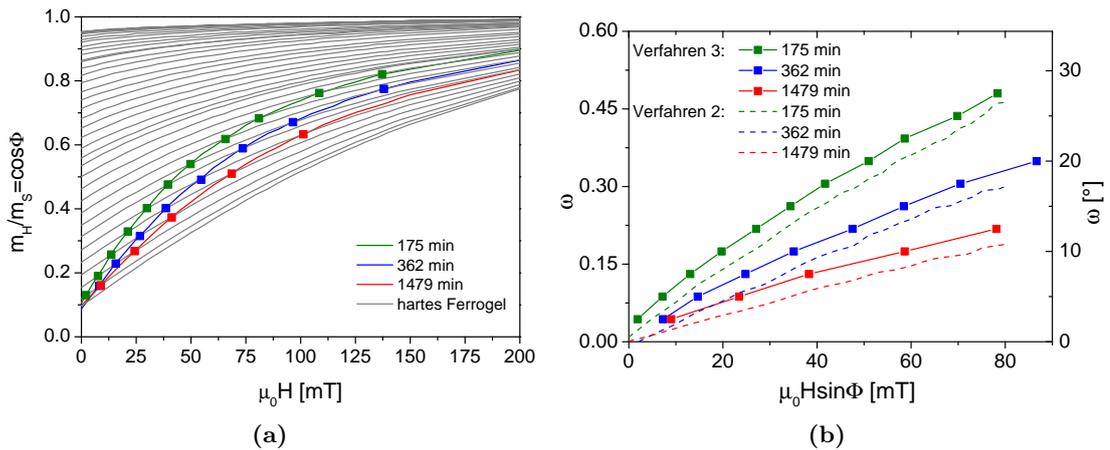
Das Manko dieses Verfahrens ist offensichtlich, dass der lineare Zusammenhang zwischen  $\omega$  und  $\mu_0 H \sin\Phi$  nur für kleine Drehmomente gegeben ist, weshalb für die Auswertung der Bereich  $\omega = 0^\circ \rightarrow 10^\circ$  verwendet wurde. Um zu überprüfen, ob dieser Befund ausschließlich an dem Auswerteverfahren liegt oder doch vielleicht andere Ursachen hat, eignet sich ein Vergleich mit dem Verfahren 3. In diesem wird ebenfalls der Drehwinkel  $\omega$  direkt als Funktion von  $\mu_0 H \sin\Phi$  bestimmt.



**Abbildung 5.17:** Obere und untere Schranke des mittels der Anfangssuszeptibilität (Verfahren 1) und über das Gleichgewicht des magnetischen Drehmoments (Verfahren 2) ermittelten Schermoduls des weichen Ferrogels in Abhängigkeit von der Aushärtezeit.

### Verfahren 3: Schnittpunktmethode

In Abbildung 5.18(a) sind die oberen Äste der drei zeitabhängigen Magnetisierungskurven des weichen Ferrogels aus Abbildung 5.13 zu sehen sowie die der richtungsabhängigen Magnetisierungskurven des harten uniaxialen Ferrogels aus Abbildung 5.4(a). Wie in Abbildung 3.33(a) theoretisch gezeigt ist, kann der Drehwinkel der Stäbe in Feldrichtung unter Verwendung der einzelnen Schnittpunkte als Funktion des angelegten Feldes bestimmt werden. Der erste Schnittpunkt ist dabei jeweils mit der Kurve des harten Ferrogels bei  $\Theta = 87.5^\circ$ , womit nach Gleichung 3.125 in diesen Punkten  $\omega = 2.5^\circ$  beträgt. Insgesamt lassen sich so für die Kurve nach einer Aushärtezeit von 175 Minuten



**Abbildung 5.18:** (a) Die drei zeitabhängigen oberen Magnetisierungsäste aus Abbildung 5.13(b) sowie die oberen Äste der winkelabhängigen Magnetisierungskurven des harten Ferrogels im uniaxialen Zustand aus Abbildung 5.4(a). Die Vierecke symbolisieren jeweils die Schnittpunkte der Kurven. (b) Auftragung des Drehwinkels  $\omega$ , der durch die Schnittpunkte aus (b) ermittelt wurde, gegen das effektive Drehmoment  $\mu_0 H \sin \Phi$  und Vergleich mit den Verläufen aus Abbildung 5.16(b).

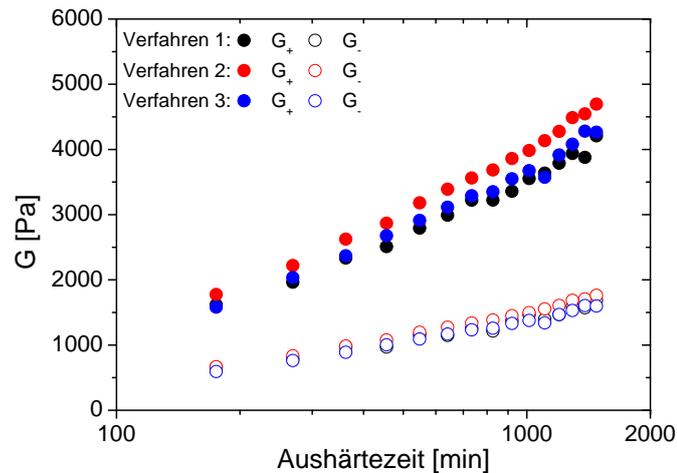
Zeit [min]	$b^{oben}$ [1/T]	$b^{unten}$ [1/T]	$\langle b \rangle$ [1/T]	$G_+$ [Pa]	$G_-$ [Pa]
175	7.31	6.68	7.00	1581.3	593.0
269	5.49	5.37	5.43	2033.2	762.5
362	4.64	4.68	4.66	2368.9	888.4
455	4.18	4.07	4.13	2676.6	1003.7
548	3.79	3.79	3.79	2912.7	1092.3
641	3.60	3.49	3.55	3114.7	1168.0
734	3.36	3.35	3.36	3290.3	1233.9
827	3.36	3.23	3.30	3351.5	1256.8
920	3.15	3.07	3.11	3550.1	1331.3
1014	3.05	2.96	3.01	3674.4	1377.9
1107	3.32	2.89	3.11	3572.4	1339.6
1200	2.84	2.80	2.82	3914.7	1468.0
1293	2.70	2.71	2.71	4081.0	1530.4
1386	2.64	2.52	2.58	4281.0	1605.4
1479	2.65	2.53	2.59	4264.5	1599.2

**Tabelle 5.7:** Steigungen  $b^{oben}$  und  $b^{unten}$  der mithilfe der Schnittpunktmethode (Verfahren 3) bestimmten Verläufe der  $\omega(\mu_0 H \sin \Phi)$ -Kurven im Bereich  $\omega = 0^\circ \rightarrow 10^\circ$  sowie jeweils die aus dem Mittelwert  $\langle b \rangle$  der beiden Steigungen bestimmte obere und untere Schranke des Schermoduls  $G_{+,-}$ .

elf Schnittpunkte eindeutig bestimmen ( $\omega_{max} = 27.5^\circ$ ), nach 362 Minuten acht Schnittpunkte ( $\omega_{max} = 20^\circ$ ) und nach 1479 Minuten noch fünf Schnittpunkte ( $\omega_{max} = 12.5^\circ$ ). Trägt man nun  $\omega$  gegen  $\mu_0 H \sin \Phi$  auf (Abb. 5.18(b)), ist der Verlauf nahezu identisch mit dem aus Abbildung 5.16(c) und lediglich auf der  $y$ -Achse leicht verschoben. Ursache für diesen Versatz ist die Remanenz der Magnetisierungskurven, die bei der Datenanalyse nach Verfahren 2 keine Rolle spielt. Ungeachtet dessen findet man aber auch hier eine eindeutige Krümmung im Verlauf des Drehwinkels mit steigendem Drehmoment, die scheinbar nicht auf die Auswerteverfahren an sich zurückzuführen ist. Ein Vergleich mit den anderen Proben wird im Folgenden zeigen, ob dieser Befund nur charakteristisch für die Probe 1 oder generell zu beobachten ist. Für eine konsistente Auswertung wurde auch bei diesem Verfahren lediglich die Steigung von  $\omega(\mu_0 H \sin \Phi)$  im Bereich  $\omega = 0^\circ \rightarrow 10^\circ$  bestimmt und daraus mit den Gleichungen 3.124, 5.1 und 5.4 sowie der Aspektverhältnisse  $n_{+,-}$  und dem Faktor  $C$  (Tab. 5.2) die Schermodule  $G_+$  und  $G_-$  ermittelt (Tab. 5.7). Entsprechend der vergleichbaren Mittelwerte der Steigung  $\langle b \rangle$  sind die Werte, wie erwartet, nahezu identisch mit den Schermodulen, die mithilfe des Verfahrens 2 und somit auch mittels des Verfahrens 1 bestimmt wurden.

Demzufolge liefern die drei Verfahren, die für die Bestimmung des Schermoduls anhand der Magnetisierungsmessungen senkrecht zur Vorzugsrichtung des weichen Ferrogels im uniaxialen Zustand verwendet wurden, etwa dieselben Ergebnisse.

Aus der magnetischen Charakterisierung der Nickelnanostäbe in Kapitel 5.2 ging hervor, dass die Nickelnanostab-Ensembles die im Rahmen des SW-Modells getroffene Annahme einer wechselwirkungsfreien Dispersion uniaxialer ferromagnetischer Ein-domänenpartikel, deren atomaren magnetischen Moment bei der reversiblen Rotation kohärent aus der Anisotropieachse herausdrehen, erfüllen, weshalb man davon ausgehen

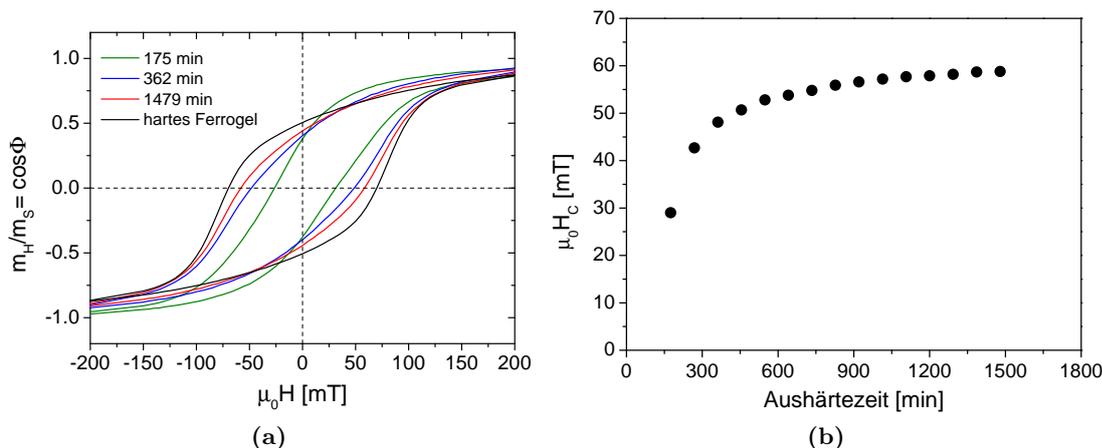


**Abbildung 5.19:** Obere und untere Schranke des mittels der Anfangssuszeptibilität (Verfahren 1), dem Gleichgewicht des magnetischen Drehmoments (Verfahren 2) und der Schnittpunktmethode (Verfahren 3) ermittelten Schermoduls des weichen Ferrogels in Abhängigkeit von der Aushärtezeit.

konnte, dass die drei eben angewandten Verfahren zur Auswertung von Magnetisierungsmessungen senkrecht zur Vorzugsrichtung der weichen Ferrogel im uniaxialen Zustand geeignet sind. Die Tatsache, dass mit allen drei Verfahren der für Gelatine-Gele charakteristische logarithmische Anstieg mit zunehmender Aushärtezeit detektiert wurde lässt vermuten, dass diese Annahme gerechtfertigt war. Das Verfahren 4 jedoch basiert auf der Auswertung der Koerzitivität der Magnetisierungsmessungen weicher Ferrogel im isotropen Zustand und setzt damit explizit voraus, dass auch die irreversible Ummagnetisierung durch das SW-Modell beschrieben werden kann. Wie in Kapitel 5.2 jedoch gezeigt werden konnte, erfolgt die Ummagnetisierung der Nickelnanostäbe offenbar lokalisiert und unterscheidet sich damit von der im SW-Modell getroffenen Annahme einer delokalisierten und kohärenten Ummagnetisierung. Daher ist es fraglich, ob die im Folgenden präsentierte Methode konsistente Ergebnisse zu den bisher präsentierten Verfahren 1, 2 und 3 liefert.

#### Verfahren 4: Reduzierte Koerzitivität

In Abbildung 5.20(a) sind die Magnetisierungsmessungen des weichen Ferrogels im isotropen Zustand nach einer Aushärtezeit von 175, 362 und 1479 Minuten gezeigt sowie die Magnetisierungskurve des harten Ferrogels aus Abbildung 5.4(c). Aufgrund der Rotation der Stäbe in Feldrichtung sind sowohl Remanenz als auch Koerzitivität des weichen Ferrogels kleiner als die des harten Ferrogels, nehmen aber beide mit zunehmender Aushärtezeit zu. Insgesamt wurden vom weichen Ferrogel im isotropen Zustand auch 15 Magnetisierungsmessungen nach denselben Aushärtezeiten aufgenommen wie im uniaxialen Zustand. Wie in Tabelle 5.8 und in Abbildung 5.20(b) zu sehen ist, nimmt die gemessene Koerzitivität  $\mu_0 H_C$  mit zunehmender Aushärtezeit sukzessive zu. Um das Verfahren 4 anwenden zu können, muss zunächst die gemessene Koerzitivität gemäß Gleichung 3.127 reduziert werden, wobei  $\mu_0 H_K$  anhand der Koerzitivität des harten Ferrogels im isotropen Zustand bestimmt wird (Glg. 3.126). Bei einer gemessenen Koerzitivität von  $\mu_0 H_C^0 = 70 \text{ mT}$  erhält man so  $\mu_0 H_K = 146 \text{ mT}$  und damit die in Tabelle 5.8

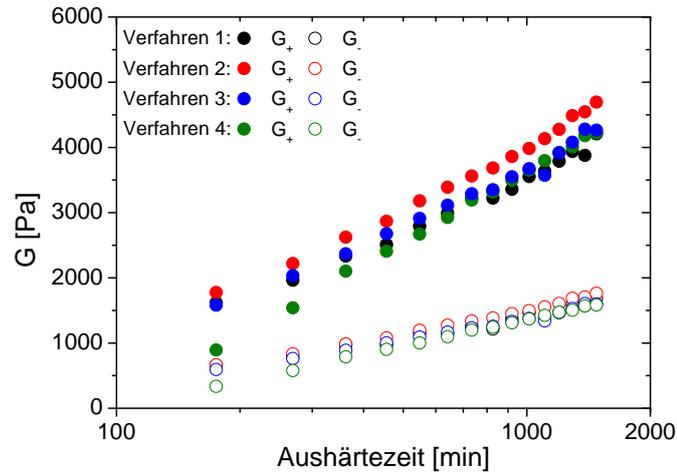


**Abbildung 5.20:** (a) Drei zeitabhängige Magnetisierungskurven des weichen Ferrogels im isotropen Zustand nach denselben Aushärtezeiten wie bei den Magnetisierungskurven in Abbildung 5.13 sowie die Magnetisierungskurve des harten Ferrogels im isotropen Zustand aus Abbildung 5.4(c). (b) Die gemessene Koerzitivität des weichen Ferrogels im isotropen Zustand in Abhängigkeit von der Aushärtezeit.

gegebenen reduzierten Koerzitivitäten  $h_C$  des weichen Ferrogels in Abhängigkeit von der Aushärtezeit. Mit Gleichung 3.128 kann nun der jeweilige Gel-Faktor  $f$  und damit, unter Verwendung der Gleichungen 3.129, 5.1 und 5.4 sowie der Aspektverhältnisse  $n_{+,-}$  und dem Faktor  $C$  (Tab. 5.2), die obere und untere Schranke des Schermoduls als Funktion der Aushärtezeit bestimmt werden (Tab. 5.8). Wie in Abbildung 5.21 gezeigt, sind die Werte für  $G_+$  und  $G_-$  anfangs nur halb so groß, ab einer Aushärtezeit von etwa 362 Minuten aber nahezu deckungsgleich mit denen, die über die Magnetisierungs-

Zeit [min]	$\mu_0 H_C$ [mT]	$h_C$	$f$	$G_+$ [Pa]	$G_-$ [Pa]
175	28.8	0.198	1.803	879.4	324.0
269	42.4	0.291	1.046	1515.9	558.5
362	48.5	0.333	0.767	2068.5	762.1
455	50.8	0.348	0.670	2366.2	871.8
548	52.4	0.359	0.603	2628.6	968.4
641	53.7	0.369	0.551	2880.8	1061.3
734	54.9	0.376	0.507	3130.7	1153.4
827	55.4	0.380	0.488	3252.1	1198.1
920	56.0	0.384	0.462	3434.7	1265.4
1014	56.6	0.388	0.442	3592.3	1323.5
1107	57.0	0.391	0.425	3735.4	1376.2
1200	57.4	0.394	0.411	3861.1	1422.5
1293	57.7	0.396	0.402	3949.6	1455.1
1386	58.1	0.398	0.386	4114.1	1515.7
1479	58.2	0.399	0.382	4150.2	1529.0

**Tabelle 5.8:** Die gemessene Koerzitivität  $\mu_0 H_C$ , die reduzierte Koerzitivität  $h_C$ , der Gel-Faktor  $f$  und die entsprechenden oberen und unteren Schranken des Schermoduls  $G_{+,-}$  des weichen Ferrogels im isotropen Zustand in Abhängigkeit von der Aushärtezeit.



**Abbildung 5.21:** Obere und untere Schranke des mittels der Anfangssuszeptibilität (Verfahren 1), dem Gleichgewicht des magnetischen Drehmoments (Verfahren 2), der Schnittpunktmethode (Verfahren 3) und der reduzierten Koerzitivität (Verfahren 4) ermittelten Schermoduls des weichen Ferrogels in Abhängigkeit von der Aushärtezeit.

sungen des weichen Ferrogels im uniaxialen Zustand bestimmt wurden. Damit scheint das Verfahren 4, welches direkt auf dem SW-Modell basiert, für die Charakterisierung durchaus geeignet zu sein, obwohl die magnetischen Eigenschaften der Nickelnanostäbe signifikant vom idealisierten SW-Verhalten abweichen (Kap. 5.2). Hier stellt sich zunächst die Frage, ob der Ummagnetisierungsprozess der Stäbe für die eigentliche Messgröße, nämlich die Koerzitivität des isotropen Ferrogels, überhaupt von Bedeutung ist. Im SW-Modell ( $f = 0$ ) beträgt die Koerzitivität des isotropen Ensembles  $h_{C,iso} = 0.48$  und liegt damit unterhalb des kleinsten orientierungsabhängigen Nukleationsfeldes von  $h_{C,45^\circ} = 0.5$  (Abb. 3.13(a)). Das bedeutet, dass in diesem Idealfall bei  $h_{C,iso}$  noch keines der magnetischen Partikel ummagnetisiert ist sondern ausschließlich reversible Drehungen der magnetischen Momente vorliegen. Allerdings erwartet man in diesem Fall dann eine Entmagnetisierungsremanenz von 0.5. Im Gegensatz dazu findet man bei dem harten isotropen Ferrogel aus Nickelnanostäben eine Entmagnetisierungsremanenz von nur 0.28, was bedeutet, dass auch unter Berücksichtigung der niedrigeren Remanenz ein Teil der Stäbe ummagnetisiert sein muss. Dieser Befund spiegelt sich auch in der endlichen Breite der SFD wieder. Trotz dieser Widersprüche zum SW-Modell scheinen die Auswirkungen dieser Effekte auf die Quantifizierung des Schermoduls weniger von Bedeutung zu sein, was die gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit den drei verschiedenen Auswerteverfahren an den Messungen anisotroper Gele zeigt. Anscheinend sind die damit verbundenen Abweichungen systematisch und werden durch die Kalibrierung der Koerzitivität mit dem Wert des harten Gels weitestgehend korrigiert.

Damit lassen sich aus der Charakterisierung des weichen Ferrogels der Probe 1 die in Tabelle 5.9 genannten Ergebnisse zusammenfassen. Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, werden nun die Ergebnisse der drei Proben 2, 3 und 4 vorgestellt. Von diesen wurde auch jeweils ein weiches Ferrogel mit 2.5 wt% Gelatine hergestellt und sowohl im uniaxialen als auch isotropen Zustand charakterisiert.

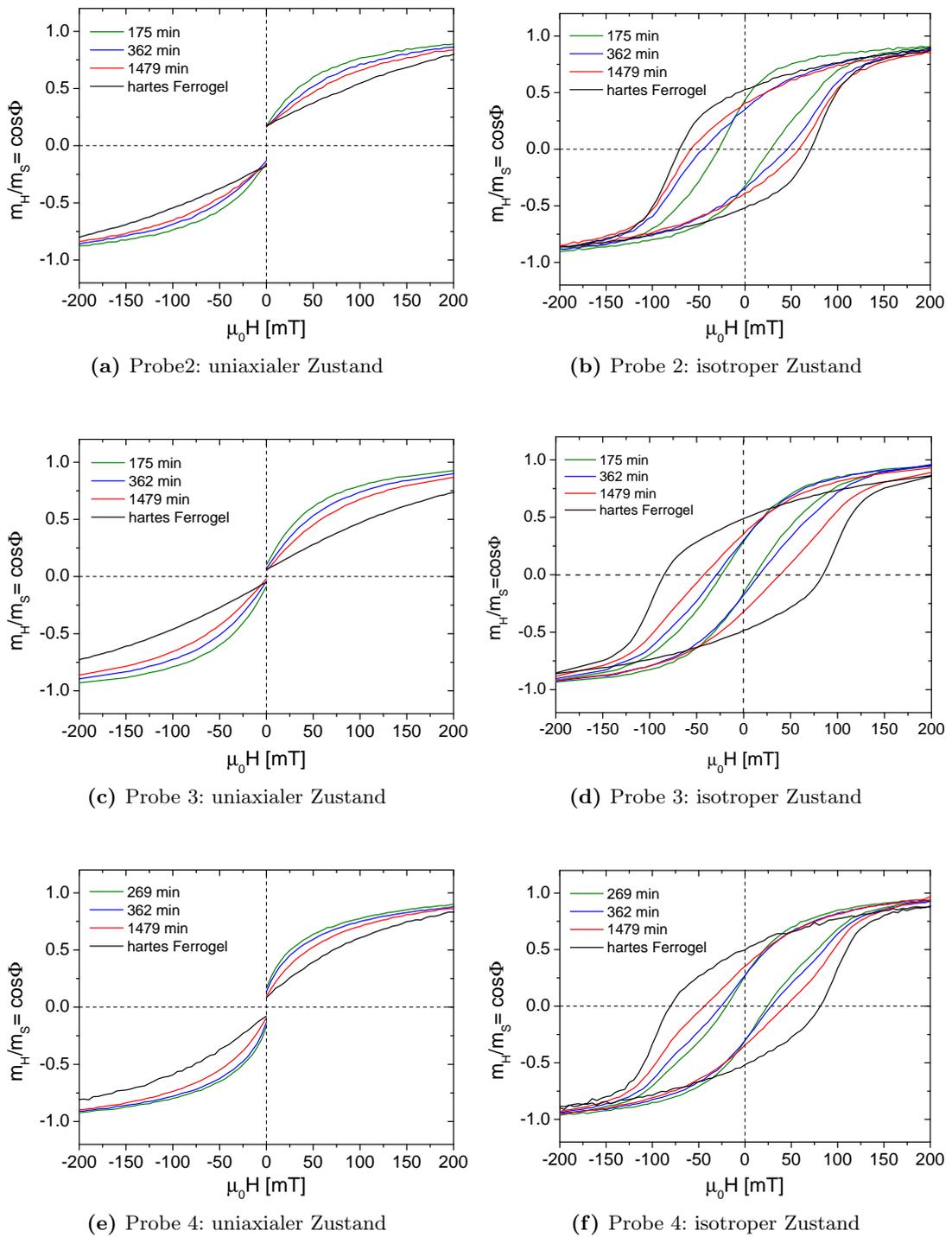
- 
1. Die vier Auswerteverfahren liefern nahezu dieselben Werte für den Schermodul.
  2. Die beobachtete zeitliche Entwicklung des Schermoduls ist in sehr guter Übereinstimmung mit makroskopisch rheologischen Untersuchungen, die zeigen, dass der Schermodul logarithmisch mit der Aushärtezeit ansteigt.
  3. Der mithilfe der Verfahren 2 und 3 bestimmte Verlauf des Drehwinkels  $\omega$  der Stäbe in Feldrichtung weicht von dem in den Gleichungen 3.123 und 3.125 angenommenen linearen Verlauf ab.
- 

**Tabelle 5.9:** Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der Charakterisierung des weichen Ferrogels der Probe 1.

### 5.3.2 Reproduzierbarkeit der Verfahren

Für die Schermodulbestimmung der weichen Ferrogele der drei Proben 2, 3 und 4 wurden diese ebenfalls magnetisch charakterisiert und die vier Auswerteverfahren angewandt. In den Abbildung 5.22(a), (c) und (e) sind exemplarisch die oberen und unteren Äste von jeweils drei zeitabhängigen Magnetisierungskurven der drei weichen Ferrogele im uniaxialen Zustand bei  $\Theta = 90^\circ$  gezeigt sowie die entsprechende Magnetisierungskurve des jeweiligen harten Ferrogels. In den Abbildungen 5.22(b), (d) und (f) wiederum sind die zeitabhängigen Magnetisierungskurven der weichen Ferrogele und die Magnetisierungskurven der harten Ferrogele im isotropen Zustand abgebildet. Die Aushärtezeiten, nach denen die Messungen gestartet wurden, entsprechen jeweils denen der Probe 1, wobei bei der Probe 2 nicht die Magnetisierungskurven nach 175 Minuten gezeigt sind, sondern erst die nach 269 Minuten. Der Grund hierfür ist, dass nach 175 Minuten die Matrix offensichtlich noch so weich war, dass die Stäbe mit ihrem geringen Aspektverhältnis (Tab. 5.2) so weit drehen konnten, dass die Messkurven nicht auswertbar waren. Insbesondere wurde bei der Messung senkrecht zur Vorzugsrichtung im Vergleich zum harten Ferrogel eine viel zu hohe Remanenz gemessen. Das ist zwar auch nach 269 und 362 Minuten noch zum Teil der Fall, gleicht sich aber im Laufe der Messungen mehr und mehr an.

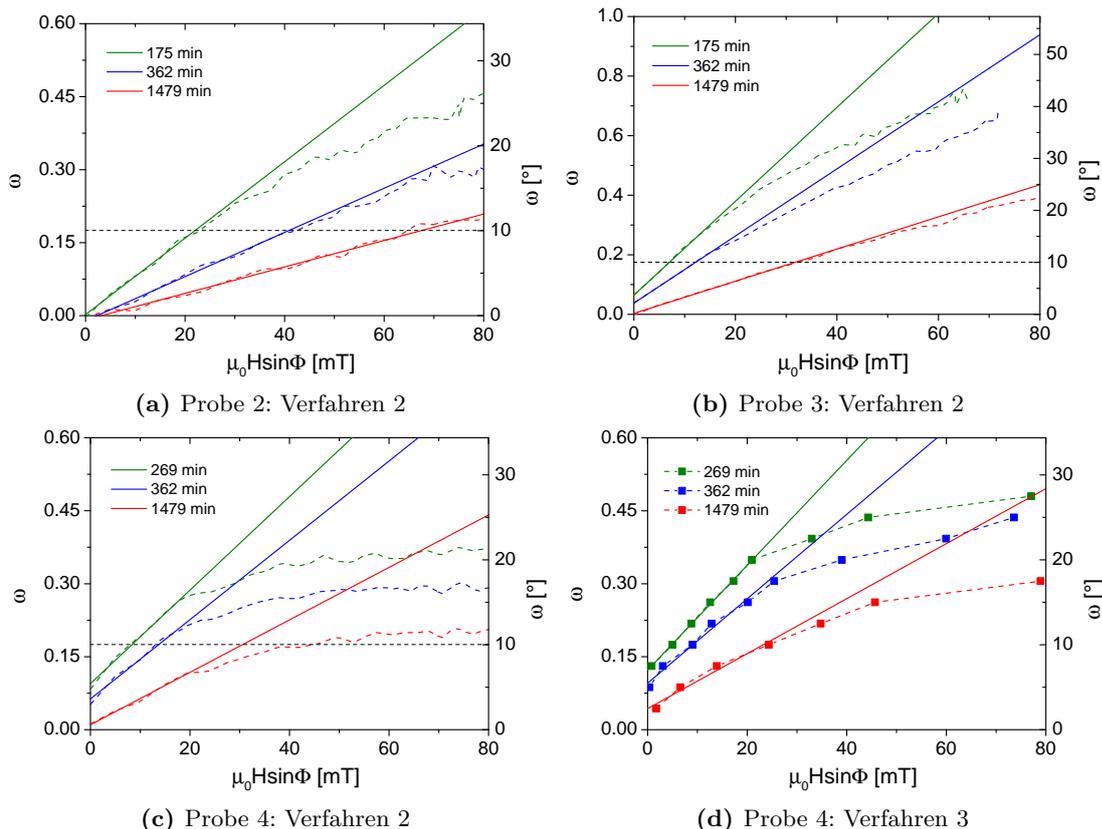
Um zu überprüfen, ob bei diesen drei Proben der über das magnetische Drehmoment (Verfahren 2) und der mithilfe der Schnittpunktmethode (Verfahren 3) bestimmte Verlauf des Drehwinkels der Stäbe in Feldrichtung eine Gerade ist (Tab. 5.9), sind in Abbildung 5.23(a)-(c) die mit dem Verfahren 2 bestimmten Verläufe von  $\omega$  als Funktion von  $\mu_0 H \sin\Phi$  nach den drei jeweiligen Aushärtezeiten gezeigt. Dabei ist zu sehen, dass insbesondere nach kurzen Aushärtezeiten und einer somit vergleichsweise großen Partikelrotation, die Kurven aller Proben eine signifikante Krümmung aufweisen. Mögliche Ursache für diesen Befund werden im späteren Verlauf diskutiert. Auffällig ist vor allem die Probe 4, bei der die Abweichung bereits bei recht kleinen normierten magnetischen Drehmomenten signifikant ausfällt. Interessanterweise ist bei den mithilfe des Verfahrens 3 bestimmten  $\omega(\mu_0 H \sin\Phi)$ -Verläufen die Anfangssteigung im Mittel deutlich größer (Abb. 5.23(d)). Allerdings ist auch hier zu beobachten, dass es scheinbar zu einer Art Sättigung der Partikelrotation kommt. Da bei dieser Probe zudem durch die bereits angesprochene Abnahme der Remanenz mit zunehmender Aushärtezeit bei den Messungen senkrecht zur Vorzugsrichtung der Gele im uniaxialen Zustand die Kurven der Drehwinkel noch auf der  $y$ -Achse verschoben sind, wurde in diesem Fall als Fit-Bereich für die Bestimmung des Schermoduls aus der  $\omega(\mu_0 H \sin\Phi)$ -Kurve nicht wie bei den anderen Proben  $\omega = 0^\circ \rightarrow 10^\circ$  gewählt, sondern  $\mu_0 H \sin\Phi = 0 \rightarrow 20$  mT. Ansonsten verlief



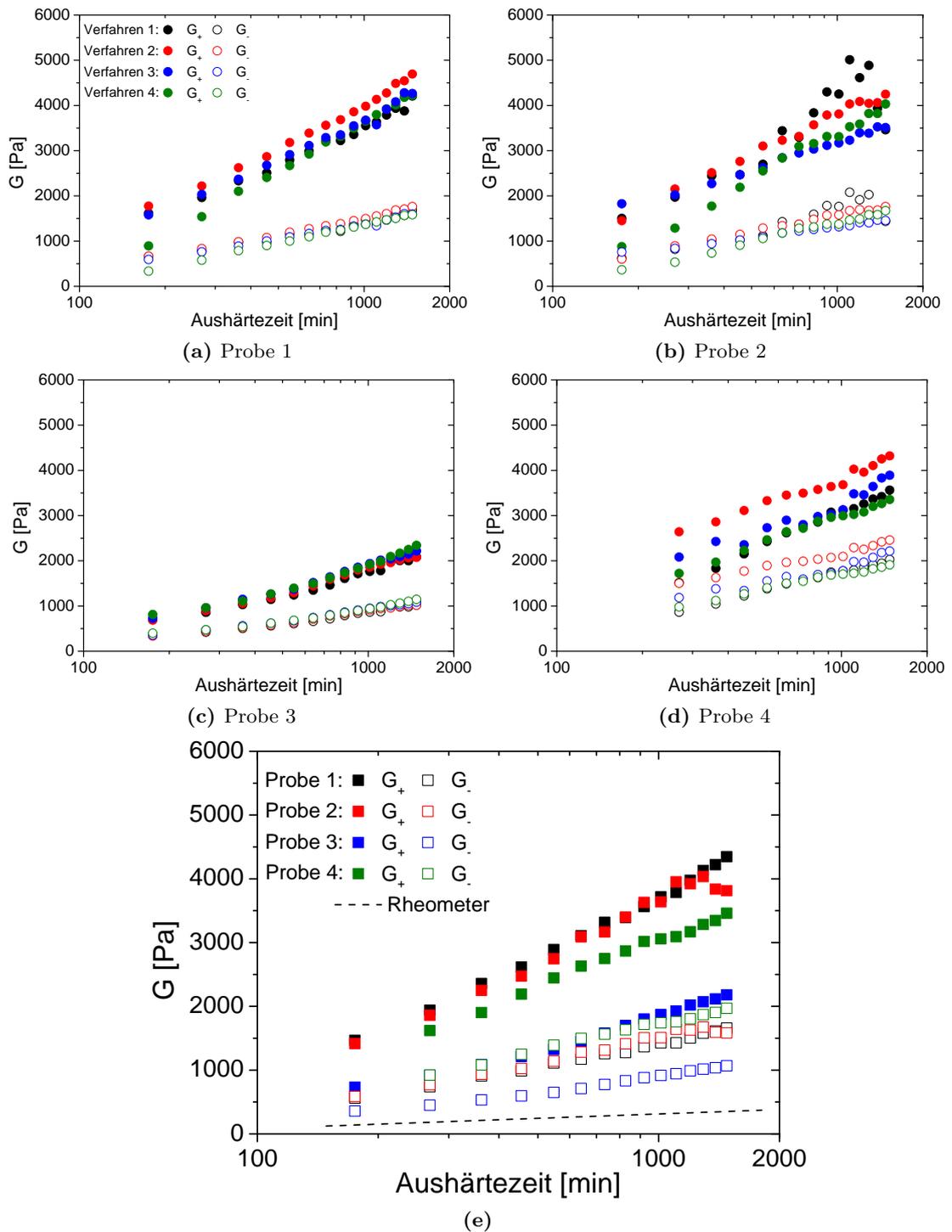
**Abbildung 5.22:** Obere und untere Äste von jeweils drei zeitabhängigen Magnetisierungskurven der weichen Ferrogel der Proben 2, 3 und 4 im uniaxialen Zustand sowie die entsprechenden Magnetisierungskurven der weichen Ferrogel im isotropen Zustand. Zusätzlich sind jeweils die Magnetisierungskurven des harten Ferrogels gezeigt.

die Auswertung der Magnetisierungsmessungen der Proben 2, 3 und 4 analog zu der von Probe 1. Insgesamt ergeben sich damit für alle vier Proben die in Abbildung 5.24(a) - (d) gezeigten Werte für den Schermodul in Abhängigkeit von der Aushärtezeit.

Es fällt auf, dass bei allen Proben, unabhängig von der verwendeten Methode, stets der für Gelatine-Gele charakteristische logarithmische Anstieg des Schermoduls mit zunehmender Aushärtezeit beobachtet wird. Dieser Befund untermauert, dass die hier ausgewerteten Größen tatsächlich der Schermodul der Gelatinematrix repräsentieren und dass die vier Auswerteverfahren damit prinzipiell zur Schermodulbestimmung geeignet sind. Bei der Probe 2 fällt jedoch auf, dass die Datenpunkte deutlich stärker gestreut sind als bei der Probe 1, wobei die Stäbe beider Proben etwa dieselben Stababmessungen aufweisen (Tab. 5.2). Ursache für die größere Streuung bei der Probe 2 ist, dass aufgrund einer geringeren Partikelkonzentration innerhalb der Ferrogele das Messsignal der Magnetisierungskurven stärker verrauscht war. Insbesondere bei den Werten, die über die Anfangssuszeptibilität im uniaxialen Zustand (Verfahren 1) erhoben wurden, ist eine große Varianz vom erwarteten linearen Verlauf erkennbar. Aber auch in diesem Fall sind die mit den vier Auswerteverfahren ermittelten Werte des Schermoduls in recht guter Übereinstimmung miteinander. Selbiges gilt in noch größerem Maße für die Probe 3, bei der die Werte aus den vier Auswerteverfahren fast deckungsgleich sind,



**Abbildung 5.23:** (a) - (c) Der unter Verwendung des Gleichgewichts des magnetischen Drehmoments (Verfahren 2) anhand der Magnetisierungskurven aus Abbildung 5.22 bestimmte Verlauf des Drehwinkels  $\omega$  der Stäbe der Proben 2, 3 und 4 als Funktion von  $\mu_0 H \sin\Phi$ . (d) Der mit der Schnittpunktmethode (Verfahren 3) ermittelte Verlauf von  $\omega(\mu_0 H \sin\Phi)$ .



**Abbildung 5.24:** (a)-(d) Obere und untere Schranke der mit den Verfahren 1, 2, 3 und 4 ermittelten Schermodule der weichen Ferrogel der Proben 1, 2, 3 und 4 in Abhängigkeit von der Aushärtezeit. Die Legende aus (a) besitzt für alle vier Graphen Gültigkeit. (e) Vergleich der aus den Abbildungen (a)-(d) bestimmten Mittelwerte der Schermodule der vier Proben sowie der makroskopisch gemessene Schermodul eines entsprechenden Gelatine-Gels mit 2.5 wt% Gelatine.

wenngleich niedriger als die der Probe 1 und Probe 2. Im Vergleich dazu weichen bei der Probe 4 die unter Verwendung des Gleichgewichts des magnetischen Drehmoments bei der Messung im uniaxialen Zustand (Verfahren 2) bestimmten Schermodule signifikant von den Werten ab, die mit den drei anderen Verfahren ermittelt wurden. Der Grund hierfür sind vermutlich die bereits angesprochenen Probleme bezüglich der Remanenz und Krümmung der  $\omega(\mu_0 H \sin\Phi)$ -Kurven. Zu beachten hierbei ist, dass die Stäbe der Probe 4 ein deutlich kleineres mittleres Aspektverhältnis ( $n_+ = 4.7$ ) besitzen als die Stäbe der Proben 1, 2 und 3 ( $n_+ = 8.4$  bzw.  $8.5$ , Tab 5.2). Daher könnte die vergleichsweise geringere Formanisotropieenergie der Stäbe der Probe 4 (Tab. 5.3) für die beobachteten Diskrepanzen mit verantwortlich sein.

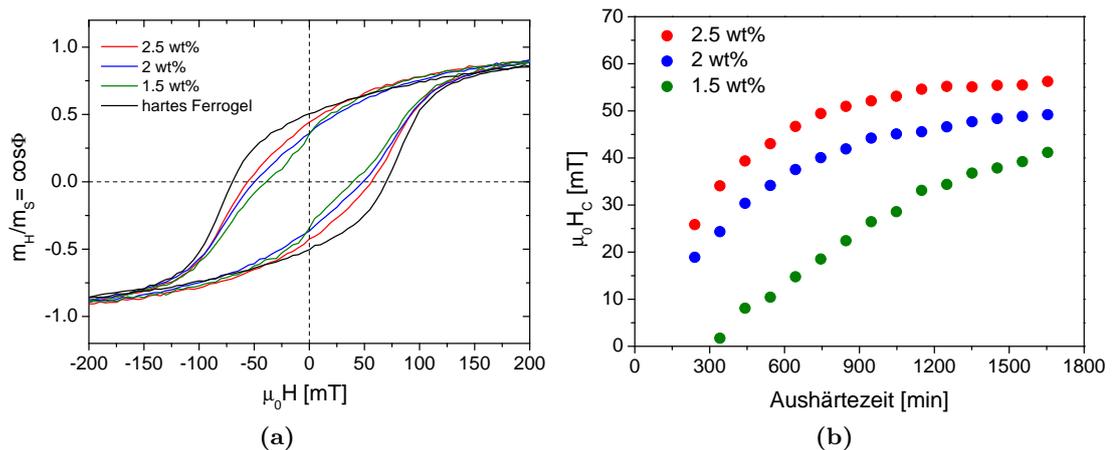
Nachstehend werden nun auch die ermittelten Absolutwerte analysiert. In Abbildung 5.24(e) sind die aus den Ergebnissen der vier Auswerteverfahren gemittelten Schermodule der vier Proben in Abhängigkeit von der Aushärtezeit gezeigt, wobei bei der Probe 4 die Werte, die sich bei Anwendung des Verfahrens 2 ergeben, nicht berücksichtigt wurden. Dabei sieht man, dass bei den Proben 1, 2 und 4 die Absolutwerte in etwa gleich groß sind, die Werte für die Probe 3 jedoch nur in etwa halb so groß, obwohl bei allen vier Proben der Gelatine-Anteil 2.5 wt% betrug und auch die Präparations- und Messprozedur nahezu identisch war. Vergleicht man nun die Werte nicht nur untereinander sondern zudem mit dem Schermodul das anhand von Rheometermessungen bestimmt wurde (Kap. 4.3), sieht man, dass selbst die untere Schranke des ermittelten Schermoduls bei allen vier Proben deutlich zu hoch ist. Daher muss das Fazit gezogen werden, dass es mit den vorgestellten Auswerteverfahren zwar gelingt, die zeitliche Entwicklung des Schermoduls zu verfolgen, die ermittelten Werte aber signifikant vom makroskopischen Schermodul abweichen. Mögliche Erklärungen für diese Diskrepanz sowie für die Beobachtung, dass die mit den Verfahren 2 und 3 bestimmten Verläufe des Drehwinkels  $\omega$  der Stäbe in Feldrichtung von dem in den Gleichungen 3.123 und 3.125 angenommenen linearen Verlauf abweichen, werden nachfolgend diskutiert. Eine mögliche Ursache für die Nichtlinearität von  $\omega$  als Funktion des magnetischen Drehmoments ist, dass es sich bei dem verwendeten Ausdruck für das mechanische Drehmoment  $T_m \propto \omega$  in Gleichung 3.104 um eine Näherung handelt, die nur im Bereich kleiner Drehwinkel Gültigkeit besitzt [128]. In diesem Fall würde man nur bei geringen Partikelrotationen einen linearen Zusammenhang zwischen dem Drehwinkel  $\omega$  und dem magnetischen Drehmoment  $\mu_0 H \sin\Phi$  erwarten. Eine andere Erklärung für diesen Befund könnte in einer mechanischen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln zu finden sein. Betrachtet man einen in der Gelatine-Matrix dispergierten Nickelnanostab, könnte es sein, dass es aufgrund der Rotation benachbarter Stäbe bereits zu einer Streckung der Netzwerkketten im Bereich des Stabes kommt, was lokal eine Entropieerniedrigung und somit eine Erhöhung der freien Energie zur Folge hätte (Kap. 3.1.1). Abhängig von der Konfiguration der Stäbe innerhalb der Matrix kann dies unter Umständen dazu führen, dass mit zunehmender Feldstärke und damit einhergehender Verzerrung des umgebenden Netzwerks eine Rotation des betrachteten Stabes in Feldrichtung behindert wird. Dieser Effekt würde auch erklären, warum die gemessenen Absolutwerte des Schermoduls zu hoch sind. Zusätzlich muss man mit Blick auf die Absolutwerte davon ausgehen, dass Wechselwirkungen zwischen den Nanostäben und der umgebenden Gelatine-Matrix existieren können. Wie in Kapitel 2.3.1 angesprochen wurde, zeichnet sich PVP durch seine hohe Reaktionsfreudigkeit mit einer Vielzahl von Substanzen aus. Betrachtet man nun wiederum die Gelatine-Moleküle mit ihren polaren Endgruppen, ist zu vermuten, dass zum Beispiel die ebenfalls polare Amidgruppe des PVP's mit diesen reagieren kann oder eine elektro-

statische Wechselwirkung existiert. Das könnte zur Folge haben, dass lokal die Knotenpunktdichte des Netzwerks erhöht ist, was nach Gleichung 3.8 in einem lokal erhöhten Schermodul resultieren würde. In diesem Sinn spiegeln die hier ermittelten Schermodule die lokalen mechanischen Eigenschaften der Gelatine-Netzwerke wider. Daher ist zudem in Betracht zuziehen, dass unter Umständen aufgrund von Skaleneffekten die hier untersuchte Messgröße nicht notwendigerweise dem makroskopischen Schermodul entsprechen muss.

Da im Rahmen dieser Arbeit aber nicht genau geklärt werden kann, was im Endeffekt für die hohen Schermodule ausschlaggebend ist, soll abschließend gezeigt werden, dass durch eine vorherige Kalibrierung auch die Ermittlung der Absolutwerte des makroskopischen Schermoduls prinzipiell möglich ist. Hierfür werden die Ergebnisse der magnetischen Charakterisierung der Ferrogel der Probe 5 präsentiert. Aus dieser Probe wurden drei weiche Ferrogel mit 2.5, 2 und 1.5 wt% Gelatine sowie als Referenz ein hartes Ferrogel mit 10 wt% Gelatine hergestellt und mit dem Verfahren 4 ausgewertet. Mit dieser Untersuchung wird gleichzeitig die quadratische Abhängigkeit des Schermoduls von der Gelatinekonzentration als zweites charakteristisches Merkmal herangezogen, um nachzuweisen, dass die aus den Magnetisierungsmessungen ermittelten Größen die mechanischen Eigenschaften der Gelatine-Matrix repräsentieren.

### 5.3.3 Kalibrierungsmessung

In Abbildung 5.25(a) ist die Magnetisierungskurve des harten Ferrogels sowie die der weichen Ferrogel mit 2.5, 2 und 1.5 wt% Gelatine im isotropen Zustand nach einer Aushärtezeit von jeweils 1654 Minuten gezeigt. Die Remanenz ( $m_r/m_S = 0.5$ ) und Koerzitivität ( $\mu_0 H_C = 70$  mT) des harten Ferrogels entspricht dabei exakt der der Probe 1 (Kap. 5.2.1). Die Koerzitivität der drei weichen Ferrogel wiederum wird sukzessive mit abnehmendem Gelatine-Anteil kleiner ( $\mu_0 H_{C,2.5} = 56.3$  mT,  $\mu_0 H_{C,2} = 49.2$  mT,  $\mu_0 H_{C,1.5} = 41.2$  mT).



**Abbildung 5.25:** (a) Magnetisierungskurven der weichen Ferrogel nach einer Aushärtezeit von je 1654 Minuten sowie die Magnetisierungskurve des harten Ferrogels, jeweils im isotropen Zustand. (b) Zeitabhängige Entwicklung der gemessenen Koerzitivität der weichen Ferrogel im isotropen Zustand.

Von den drei weichen Ferrogeln wurden jeweils in Zeitintervallen von 101 Minuten

zeitabhängige Magnetisierungsmessungen aufgenommen, wobei die erste Messung nach 240 (2.5, 2 wt% Gelatine) beziehungsweise 341 Minuten (1.5 wt% Gelatine) gestartet wurde. In Abbildung 5.25(b) sind die gemessenen Koerzitivitäten der drei weichen Ferrogatele aufgetragen. Diese nehmen jeweils, wie erwartet, mit zunehmender Aushärtezeit zu. In den Tabellen 5.10 und 5.11 sind die daraus ermittelten normierten Koerzitivitäten  $h_C = \mu_0 H_C / 145.8 \text{ mT}$  (Glg. 3.127), die Gel-Faktoren  $f$  (Glg. 3.128) und die oberen und unteren Schranken des Schermoduls  $G_{+,-}$  aufgelistet (Glg. 5.1 und 5.4, Tab. 5.2).

Zeit [min]	1.5 wt% Gelatine				2 wt% Gelatine			
	$h_C$	$f$	$G_+$ [Pa]	$G_-$ [Pa]	$h_C$	$f$	$G_+$ [Pa]	$G_-$ [Pa]
240	-	-	-	-	0.130	2.496	824.8	304.1
341	0.012	4.063	506.7	186.8	0.167	2.099	981.0	361.7
442	0.055	3.421	601.9	221.9	0.208	1.707	1206.2	444.7
543	0.072	3.204	642.6	236.9	0.234	1.483	1388.6	511.9
644	0.101	2.826	728.5	268.6	0.258	1.295	1589.4	586.0
745	0.127	2.524	815.8	300.8	0.275	1.164	1769.6	652.4
846	0.154	2.236	921.0	339.6	0.288	1.071	1923.2	709.0
947	0.182	1.957	1052.3	388.0	0.303	0.960	2145.0	790.8
1048	0.196	1.818	1132.7	417.6	0.309	0.919	2241.0	826.2
1149	0.227	1.543	1334.3	491.9	0.313	0.897	2295.6	846.3
1250	0.236	1.470	1400.7	516.4	0.320	0.850	2423.3	893.4
1352	0.252	1.336	1540.9	568.1	0.327	0.801	2569.0	947.1
1452	0.260	1.279	1610.3	593.7	0.332	0.772	2668.2	983.7
1553	0.269	1.207	1705.4	628.7	0.335	0.752	2739.3	1009.9
1654	0.283	1.107	1860.0	685.7	0.338	0.736	2796.9	1031.1

**Tabelle 5.10:** Die reduzierte Koerzitivität  $h_C$ , der Gel-Faktor  $f$  und die entsprechenden oberen und unteren Schranken des Schermoduls  $G_{+,-}$  der isotropen Ferrogatele mit 1.5 wt% und 2 wt% Gelatine der Probe 5 in Abhängigkeit von der Aushärtezeit.

Entsprechend der Abnahme der Koerzitivität mit geringer werdendem Gelatine-Anteil gilt selbiges, wie in Abbildung 5.26(a) zu sehen ist, auch für den ermittelten Schermodul. Zudem zeigt ein Vergleich der Absolutwerte des weichen Ferrogels mit 2.5 wt% Gelatine mit den weichen Gelen der Proben 1, 2 und 4, dass diese in etwa gleich groß sind (Abb. 5.24(a)-(d)).

Nun wird untersucht, ob die Ergebnisse der drei weichen Ferrogatele die nach Gleichung 3.12 erwartete  $c^2$ -Abhängigkeit aufweisen. Hierfür wird das Ferrogel mit 2.5 wt% Gelatine als Referenz verwendet ( $G_0 = G_{2.5}$ ). Nach den Gleichungen 5.1 und 5.4 gilt

dabei

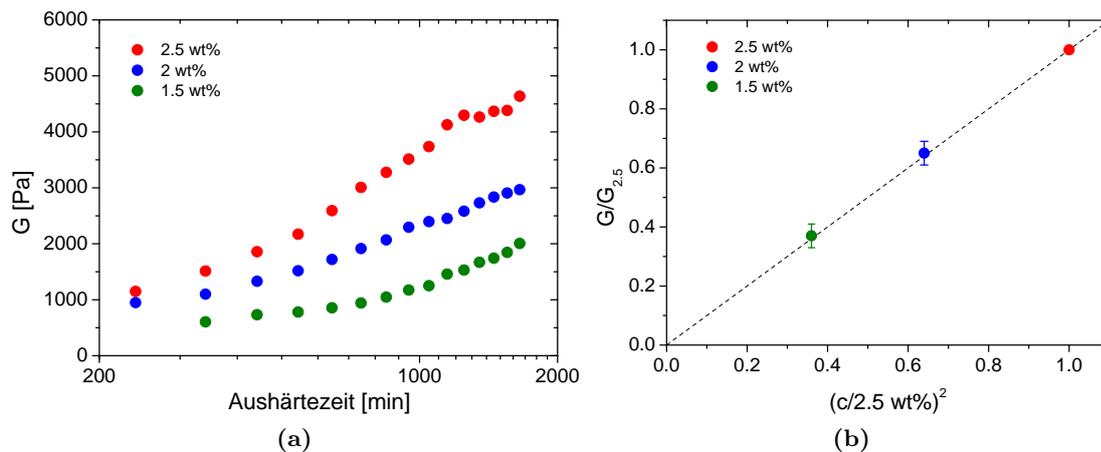
$$\frac{G_{+,c}}{G_{+,2.5}} = \frac{G_{-,c}}{G_{-,2.5}} = \frac{f_{2.5}}{f_c}, \quad (5.8)$$

Dieser wichtige Zusammenhang zeigt, dass bei Verwendung einer Referenzmessung die Partikelabmessungen und somit auch die Absolutwerte der Schermodule irrelevant sind. Es wird lediglich ein Referenzwert für den Schermodul, in diesem Fall  $G_{2.5}$ , benötigt. Das bedeutet, dass nach Kalibrierung der Schermodul der *unbekannten* Matrix theoretisch allein durch eine Bestimmung des Gel-Faktors  $f$  ermittelt werden kann.

In Tabelle 5.11 sind die Verhältnisse  $f_{2.5}/f_c$  für die beiden Ferrogele mit  $c = 1.5$  und  $2 \text{ wt}\%$  als Funktion von der Aushärtezeit aufgelistet. Bei einer Mittelung der jeweils 14 Messwerte erhält man  $\langle f_{2.5}/f_{1.5} \rangle = 0.34 \pm 0.04$  und  $\langle f_{2.5}/f_2 \rangle = 0.64 \pm 0.04$ , was in sehr guter Übereinstimmung mit den bei einer  $c^2$ -Abhängigkeit erwarteten Werten ist ( $(1.5/2.5)^2 = 0.36$ ,  $(2/2.5)^2 = 0.64$ ). In einer entsprechenden Auftragung (Abb. 5.26(b)) sieht man, dass auch unter Berücksichtigung der Fehlerbalken der erwartete lineare Zusammenhang sehr gut erfüllt ist. Damit konnte gezeigt werden, dass erstens, die Schermodule, wie erwartet, quadratisch mit der Gelatinekonzentration ansteigen und zweitens, die hier vorgestellten Verfahren geeignet sind, um durch eine vorherige Kalibrierung den

Zeit [min]	2.5 wt% Gelatine				$G/G_{2.5}$	
	$h_C$	$f$	$G_+$ [Pa]	$G_-$ [Pa]	$f_{2.5}/f_{1.5}$	$f_{2.5}/f_2$
240	0.177	1.997	1030.9	380.1	-	-
341	0.234	1.487	1384.4	510.4	0.366	0.709
442	0.270	1.199	1716.7	632.9	0.351	0.703
543	0.295	1.017	2025.1	746.6	0.317	0.686
644	0.320	0.846	2432.4	896.8	0.300	0.654
745	0.339	0.726	2836.4	1045.7	0.288	0.624
846	0.349	0.663	3107.3	1145.6	0.296	0.619
947	0.358	0.615	3350.6	1235.3	0.314	0.640
1048	0.364	0.575	3581.6	1320.4	0.316	0.626
1149	0.375	0.516	3989.0	1470.6	0.335	0.576
1250	0.379	0.494	4170.6	1537.6	0.336	0.581
1351	0.378	0.498	4137.7	1525.5	0.372	0.621
1452	0.380	0.485	4247.3	1565.9	0.379	0.628
1553	0.381	0.483	4263.3	1571.8	0.400	0.643
1654	0.386	0.453	4541.0	1674.2	0.410	0.616

**Tabelle 5.11:** Die reduzierte Koerzitivität  $h_C$ , der Gel-Faktor  $f$  und die entsprechenden unteren und oberen Schranken des Schermoduls  $G_{+,-}$  des isotropen Ferrogeles der Probe 5 mit 2.5 wt% Gelatine in Abhängigkeit von der Aushärtezeit und das Verhältnis der Gel-Faktoren  $f_{2.5}/f_c$  der Ferrogele mit 1.5 wt% und 2 wt% Gelatine aus Tabelle 5.10.



**Abbildung 5.26:** (a) Obere Schranke des mithilfe der reduzierten Koerzitivität (Verfahren 4) ermittelten Schermoduls der weichen Ferrogele der Probe 5. (b) Mittelwerte des normierten Schermoduls der weichen Ferrogele als Funktion der normierten Gelatine-Konzentration.

Schermodul von Gelnetzwerken aus Magnetisierungsmessungen unter Verwendung magnetischer Nanostäbe als lokale Sonden zu bestimmen.

Abschließend werden nun die wichtigsten Ergebnisse der magnetischen Charakterisierung der weichen Ferrogele zusammengefasst und die vier in dieser Arbeit entwickelten Auswerteverfahren zur Bestimmung des Schermoduls beurteilt.

### 5.3.4 Zusammenfassung der magnetischen Charakterisierung der weichen Ferrogele

Die Messungen parallel zur Vorzugsrichtung der weichen Ferrogele zeigen (Abb. 5.12), dass die Nickelnanostäbe sterisch in der Matrix eingebaut sind. Wirkt jedoch ein magnetisches Drehmoment auf die Stäbe, zum Beispiel bei der Messung senkrecht zur Vorzugsrichtung, können die Stäbe reversibel in Feldrichtung drehen. Dieser Response hinterlässt in der Magnetisierungskurve eine charakteristische Signatur, die mit den in Kapitel 3.3.3 vorgestellten Verfahren analysiert werden kann. Damit kann der Schermodul der umgebenden Matrix bestimmt beziehungsweise abgeschätzt werden. Um die Validität der vier Auswerteverfahren zu überprüfen wurden die so erhobenen Ergebnisse mit den Resultaten makroskopisch rheologischer Untersuchungen verglichen. Die Auswertungen haben dabei ergeben, dass innerhalb einer Probe die vier Verfahren in der Regel konsistente Ergebnisse liefern und dass bei allen untersuchten Proben der mit zunehmender Aushärtezeit erwartete logarithmische Anstieg des Schermoduls beobachtet werden konnte (Abb. 5.24). Allerdings weichen sowohl die ermittelten Verläufe des Drehwinkels  $\omega$  als Funktion von  $\mu_0 H \sin \Phi$  vom theoretisch angenommenen linearen Anstieg ab (Abb. 5.23) als auch die bestimmten Absolutwerte des Schermoduls vom makroskopisch gemessenen Schermodul entsprechender Gelatine-Gele. Für diese beiden Befunde wurden mögliche Ursachen diskutiert, wobei in beiden Fällen die Überlappung der Verzerrungszonen des Polymernetzwerks durch die Rotation benachbarter Stäbe eine adäquate Erklärung liefert. Desweiteren ist zu vermuten, dass unter anderem aufgrund der PVP-Schicht die Knotenpunktdichte im Bereich der Stäbe und damit auch der Schermodul erhöht ist.

Aus der Charakterisierung der weichen Ferrogele der vier Proben 1, 2, 3 und 4 können zusammengefasst die folgenden Rückschlüsse bezüglich der Vor- und Nachteile der vier präsentierten Auswerteverfahren gezogen werden:

**Verfahren 1:** Der Schermodul wird über die Anfangssuszeptibilität der Magnetisierungskurven des weichen Ferrogeles im uniaxialen Zustand senkrecht zur Vorzugsrichtung bestimmt. Hierfür wird eine Referenzmessung des entsprechenden harten Ferrogeles im uniaxialen Zustand, ebenfalls senkrecht zur Vorzugsrichtung, benötigt. Das Verfahren zeichnet sich durch einen geringen Messaufwand und eine einfache Auswertung aus. Bei verrauschten Messkurven, wie zum Beispiel bei der Probe 2, ist es scheinbar jedoch nicht geeignet, da dies zu einer starken Streuung der ermittelten Schermodule führen kann.

**Verfahren 2:** Bei diesem Verfahren werden dieselben Magnetisierungskurven wie beim Verfahren 1 ausgewertet. Das Auswerteverfahren ist jedoch deutlich komplizierter. Zunächst wird aus den Magnetisierungskurven der Winkel  $\Phi$  als Funktion des magnetischen Drehmoments ermittelt. Anschließend kann der Drehwinkel  $\omega$  als Funktion von  $\mu_0 H \sin \Phi$  und aus dessen Verlauf der Schermodul bestimmt werden. Vorteil dieses Verfahrens im Vergleich zum Verfahren 1 ist, dass man mit dessen Hilfe den Drehwinkel  $\omega$  erhält. Bei den Proben 1 und vor allem 4 weichen die bestimmten Schermodule jedoch von den Werten, die mithilfe der drei anderen Verfahren bestimmt wurden, leicht ab. Genaue Ursachen hierfür sind noch nicht bekannt.

**Verfahren 3:** In diesem Fall kann der Drehwinkel  $\omega$  der Stäbe direkt aus den Magnetisierungskurven des weichen Ferrogeles im uniaxialen Zustand senkrecht zur Vorzugsrichtung ermittelt werden. Als Referenzmessungen benötigt man jedoch eine Schar winkelabhängiger Magnetisierungskurven des entsprechenden harten Ferrogeles mit  $\Theta > 90^\circ$ . Daher ist der Messaufwand deutlich größer als bei den Verfahren 1 und 2. Vorteil ist aber zum einen, dass dieses Verfahren wie auch das Verfahren 2 die Bestimmung von  $\omega$  erlaubt, jedoch im Vergleich zum Verfahren 2 offensichtlich verlässlichere Ergebnisse bezüglich der Werte für den Schermodul liefert (s. Probe 1 und 4).

**Verfahren 4:** Dieses Verfahren unterscheidet sich von den drei vorherigen Verfahren dadurch, dass die Magnetisierungskurven von Ferrogelele in isotropen Zustand ausgewertet werden. Über eine Referenzmessung des harten Ferrogeles im isotropen Zustand wird die gemessene Koerzitivität reduziert. Anhand des für SW-Partikel theoretisch berechneten Verlaufs von  $h_C$  als Funktion des Gel-Faktors  $f$  kann Letzterer bestimmt und daraus der Schermodul ermittelt werden. Bei dieser Methode vermeidet man den Nachteil der Verfahren 1-3, bei denen ein uniaxialer Zustand Voraussetzung ist, der jedoch vermutlich nicht hundertprozentig gegeben ist. Zudem ist nicht auszuschließen, dass bei der Untersuchung anderer Systeme die Präparation des uniaxialen Zustands unmöglich ist oder dass bei der Ausrichtung der Stäbe in einem externen Feld erhebliche dipolare Wechselwirkungen induziert werden. Bei den Werten für den Schermodul die mit diesem Verfahren ermittelt wurden sind keine Auffälligkeiten zu beobachten. Allerdings ist dieses Verfahren eventuell nur für  $f \rightarrow 1$  geeignet.

Aufgrund der Vorteile des Verfahrens 4 wurden daher auch die drei weichen Ferrogel mit unterschiedlichen Gelatine-Konzentrationen  $c$  der Probe 5 mit diesem Verfahren analysiert. Ziel hierbei war es, zu zeigen, dass prinzipiell durch eine entsprechende Kalibrierung auch die Absolutwerte der makroskopischen Schermodule weicher Matrizen bestimmt werden können. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Schermodule der drei weichen Ferrogel sehr gut die makroskopisch beobachtete  $c^2$ -Abhängigkeit aufweisen. Das bedeutet, dass bei Kenntnis des makroskopischen Schermoduls der Referenzprobe (in diesem Fall das weiche Ferrogel mit 2.5 wt% Gelatine) die Absolutwerte der Gelatine-Matrizen mit *unbekanntem* Gelatine-Anteil bestimmt werden können.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Verwendung poröser Aluminiumoxidtemplate für die Synthese formanisotroper magnetischer Nanopartikel ist in den vergangenen Jahren intensiv erforscht und weiterentwickelt worden [23, 48]. Der besondere Reiz dieser Synthesemethode liegt darin, gut reproduzierbar hochgeordnete Ensembles uniaxialer ferromagnetischer Eindomänenpartikel herzustellen. Entsprechend intensiv wurden auch die magnetischen Eigenschaften solcher befüllter Template untersucht [27, 34, 139, 136, 140, 141, 142]. Dabei müssen aber stets die geringen Partikelabstände und die damit einhergehenden dipolaren Wechselwirkungen berücksichtigt werden [28, 29]. Um das magnetische Verhalten eines Ensembles nicht-wechselwirkender ferromagnetischer Nanopartikel zu untersuchen, müssen kollektive Streufelder unterdrückt werden. Daher war es das Ziel dieser Arbeit, die mithilfe der Templatsynthese hergestellten Nickel-Partikel aus der Oxidmatrix herauszulösen und in einer Hydrogel-Matrix zu dispergieren. Dabei erhält man Nanokomposite in denen die Nickelnanostäbe im Idealfall einzeln dispergiert sind, wobei der mittlere Teilchenabstand so vergrößert werden kann, dass dipolare Wechselwirkungen weitestgehend vernachlässigbar sind. Diese Gel-Nanopartikel-Systeme, auch Ferrogele genannt, sollten im Rahmen dieser Arbeit unter zwei Aspekten untersucht werden. Ein Ziel war die magnetische Charakterisierung der Nickelnanostäbe in Abwesenheit dipolarer Wechselwirkungen. Hierfür ist es wichtig, dass die Partikel mit genügend großem Abstand fest in der Matrix eingebaut sind und auch bei Anlegen eines externen Magnetfeldes nicht in Feldrichtung drehen (mechanisch harte Ferrogele). Zweitens sollte untersucht werden, ob eine ebensolche elastische Rotation der Partikel in Feldrichtung in einer weichen Gel-Matrix realisiert und in nächster Instanz für die Charakterisierung der elastischen Eigenschaften des Netzwerkes verwendet werden kann (mechanisch weiche Ferrogele). Als Messmethode wurden, wie auch für die magnetische Charakterisierung der Partikel an sich, ausschließlich statische Magnetisierungsmessungen verwendet die mit vier in dieser Arbeit entwickelten Methoden ausgewertet wurden, um so die elastischen Eigenschaften der umgebenden Matrix zu untersuchen. Für die Verwendung der formanisotropen magnetischen Nanopartikel als Nanosonden sollten diese eine wohldefinierte Geometrie aufweisen und im Idealfall zylinderförmige uniaxiale ferromagnetische Eindomänenpartikel sein. Dementsprechend musste die templatbasierte Synthese angepasst werden.

Durch einen zweistufigen Anodisierungsprozess wurden zunächst die porösen Oxidschichten hergestellt, wobei der Porendurchmesser primär durch die Anodisierungsspannung reguliert werden konnte. Vor der Befüllung mit Nickel, musste zunächst noch das Barrierenoxid elektrochemisch abgedünnt werden. Um eine übermäßige Aufspaltung am Porenboden zu verhindern, wurde ein spannungsbegrenztes Abdünnverfahren angewandt. Zusätzlich wurden die Porenkanäle nasschemisch in einem Phosphorsäurebad aufgeweitet um einerseits das Barrierenoxid, mit dem Ziel einer homogenen Porenbefüllung, weiter abzdünnen und um andererseits die Porenwände zu begradigen. Diese Schritte sollten in erster Linie gewährleisten, dass die durch eine elektrochemische Abscheidung in die Poren hergestellten ferromagnetischen Nanostäbe weitestgehend zylinderförmig sind. Als Material wurde Nickel gewählt, da bereits bei geringen Aspektverhältnissen die Forma-

anisotropie dominant gegenüber der magnetokristallinen Anisotropie ist. Das Nickel wurde durch eine stromgepulste Abscheidung aus einem Nickel-Watts-Bad in die Porenkanäle abgeschieden, wobei primär über die Anzahl der Strompulse der Füllgrad eingestellt werden konnte. Durch dieses Verfahren wurden in dieser Arbeit uniaxiale ferromagnetische Nickelnanostäbe mit Durchmessern zwischen 17-29 nm und Längen zwischen 125-454 nm hergestellt. Diese wurden anschließend durch ein Auflösen der Oxidmatrix in Natronlauge aus dem Templat herausgelöst. Um ein Agglomerieren der Stäbe zu verhindern wurde dabei Polyvinyl-Pyrrolidon hinzugegeben, welches sich an der Staboberfläche anlagert und so durch sterische Abstoßung einen direkten Kontakt zwischen den Stäben verhindert. Nach mehreren Wasch- und Separationsschritten wurden die Nanostäbe dann in destilliertem Wasser dispergiert. Diese kolloidalen Suspensionen konnten schlussendlich für die Herstellung der Ferrogele verwendet werden. Als Hydrogel-Matrix wurde in dieser Arbeit ausschließlich Gelatine verwendet, bei der die elastischen Eigenschaften unter anderem durch den Gelatine-Anteil eingestellt werden können. So konnten sowohl mechanisch harte als auch mechanisch weiche Ferrogele hergestellt werden.

Die **strukturelle Charakterisierung der Nickelnanostäbe** mittels TEM- und REM-Aufnahmen zeigte, dass die Stäbe zylinderförmig sind, jedoch leichte strukturelle Inhomogenitäten wie Stabdurchmesserfluktuationen, Oberflächendefekte und eine nanokristalline Substruktur aufweisen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Stäbe durch eine bis zu 7.5 nm dicke PVP-Schicht umhüllt sind und auch innerhalb einer Probe eine Durchmesser- und Längenverteilung existiert. Die aus TEM- und REM-Analysen wichtigsten extrahierten Kenngrößen waren dabei neben der Dicke der PVP-Schicht  $D_S$  der mittlere Stabdurchmesser  $\langle d \rangle$  und die mittlere Stablänge  $\langle l \rangle$ . Sowohl für die magnetische Charakterisierung der Nickelnanostäbe an sich als auch für die Ermittlung des Schermoduls der weichen Ferrogele mittels Magnetisierungsmessungen waren die mittleren Aspektverhältnisse und Volumina die entscheidenden Größen. ESEM-Aufnahmen wiederum offenbarten, dass die Stäbe überwiegend einzeln in den Gel-Matrizen dispergiert und im Fall der uniaxialen Ferrogele mit ihren langen Stabachsen entlang einer Vorzugsrichtung ausgerichtet sind.

Die Befunde der ESEM-Analyse konnten jeweils durch die **magnetische Charakterisierung der harten Ferrogele** verifiziert werden. Dass die Nickelnanostäbe tatsächlich überwiegend wechselwirkungsfrei in der Matrix dispergiert sind, implizieren entsprechende Henkel-Plots der harten Ferrogele sowohl im isotropen als auch uniaxialen Zustand. Daher konnte man aus den statischen Magnetisierungsmessungen der uniaxialen Ferrogele, die eine ausgeprägte Anisotropie aufweisen, schließen, dass es sich bei den Nickelnanostäben um uniaxiale ferromagnetische Eindomänenteilchen handelt. Das richtungsabhängige Magnetisierungsverhalten der Stäbe wurde dann mit dem SW-Modell verglichen, bei dem eine delokalisierte kohärente Rotation der einzelnen atomaren magnetischen Momente angenommen wird. Dabei offenbarte sich, dass weder die Winkelabhängigkeit noch die Absolutwerte der Koerzitivität mit den Vorhersagen des SW-Modells übereinstimmen. Im Endeffekt konnte gezeigt werden, dass die irreversible Magnetisierungsumkehr offenbar ein lokalisierter Prozess ist. Daher wurden die Ergebnisse der magnetischen Charakterisierung der Nickelnanostäbe zudem mit dem Braun-Modell verglichen, in welchem eine lokalisierte Magnetisierungsumkehr eines homogen magnetisierten Zylinders simuliert wird. Ein Vergleich der Richtungsabhängigkeit der Koerzitivität zeigte dabei, dass das Braun-Modell die experimentellen Ergebnisse ebenfalls nicht korrekt wiedergibt. Allerdings sind die mit dem Braun-Modell berechneten Absolutwerte der Koerzitivität bei  $\theta = 0^\circ$  in recht guter Übereinstimmung mit den gemessenen

---

nen Koerzitivfeldstärken. Die Befunde der magnetischen Charakterisierung der Nickelnanostäbe waren bezüglich der Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der weichen Ferrogele mittels Magnetisierungsmessungen von besonderer Bedeutung. Im Fall der uniaxialen Gele wurde die Messung senkrecht zur Vorzugsrichtung verwendet, um die elastischen Eigenschaften der Matrix zu untersuchen. Bei den entsprechenden Auswerteverfahren wird dabei eine reversible kohärente Rotation der magnetischen Momente aus der Anisotropieachse vorausgesetzt. Dadurch, dass es sich bei den Nickelnanostäben um ferromagnetische uniaxiale Eindomänenteilchen handelt, konnte man davon ausgehen, dass die Nickelnanostäbe diese Annahme bei der Messung senkrecht zur Vorzugsrichtung weitestgehend erfüllen. Diese Vermutung konnte durch die gute Deckungsgleichheit der gemessenen Magnetisierungskurven und der für ein Ensemble von SW-Partikeln bei  $\Theta = 90^\circ$  theoretisch berechneten untermauert werden.

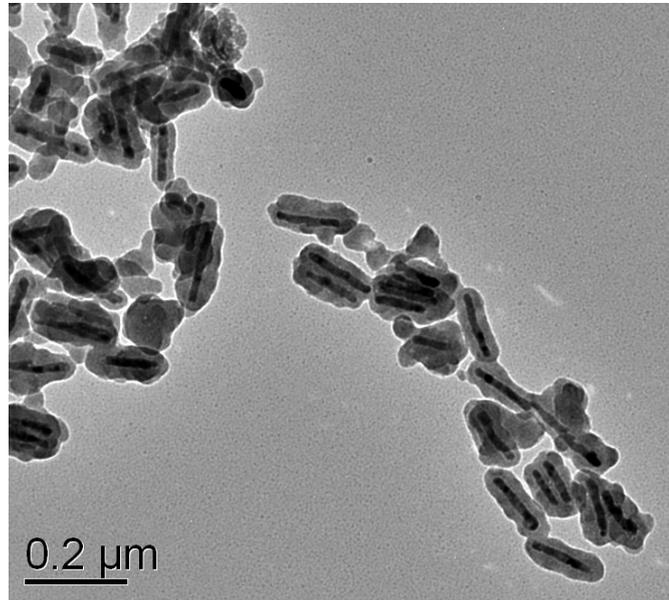
Die **magnetische Charakterisierung der weichen Ferrogele und Bestimmung ihres Schermoduls** mittels statischer Magnetisierungsmessungen zeigten dann auch eine eindeutige Signatur der elastischen Rotation der Nickelnanostäbe in Feldrichtung. Im Fall der uniaxialen Gele äußerte sich dies in einer erhöhten Anfangssuszeptibilität und im Fall der isotropen Gele unter anderem in einer erniedrigten Koerzitivität, jeweils im Vergleich zu den entsprechenden harten Ferrogelen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier verschiedenen Verfahren entwickelt um jeweils aus den Magnetisierungskurven die elastischen Eigenschaften der umgebenden Matrix zu bestimmen. Die gesuchte Größe war dabei jeweils der Scher- beziehungsweise Speichermodul  $G'$ . Während bei den Verfahren 1-3 für die Bestimmung von  $G'$  die Messungen senkrecht zur Vorzugsrichtung der weichen Ferrogele im uniaxialen Zustand verwendet wurden, wurden beim Verfahren 4 die Magnetisierungskurven der Ferrogele im isotropen Zustand ausgewertet. Mithilfe dieser vier Verfahren wurden die weichen Ferrogele von insgesamt vier Proben charakterisiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass alle vier Verfahren für eine Probe jeweils konsistente Ergebnisse bezüglich des Schermoduls liefern. Bei allen vier Proben konnte ein logarithmischer Anstieg des Schermoduls mit zunehmender Aushärtezeit detektiert werden. Dieser Befund ist in sehr guter Übereinstimmung mit makroskopisch rheologischen Untersuchungen an Gelatine-Gelen und verifiziert, dass durch Anwendung der vier in dieser Arbeit entwickelten Methoden zur Auswertung von Magnetisierungsmessungen unter Verwendung der Nickelnanostäbe als lokale Sonden tatsächlich die elastischen Eigenschaften der Matrix untersucht werden können. Allerdings sind die für die weichen Ferrogele bestimmten Absolutwerte des Schermoduls deutlich größer als die makroskopisch gemessenen eines vergleichbaren Gelatine-Gels. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass die mittleren Stababstände in der Gel-Matrix trotz des niedrigen Volumenanteils klein genug sind, so dass sich die Verzerrungszonen des umgebenden Netzwerks, welche durch die Rotation in Feldrichtung entstehen, überlappen. Dies hätte unter Umständen zur Folge, dass sich die Stäbe bei der elastischen Drehung in Feldrichtung gegenseitig behindern. Diese Annahme würde auch erklären, weshalb der Verlauf des Drehwinkels  $\omega$  der Stäbe in Feldrichtung als Funktion des effektiven magnetischen Drehmoments  $\mu_0 H \sin\Phi$  von der erwarteten Gerade abweicht und negativ gekrümmt ist. Zusätzlich ist der Einfluss der umhüllenden PVP-Schicht auf die Stab-Netzwerk-Wechselwirkung nicht ganz klar. Aufgrund der hohen Reaktionsfreudigkeit von PVP ist zu vermuten, dass im Bereich der Stäbe lokal die Knotenpunktdichte und damit auch der Schermodul erhöht ist. Im Rahmen dieser Arbeit konnten jedoch die genauen Ursachen für die zu hohen bestimmten Absolutwerte des Schermoduls nicht geklärt werden. Daher wurde abschließend gezeigt, dass die Schermodule dreier weicher Ferrogele

mit unterschiedlichen Gelatine-Konzentrationen sehr gut die makroskopisch beobachtete  $c^2$ -Abhängigkeit aufweisen. Daraus konnte geschlussfolgert werden, dass durch eine vorherige Kalibrierung die vorgestellten Messverfahren scheinbar geeignet sind, um auch die Absolutwerte der Schermodule weicher Matrizen zu bestimmen.

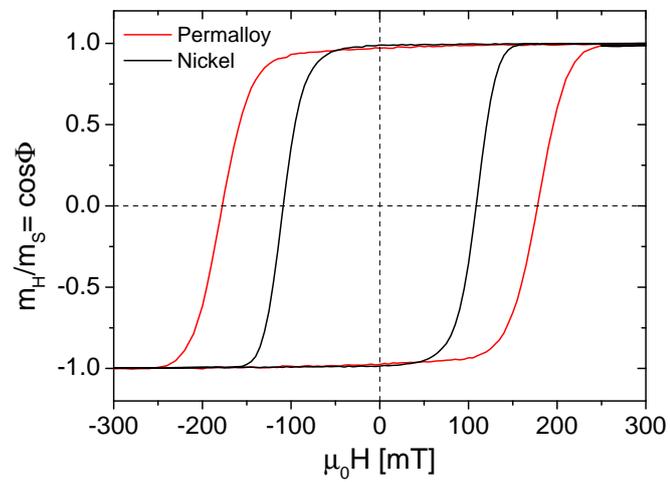
Im Vergleich zu konventionellen mechanisch rheologischen Untersuchungsmethoden, wie zum Beispiel dem auch in dieser Arbeit für die Bestimmung des Schermoduls von Gelatine-Gelen verwendeten Rotationsrheometers, bieten die im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Auswerteverfahren zwei essentielle Vorteile. Zum einen können bei Verwendung von Magnetometern mit einer genügend großen Sensitivität, zum Beispiel **SQUID** - (**S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice) - Magnetometern, auch sehr kleine Gelvolumina untersucht werden. Zum anderen ist in diesem Fall die Probengeometrie irrelevant. Demzufolge könnten theoretisch kleinste Strukturen wie Zellen oder Mikrogele charakterisiert werden. Da für die Bestimmung der Absolutwerte des Schermoduls eine vorherige Kalibrierung, wie sie in dieser Arbeit vorgeschlagen wurde, mitunter nicht möglich ist, sollten aber zunächst die genauen Ursachen für die hohen bestimmten Schermodule der weichen Ferrogele ermittelt werden. Um zu überprüfen, ob tatsächlich eine Überlappung der Verzerrungszonen vorliegt, würde sich anbieten, die Volumenkonzentration der Nickelnanostäbe zu variieren. Da mit dem in dieser Arbeit verwendeten VSM Ferrogele mit geringeren Volumenkonzentrationen aufgrund der ungenügenden Sensitivität nicht mehr charakterisiert werden können, müsste zum Beispiel auf ein SQUID-Magnetometer zurückgegriffen werden. Eine andere Möglichkeit ist, die Rotation der Nickelnanostäbe in Abhängigkeit vom effektiven magnetischen Drehmoment mit einer gänzlich anderen Messmethode zu bestimmen, der optischen Transmission. Dieses Verfahren, bei dem die optische Anisotropie der magnetischen Nanostäbe ausgenutzt wird, wurde in dieser Arbeitsgruppe bisher dazu verwendet die viskosen Eigenschaften von Flüssigkeiten zu untersuchen [44, 45, 46]. Allerdings erlaubt dieses Messverfahren prinzipiell auch die Charakterisierung von weichen Gelen und bietet dabei den Vorteil, dass mit weitaus geringeren Volumenkonzentrationen gearbeitet werden kann.

Der Einfluss der PVP-Schicht auf die Ergebnisse könnte untersucht werden, indem die Schutzhülle ersetzt wird. Hierfür bietet sich unter anderem Siliziumoxid an, das zum Beispiel mithilfe des sogenannten Stöber-Prozesses aufgebracht werden kann [73]. Der Vorteil von Siliziumoxid ist, dass die Schicht chemisch und mechanisch stabil ist und zudem funktionalisiert werden kann. Erste Versuche zeigen, dass diese nasschemische Synthese funktioniert, allerdings zum jetzigen Zeitpunkt noch schlecht reproduzierbar ist und auch nur leidlich homogene Schichten liefert (Abb. 6.1(a)).

Desweiteren könnte auch versucht werden, Nickel durch ein Material mit einer höheren Sättigungsmagnetisierung zu ersetzen, da dies direkt zu höheren Koerzitivitäten führen würde. Damit könnten auch Materialien mit höheren Schermodulen untersucht werden. Wichtig hierbei ist, dass das Material ebenfalls eine geringe magnetokristalline Anisotropie aufweist, damit die Dominanz der Formanisotropie erhalten bleibt. Prädestiniert hierfür erscheint die Nickel-Eisen-Legierung Permalloy. Bei einer Zusammensetzung von typischerweise  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  beträgt  $|K_1| = 1 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$  und  $M_S = 830 \cdot 10^3 \text{ A/m}$  [1]. Die Synthese von Permalloynanostäben unterscheidet sich von den Nickelnanostäben nur insofern, dass in das Nickel-Watts-Bad zusätzlich Eisensulfat hinzugegeben werden muss [143]. Wie in Abbildung 6.1(b) zu sehen ist haben solche Permalloynanostäbe mit einem Durchmesser von 25 nm und einer Länge von 239 nm eine deutlich höhere Koerzitivität bei der Messung parallel zur Vorzugsrichtung ( $\mu_0 H_C = 177.8 \text{ mT}$ ) als Nickelnanostäbe mit einer vergleichbaren Geometrie (Probe 3:  $\mu_0 H_C = 108.7 \text{ mT}$ ).



(a)



(b)

**Abbildung 6.1:** (a) Nickelnanostäbe die mithilfe des Stöber-Verfahrens mit einer Siliziumoxid-Schicht ummantelt wurden.

(b) Magnetisierungsmessungen parallel zur Vorzugsrichtung des harten Ferrogels der Probe 3 (Nickelnanostäbe) und eines harten Ferrogels mit eingebauten Permalloynanostäben, die etwa dieselbe Stabgeometrie aufweisen.



# A Zusätzliche Messkurven

## A.1 Henkel-Plots

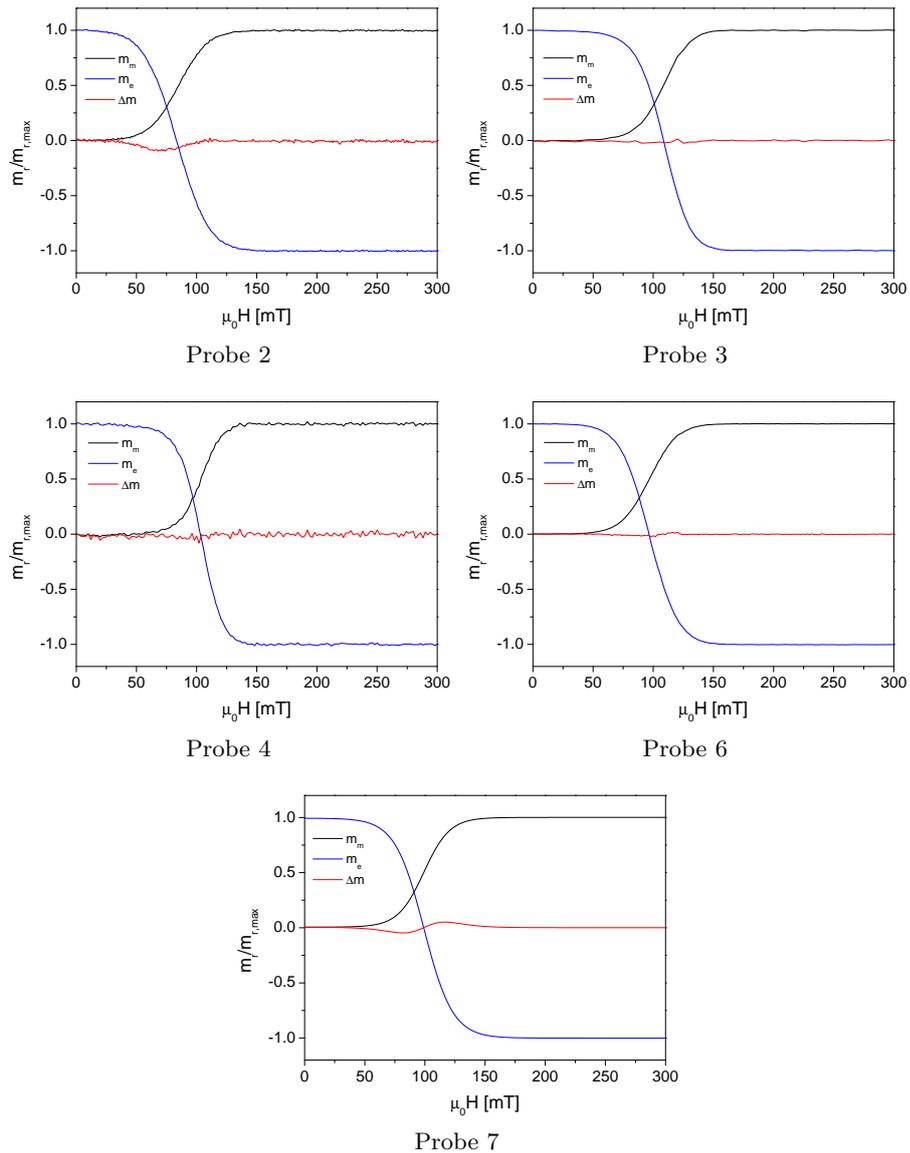
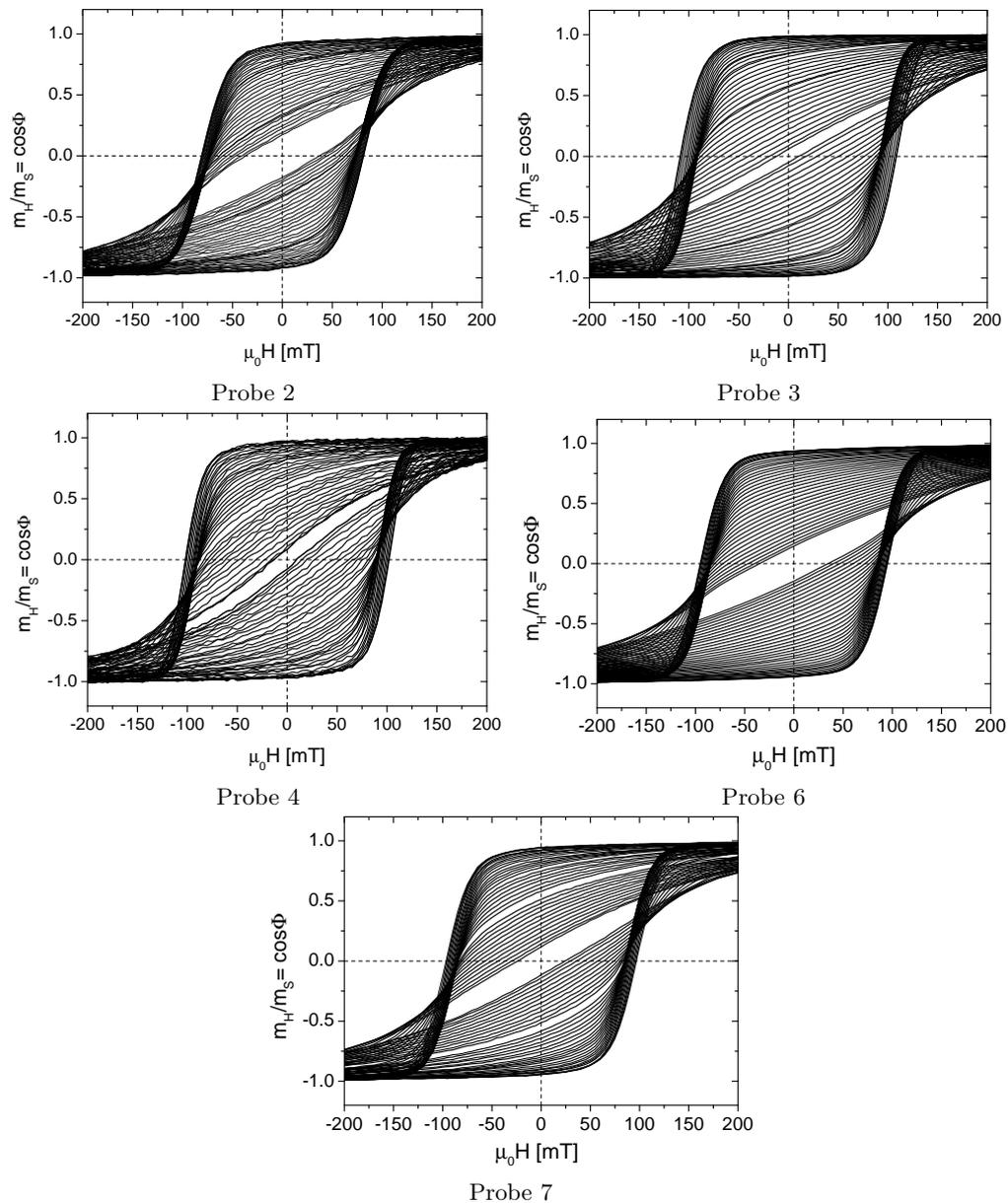


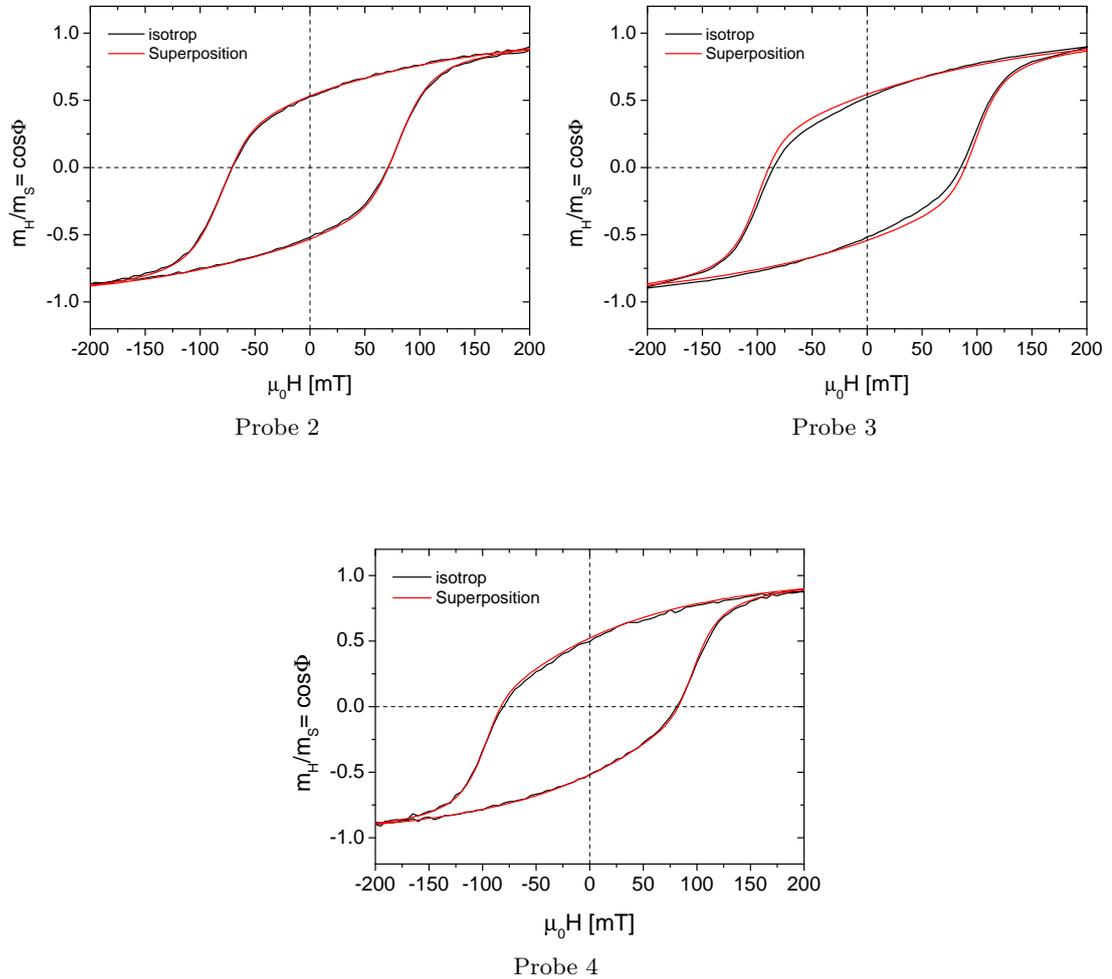
Abbildung A.1: Henkel-Plots der harten uniaxialen Ferroteile parallel zur Vorzugsrichtung.

## A.2 Magnetisierungsmessungen



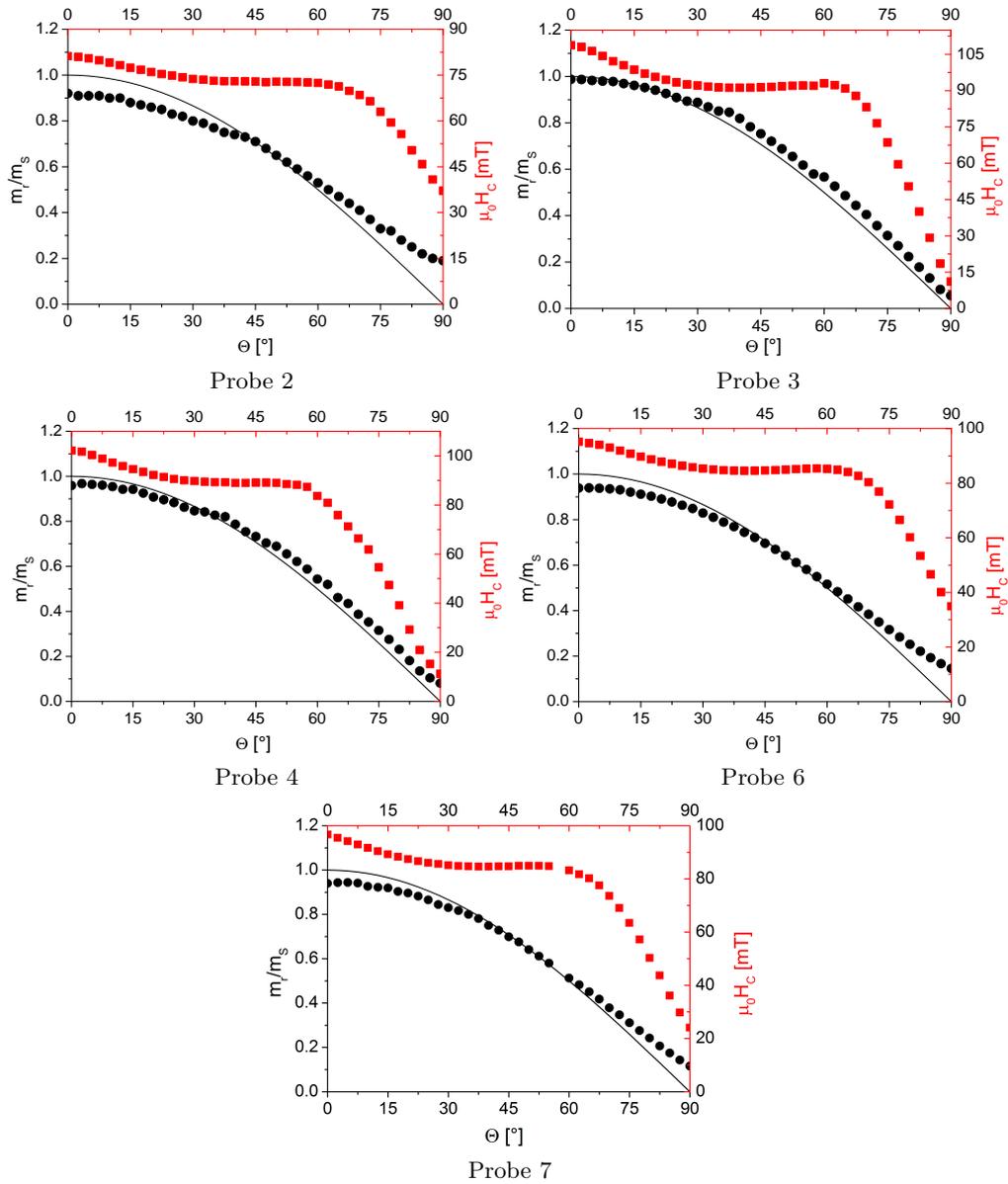
**Abbildung A.2:** Winkelabhängige Magnetisierungskurven der harten uniaxialen Ferrogele der Proben 2, 3, 4, 6 und 7. Die Orientierung  $\Theta$  wurde jeweils in  $2.5^\circ$  Schritten von  $\Theta = 0^\circ$  bis  $\Theta = 90^\circ$  variiert.

### A.3 Superposition der winkelabhängigen Magnetisierungskurven



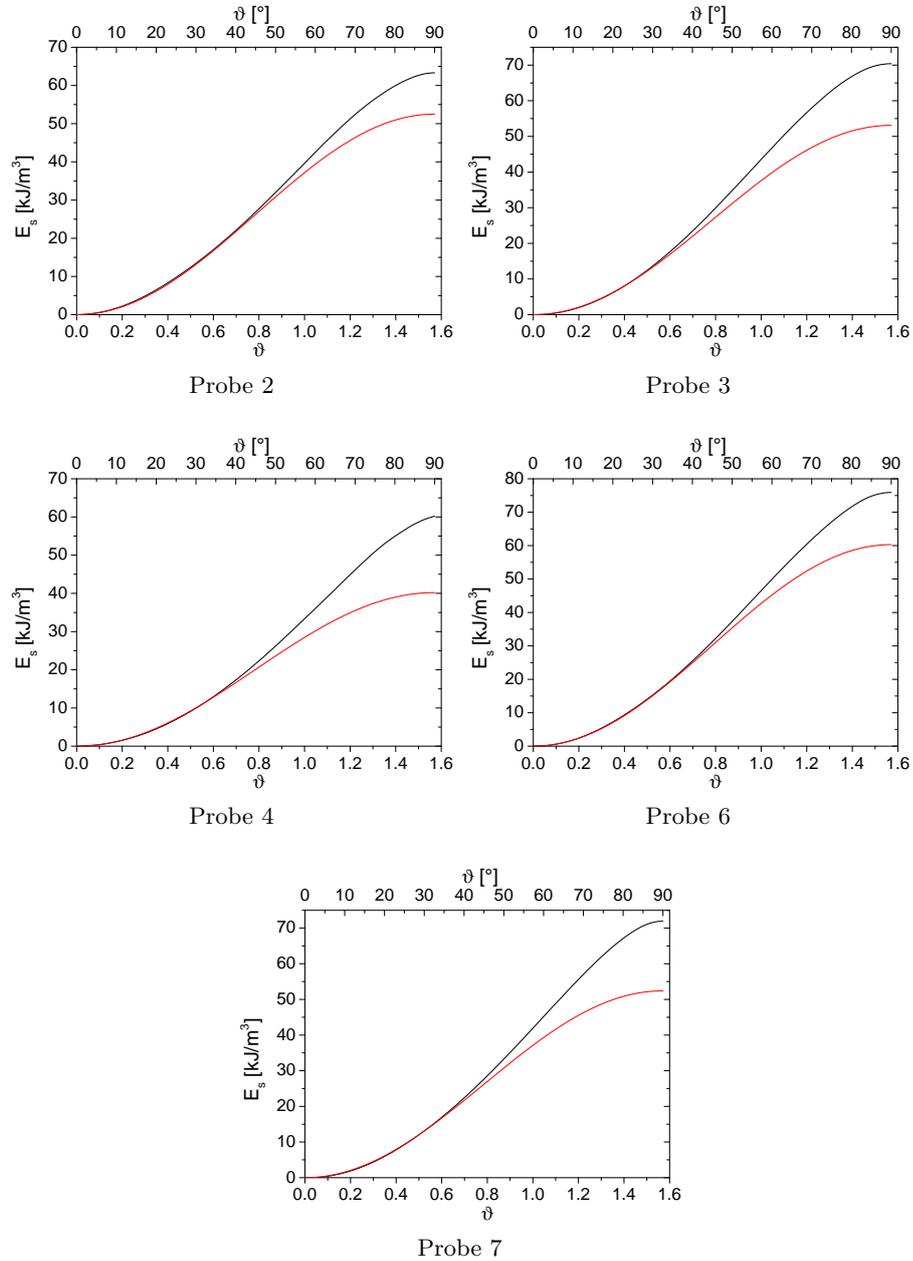
**Abbildung A.3:** Magnetisierungskurven der harten Ferroteile der Proben 2, 3 und 4 im isotropen Zustand und Magnetisierungskurve, die sich aus der winkelgewichteten Superposition der Magnetisierungskurven im uniaxialen Zustand ergibt.

## A.4 Remanenz und Koerzitivität



**Abbildung A.4:** Richtungsabhängiger Verlauf der normierten Remanenz und der Koerzitivität der Proben 2, 3, 4, 6 und 7. Die durchgezogene schwarze Linie ist der für uniaxiale ferromagnetische Eindomänenpartikel erwartete  $\cos\Theta$ -Verlauf der normierten Remanenz.

## A.5 Formanisotropieenergie



**Abbildung A.5:** Formanisotropieenergie der Stäbe der Proben 2, 3, 4, 6 und 7. Die rote Linie ist der erste Term  $K_1 \sin^2 \vartheta$  bei der Anpassung von  $E_s$  mit einer Reihenentwicklung.



# Literaturverzeichnis

- [1] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press (2010).
- [2] Hatchett, VI. On the electro-magnetic experiments of MM. Oersted and Ampere, *Philosophical Magazine Series 1* **57**(273), 40–49 (1821).
- [3] M. Faraday, The Bakerian Lecture: Experimental Researches in Electricity. Second Series, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **122**, 163 – 194 (1832).
- [4] R. M. Bozorth, Barkhausen Effect in Iron, Nickel and Permalloy. I. Measurement of Discontinuous Change in Magnetization, *Phys. Rev.* **34**, 772–784 (1929).
- [5] R. S. Tebble, I. C. Skidmore und W. D. Corner, The Barkhausen Effect, *Proceedings of the Physical Society. Section A* **63**(7), 739 (1950).
- [6] J. A. Ewing, Magnetic Qualities of Nickel, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **179**, 325 – 332 (1888).
- [7] J. H. van Vleck, On the Anisotropy of Cubic Ferromagnetic Crystals, *Phys. Rev.* **52**, 1178–1198 (1937).
- [8] J. A. Osborn, Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid, *Phys. Rev.* **67**(11-12), 351–357 (1945).
- [9] C. Kittel, Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles, *Phys. Rev.* **70**, 965–971 (1946).
- [10] C. P. Bean und J. D. Livingston, Superparamagnetism, *Journal of Applied Physics* **30**(4), S120–S129 (1959).
- [11] W. Thomson, Electrodynamical Qualities of Metals. Part VI. Effects of Stress on Magnetization, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **166**, 693 – 713 (1876).
- [12] W. Thomson, XXIV. On the theory of magnetic induction in crystalline and non-crystalline substances, *Philosophical Magazine Series 4* **1**(3), 177–186 (1851).
- [13] J. A. Ewing, On the Production of Transient Electric Currents in Iron and Steel Conductors by Twisting Them When Magnetised or by Magnetising Them When Twisted, *Proc. R. Soc. London* **36**, 117 – 135 (1882).
- [14] J. A. Ewing, Experimental Researches in Magnetism, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **176**, 523 – 640 (1885).
- [15] J. Hopkinson, Magnetisation of Iron, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **176**, 455 – 469 (1885).

- [16] G. E. Uhlenbeck und S. Goudsmit, Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons, *Naturwissenschaften* **13**, 953–954 (1925), 10.1007/BF01558878.
- [17] W. Heisenberg, Zur Theorie des Ferromagnetismus, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **49**, 619–636 (1928), 10.1007/BF01328601.
- [18] R. F. Krause und B. D. Cullity, Formation of Uniaxial Magnetic Anisotropy in Nickel by Plastic Deformation, *Journal of Applied Physics* **39**(12), 5532–5537 (1968).
- [19] F. Bloch, Zur Theorie des Austauschproblems und der Remanenzerscheinung der Ferromagnetika, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **74**, 295–335 (1932), 10.1007/BF01337791.
- [20] L. Landau und E. Lifshits, On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies, *Phys. Zeitsch. der Sow.* **8**, 153 – 169 (1935).
- [21] F. Fiorillo, Measurements of magnetic materials, *Metrologia* **47**(2), S114 (2010).
- [22] R. Skomski und J. M. D. Coey, *Permanent Magnetism*, Institute of Physics Publishing, London (1999).
- [23] K. Nielsch, *Hochgeordnete ferromagnetische Nano-Stabensembles*, Dissertation, Martin - Luther - Universität Halle - Wittenberg (2002).
- [24] E. C. Stoner und E. P. Wohlfarth, A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys, *IEEE Transactions on Magnetics* **27**, 3475 – 3518 (1991).
- [25] K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gosele, S. F. Fischer und H. Kronmüller, Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays, *Applied Physics Letters* **79**(9), 1360–1362 (2001).
- [26] D. J. Sellmyer, M. Zheng und R. Skomski, Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays, *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**(25), R433 (2001).
- [27] A. Günther, S. Monz, A. Tschöpe, R. Birringer und A. Michels, Angular dependence of coercivity and remanence of Ni nanowire arrays and its relevance to magnetoviscosity, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**(7), 1340 – 1344 (2008).
- [28] E. Samwel, P. Bissell und J. Lodder, Internal field corrections in perpendicular columnar structured Alumite films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **115**(2-3), 327 – 332 (1992).
- [29] V. Vega, V. M. Prida, J. A. García und M. Vazquez, Torque magnetometry analysis of magnetic anisotropy distribution in Ni nanowire arrays, *physica status solidi (a)* **208**(3), 553–558 (2011).
- [30] J. Escrig, R. Lavín, J. L. Palma, J. C. Denardin, D. Altbir, A. Cortés und H. Gómez, Geometry dependence of coercivity in Ni nanowire arrays, *Nanotechnology* **19**(7), 075713 (2008).

- [31] P. S. Fodor, G. M. Tsoi und L. E. Wenger, Investigation of magnetic interactions in large arrays of magnetic nanowires, *Journal of Applied Physics* **103**(7), 07B713 (2008).
- [32] C. A. Ross, M. Hwang, M. Shima, J. Y. Cheng, M. Farhoud, T. A. Savas, H. I. Smith, W. Schwarzacher, F. M. Ross, M. Redjidal und F. B. Humphrey, Micromagnetic behavior of electrodeposited cylinder arrays, *Phys. Rev. B* **65**(14), 144417 (2002).
- [33] R. Hertel, Micromagnetic simulations of magnetostatically coupled Nickel nanowires, *Journal of Applied Physics* **90**(11), 5752–5758 (2001).
- [34] K. Nielsch, R. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, S. Fischer, H. Kronmüller, T. Schweinböck, D. Weiss und U. Gösele, High density hexagonal nickel nanowire array, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **249**(1-2), 234 – 240 (2002), international Workshop on Magnetic Wires.
- [35] R. W. Chantrell und K. O’Grady, Magnetic characterization of recording media, *Journal of Physics D: Applied Physics* **25**(1), 1 (1992).
- [36] M. Zrínyi, L. Barsi und A. Büki, Ferrogel: a new magneto-controlled elastic medium, *Polymer Gels and Networks* **5**(5), 415 – 427 (1997).
- [37] S. Odenbach, Ferrofluide - ihre Grundlagen und Anwendungen, *Physik in unserer Zeit* **3**, 122 – 127 (2001).
- [38] S. Monz, A. Tschöpe und R. Birringer, Magnetic properties of isotropic and anisotropic *CoFe2O4* -based ferrogels and their application as torsional and rotational actuators, *Phys. Rev. E* **78**(2), 021404 (2008).
- [39] W. F. Brown, Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle, *Phys. Rev.* **130**, 1677–1686 (1963).
- [40] L. Schulz, W. Schirmacher, A. Omran, V. R. Shah, P. Böni, W. Petry und P. Müller-Buschbaum, Elastic torsion effects in magnetic nanoparticle diblock-copolymer structures, *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**(34), 346008 (2010).
- [41] L. Néel, Some theoretical aspects of rock-magnetism, *Advances in Physics* **4**(14), 191–243 (1955).
- [42] N. Frickel, R. Messing und A. M. Schmidt, Magneto-mechanical coupling in *CoFe2O4*-linked PAAm ferrogels, *J. Mater. Chem.* **21**, 8466–8474 (2011).
- [43] R. Messing, N. Frickel, L. Belkoura, R. Strey, H. Rahn, S. Odenbach und A. M. Schmidt, Cobalt Ferrite Nanoparticles as Multifunctional Cross-Linkers in PAAm Ferrogels, *Macromolecules* **44**(8), 2990–2999 (2011).
- [44] T. Klein, A. Laptev, A. Günther, P. Bender, A. Tschöpe und R. Birringer, Magnetic-field-dependent optical transmission of nickel nanorod colloidal dispersions, *Journal of Applied Physics* **106**(11), 114301 (2009).

- [45] A. Günther, P. Bender, A. Tschöpe und R. Birringer, Rotational diffusion of magnetic nickel nanorods in colloidal dispersions, *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**(32), 325103 (2011).
- [46] A. Günther, *Hydrodynamische Eigenschaften von magnetischen Nickelnanostäben in kolloidaler Suspension*, Dissertation, Universität des Saarlandes (2011).
- [47] D. Collin, G. K. Auernhammer, O. Gavot, P. Martinoty und H. R. Brand, Frozen-In Magnetic Order in Uniaxial Magnetic Gels: Preparation and Physical Properties, *Macromolecular Rapid Communications* **24**(12), 737–741 (2003).
- [48] H. Masuda und M. Satoh, Fabrication of Gold Nanodot Array Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask, *Japanese Journal of Applied Physics* **35**(Part 2, No. 1B), L126–L129 (1996).
- [49] R. W. Franklin, Structure of Non-porous Anodic Films on Aluminium, *Nature* **180**, 1470–1471 (1957).
- [50] F. Keller, M. S. Hunter und D. L. Robinson, Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum, *Journal of The Electrochemical Society* **100**(9), 411–419 (1953).
- [51] J. P. O’Sullivan und G. C. Wood, The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium, *Proc. R. Soc. Lond. A* **317**, 511–543 (1970).
- [52] G. E. Thompson und G. C. Wood, Porous anodic film formation on aluminium, *Nature* **290**, 230–232 (1981).
- [53] O. Jessensky, F. Müller und U. Gösele, Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina, *Applied Physics Letters* **72**(10), 1173–1175 (1998).
- [54] F. Li, L. Zhang und R. M. Metzger, On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide, *Chemistry of Materials* **10**(9), 2470–2480 (1998).
- [55] G. Patermarakis und K. Moussoutzanis, Electrochemical kinetic study on the growth of porous anodic oxide films on aluminium, *Electrochimica Acta* **40**(6), 699 – 708 (1995).
- [56] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch und U. Gösele, Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina, *Journal of Applied Physics* **84**(11), 6023–6026 (1998).
- [57] K. Nakajima, T. Ishiguro und T. Chiku, The use of an electropolished aluminium surface as a diffraction grating, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **3**(1), 75 (1970).
- [58] F. Krämer, *Präparation magnetischer Nanostäbe durch Templatverfahren und Untersuchung ihrer Mikrostruktur und magnetischen Eigenschaften*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2011).
- [59] O. P. Watts, Rapid Nickel Plating, *Transactions of the American Electrochemical Society* **29**, 395 (1916).
- [60] E. Lindner, *Chemie für Ingenieure*, M. Lindner Verlag: Karlsruhe (1993).

- [61] J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment und G. Maurin, Inhibition and nickel electrocrystallization, *Journal of Applied Electrochemistry* **9**, 233–242 (1979).
- [62] T. Mimani, S. M. Mayanna und N. Munichandraiah, Influence of additives on the electrodeposition of nickel from a Watts bath: a cyclic voltammetric study, *Journal of Applied Electrochemistry* **23**, 339–345 (1993).
- [63] K.-M. Yin und B.-T. Lin, Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel, *Surface and Coatings Technology* **78**(1-3), 205 – 210 (1996).
- [64] K. Nielsch, F. Müller, A.-P. Li und U. Gösele, Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition, *Advanced Materials* **12**(8), 582–586 (2000).
- [65] P. Bender, A. Günther, A. Tschöpe und R. Birringer, Synthesis and characterization of uniaxial ferrogels with Ni nanorods as magnetic phase, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323**(15), 2055 – 2063 (2011).
- [66] J. M. Baik, M. Schierhorn und M. Moskovits, Fe Nanowires in Nanoporous Alumina: Geometric Effect versus Influence of Pore Walls, *The Journal of Physical Chemistry C* **112**(7), 2252–2255 (2008).
- [67] S. Ono und N. Masuko, The duplex structure of cell walls of porous anodic films formed on aluminum, *Corrosion Science* **33**(3), 503 – 507 (1992).
- [68] H. Moriwaki, Y. Yoshikawa und T. Morimoto, Oxide films on iron and nickel ultrafine particles studied with zero point of charge measurements, *Langmuir* **6**(4), 847–850 (1990).
- [69] A.-H. Lu, E. Salabas und F. Schüth, Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application, *Angewandte Chemie International Edition* **46**(8), 1222–1244 (2007).
- [70] M. K. Kunz, *Charakterisierung von Suspensionen magnetischer Nanostäbchen mit Hilfe optischer Transmissionsmessungen*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2010).
- [71] B. Jönsson, B. Lindmann, K. Holmberg und B. Kronberg, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons: Chichester (1998).
- [72] H.-Y. Lee, S.-H. Lee, C. Xu, J. Xie, J.-H. Lee, B. Wu, A. L. Koh, X. Wang, R. Sinclair, S. X. Wang, D. G. Nishimura, S. Biswal, S. Sun, S. H. Cho und X. Chen, Synthesis and characterization of PVP-coated large core iron oxide nanoparticles as an MRI contrast agent, *Nanotechnology* **19**(16), 165101 (2008).
- [73] C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof und A. van Blaaderen, A General Method To Coat Colloidal Particles with Silica, *Langmuir* **19**(17), 6693–6700 (2003).
- [74] K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt und O. Kramer, Towards a phenomenological definition of the term gel, *Polymer Gels and Networks* **1**(1), 5 – 17 (1993).
- [75] M. Djabourov, Gelation—A review, *Polymer International* **25**(3), 135–143 (1991).

- [76] B. M. Brunner, *Untersuchungen zur inneren Struktur von Hydrogelen aus N-Isopropylacrylamid mittels statischer Lichtstreuung*, Dissertation, Universität Stuttgart (2005).
- [77] M. Djabourov, Architecture of gelatin gels, *Contemp. Phys* **29**(3), 273–297 (1988).
- [78] M. D. Shoulders und R. T. Raines, Collagen Structure and Stability, *Annual Review of Biochemistry* **78**(1), 929–958 (2009).
- [79] M. Lechtenfeld, *Auswertung der rheologischen und optischen Untersuchungen während der Gelierung des Systems Gelatine / Wasser mit Hilfe der Perkolations-theorie*, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg (2001).
- [80] G. Kolbe, Gelatine-Eigenschaften und Auswahlkriterien in der Papierrestauration, *Papierrestauration-Jahrbuch* **2** (2001).
- [81] M. Djabourov und P. Papon, Influence of thermal treatments on the structure and stability of gelatin gels, *Polymer* **24**(5), 537 – 542 (1983).
- [82] K. te Nijenhuis, Investigation into the ageing process in gels of gelatin/water systems by the measurement of their dynamic moduli, *Colloid and Polymer Sci.* **259**, 522 – 535 (1981).
- [83] V. Normand, S. Muller, J.-C. Ravey und A. Parker, Gelation Kinetics of Gelatin: A Master Curve and Network Modeling, *Macromolecules* **33**(3), 1063–1071 (2000).
- [84] D. S. Pearson und W. W. Graessley, The Structure of Rubber Networks with Multifunctional Junctions, *Macromolecules* **11**(3), 528–533 (1978).
- [85] R. A. L. Jones, *Soft Condensed Matter*, Oxford University Press (2002).
- [86] H. M. James und E. Guth, Theory of the Elastic Properties of Rubber, *The Journal of Chemical Physics* **11**(10), 455–481 (1943).
- [87] P. J. Flory, M. Gordon und N. G. McCrum, Statistical Thermodynamics of Random Networks [and Discussion], *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* **351**(1666), 351–380 (1976).
- [88] J. Scanlan, The effect of network flaws on the elastic properties of vulcanizates, *Journal of Polymer Science* **43**(142), 501–508 (1960).
- [89] L. C. Case, Branching in polymers. I. Network defects, *Journal of Polymer Science* **45**(146), 397–404 (1960).
- [90] P. J. Flory, Theory of elasticity of polymer networks. The effect of local constraints on junctions, *The Journal of Chemical Physics* **66**(12), 5720–5729 (1977).
- [91] R. Nossal, On the elasticity of cytoskeletal networks, *Biophys J.* **53**(3), 349 – 359 (1988).
- [92] P. J. Flory, Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. III. Tetrafunctional Branching Units, *Journal of the American Chemical Society* **63**(11), 3096–3100 (1941).

- [93] P. J. Flory, Elastic activity of imperfect networks, *Macromolecules* **15**(1), 99–100 (1982).
- [94] N. R. Langley und K. E. Polmanteer, Relation of elastic modulus to crosslink and entanglement concentrations in rubber networks, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **12**(6), 1023–1034 (1974).
- [95] P. J. Flory, Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation1, *Journal of the American Chemical Society* **63**(11), 3083–3090 (1941).
- [96] P. J. Flory, Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. II. Tri-functional Branching Units, *Journal of the American Chemical Society* **63**(11), 3091–3096 (1941).
- [97] S. M. Tosh und A. G. Marangoni, Determination of the maximum gelation temperature in gelatin gels, *Applied Physics Letters* **84**(21), 4242–4244 (2004).
- [98] M. Djabourov, J. Leblond und P. Papon, Gelation of aqueous gelatin solutions. I. Structural investigation, *J. Phys. France* **49**(2), 319–332 (1988).
- [99] M. Djabourov, J. Leblond und P. Papon, Gelation of aqueous gelatin solutions. II. Rheology of the sol-gel transition, *J. Phys. France* **49**(2), 333–343 (1988).
- [100] Y. Osada und A. R. Khokhlov, *Polymer Gels and Networks*, Marcel Dekker AG (2002).
- [101] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press Inc., New York (2001).
- [102] W. F. Gale und T. C. Totemeier, *Smithells Metals Reference Book (Eighth Edition)*, Elsevier (2004).
- [103] J. F. Janak, Uniform susceptibilities of metallic elements, *Phys. Rev. B* **16**, 255–262 (1977).
- [104] R. Skomski, Nanomagnetism, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**(20), R841 (2003).
- [105] A. Aharoni, Angular dependence of nucleation by curling in a prolate spheroid, *Journal of Applied Physics* **82**(3), 1281–1287 (1997).
- [106] H.-B. Braun und H. N. Bertram, Nonuniform switching of single domain particles at finite temperatures, *Journal of Applied Physics* **75**(9), 4609–4616 (1994).
- [107] D. C. Crew, S. H. Farrant, P. G. McCormick und R. Street, Measurement of magnetic viscosity in a Stoner-Wohlfarth material, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **163**(3), 299 – 312 (1996).
- [108] P. Bruno, G. Bayreuther, P. Beauvillain, C. Chappert, G. Lugert, D. Renard, J. P. Renard und J. Seiden, Hysteresis properties of ultrathin ferromagnetic films, *Journal of Applied Physics* **68**(11), 5759–5766 (1990).

- [109] D. J. Sellmyer, M. Yu und R. D. Kirby, Nanostructured magnetic films for extremely high density recording, *Nanostructured Materials* **12**(5-8), 1021 – 1026 (1999), the Fourth International Conference on Nanostructured Materials (NANO '98).
- [110] D. C. Crew, P. G. McCormick und R. Street, The interpretation of magnetic viscosity, *Journal of Physics D: Applied Physics* **29**(9), 2313 (1996).
- [111] R. W. Chantrell, M. Fearon und E. P. Wohlfarth, The time-dependent magnetic behaviour of fine particle systems, *physica status solidi (a)* **97**(1), 213–221 (1986).
- [112] P. Gaunt, Magnetic viscosity and thermal activation energy, *Journal of Applied Physics* **59**(12), 4129–4132 (1986).
- [113] D. Givord, P. Tenaud, T. Viadieu und G. Hadjipanayis, Magnetic viscosity in different Nd-Fe-B magnets, *Journal of Applied Physics* **61**(8), 3454–3456 (1987).
- [114] E. P. Wohlfarth, The coefficient of magnetic viscosity, *Journal of Physics F: Metal Physics* **14**(8), L155 (1984).
- [115] A. Ghezelbash, B. Koo und B. A. Korgel, Self-Assembled Stripe Patterns of CdS Nanorods, *Nano Letters* **6**(8), 1832–1836 (2006).
- [116] A. Aharoni, Some Recent Developments in Micromagnetics at the Weizmann Institute of Science, *Journal of Applied Physics* **30**(4), S70–S78 (1959).
- [117] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Oxford University Press, Oxford (1996).
- [118] H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay und D. J. Sellmyer, Structure and magnetic properties of ferromagnetic nanowires in self-assembled arrays, *Phys. Rev. B* **65**(13), 134426 (2002).
- [119] H.-B. Braun, Nucleation in ferromagnetic nanowires—magnetostatics and topology, *Journal of Applied Physics* **85**(8), 6172–6174 (1999).
- [120] H. Forster, T. Schrefl, W. Scholz, D. Suess, V. Tsiantos und J. Fidler, Micromagnetic simulation of domain wall motion in magnetic nano-wires, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **249**(1-2), 181 – 186 (2002), international Workshop on Magnetic Wires.
- [121] R. Hertel, Computational micromagnetism of magnetization processes in nickel nanowires, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **249**(1-2), 251 – 256 (2002), international Workshop on Magnetic Wires.
- [122] R. Hertel und J. Kirschner, Magnetization reversal dynamics in nickel nanowires, *Physica B: Condensed Matter* **343**(1-4), 206 – 210 (2004), proceedings of the Fourth International Conference on Hysteresis and Micromagnetic Modeling.
- [123] R. Lavin, J. C. Denardin, J. Escrig, D. Altbir, A. Cortes und H. Gomez, Angular dependence of magnetic properties in Ni nanowire arrays, *Journal of Applied Physics* **106**(10), 103903 (2009).

- [124] M. S. Salem, P. Sergelius, R. Zierold, J. M. Montero Moreno, D. Gorlitz und K. Nielsch, Magnetic characterization of nickel-rich NiFe nanowires grown by pulsed electrodeposition, *J. Mater. Chem.* **22**, 8549–8557 (2012).
- [125] L. G. Vivas, M. Vazquez, J. Escrig, S. Allende, D. Altbir, D. C. Leitao und J. P. Araujo, Magnetic anisotropy in CoNi nanowire arrays: Analytical calculations and experiments, *Phys. Rev. B* **85**, 035439 (2012).
- [126] P. Landeros, S. Allende, J. Escrig, E. Salcedo, D. Altbir und E. E. Vogel, Reversal modes in magnetic nanotubes, *Applied Physics Letters* **90**(10), 102501 (2007).
- [127] M. Kachanov, E. Karapetian und I. Sevostianov, Elastic Space Containing A Rigid Ellipsoidal Inclusion Subjected to Translation and Rotation, in *Multiscale Deformation and Fracture in Materials and Structures*, herausgegeben von T. J. Chuang und J. W. Rudnicki, Bd. 84 von *Solid Mechanics and Its Applications*, S. 123–143, Springer Netherlands (2002).
- [128] U. Chippada, N. Langrana und B. Yurke, Complete mechanical characterization of soft media using nonspherical rods **106**(6), 063528 (2009).
- [129] M. v. Heimendahl, *Einführung in die Elektronenmikroskopie*, Friedr. Vieweg & Sohn GmbH, Verlag, Braunschweig (1970).
- [130] P. E. Batson, N. Dellby und O. L. Krivanek, Sub-angstrom resolution using aberration corrected electron optics, *Nature* **418**, 617 – 620 (2002).
- [131] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer und J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer Science & Business Media, LLC (2003).
- [132] M. Krebs, *Rheologische Untersuchungen zur Temperatur- und Druckabhängigkeit von ein- und zweiphasigen Thermoplasten*, Dissertation, Universität Kassel (2010).
- [133] R. Karmhag, G. A. Niklasson und M. Nygren, Oxidation kinetics of nickel nanoparticles, *Journal of Applied Physics* **89**(5), 3012–3017 (2001).
- [134] P. Song, D. Wen, Z. X. Guo und T. Korakianitis, Oxidation investigation of nickel nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5057–5065 (2008).
- [135] F. Ott, T. Maurer, G. Chaboussant, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal und G. Viau, Effects of the shape of elongated magnetic particles on the coercive field, *Journal of Applied Physics* **105**(1), 013915 (2009).
- [136] H. Zeng, M. Zheng, R. Skomski, D. J. Sellmyer, Y. Liu, L. Menon und S. Bandyopadhyay, Magnetic properties of self-assembled Co nanowires of varying length and diameter, *Journal of Applied Physics* **87**(9), 4718–4720 (2000).
- [137] W. Wernsdorfer, B. Doudin, D. Mailly, K. Hasselbach, A. Benoit, J. Meier, J. P. Ansermet und B. Barbara, Nucleation of Magnetization Reversal in Individual Nanosized Nickel Wires, *Phys. Rev. Lett.* **77**(9), 1873–1876 (1996).
- [138] W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, B. Doudin, J. Meier, J.-P. Ansermet und D. Mailly, Measurements of magnetization switching in individual nickel nanowires, *Phys. Rev. B* **55**(17), 11552–11559 (1997).

- [139] J.-B. Ding, D.-H. Qin, Y. Huang, L. Cao und H.-L. Li, Fabrication and magnetic properties of CoPd nanowire arrays, *Journal of Materials Engineering and Performance* **12**, 584–588 (2003).
- [140] J. Mallet, K. Yu-Zhang, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli und L. Piraux, Electrodeposited  $\text{Li}_0 \text{Co}_x \text{Pt}_{1-x}$  nanowires, *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**(6), 909 (2005).
- [141] M. Aslam, R. Bhohe, N. Alem, S. Donthu und V. P. Dravid, Controlled large-scale synthesis and magnetic properties of single-crystal cobalt nanorods, *Journal of Applied Physics* **98**(7), 074311 (2005).
- [142] Y. Dahmane, L. Cagnon, J. Voiron, S. Pairis, M. Bacia, L. Ortega, N. Benbrahim und A. Kadri, Magnetic and structural properties of electrodeposited CoPt and FePt nanowires in nanoporous alumina templates, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**(21), 4523 (2006).
- [143] C.-G. Wu, H. Lin und N.-L. Shau, Magnetic nanowires via template electrodeposition, *Journal of Solid State Electrochemistry* **10**, 198–202 (2006).

## Publikationen

- T. Klein, A. Laptev, A. Günther, P. Bender, A. Tschöpe und R. Birringer, Magnetic-field-dependent optical transmission of nickel nanorod colloidal dispersions, *Journal of Applied Physics* **106**, 114301 (2009).
- P. Bender, A. Günther, A. Tschöpe und R. Birringer, Synthesis and characterization of uniaxial ferrogels with Ni nanorods as magnetic phase, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323**, 2055 (2011).
- A. Günther, P. Bender, A. Tschöpe und R. Birringer, Rotational diffusion of magnetic nickel nanorods in colloidal dispersions, *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 325103 (2011).
- P. Bender, A. Tschöpe und R. Birringer, Determination of the shear modulus of gelatine hydrogels by magnetization measurements using dispersed nickel nanorods as mechanical probes, eingereicht bei *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2012).
- L. Roeder, P. Bender, A. Tschöpe, R. Birringer und A. M. Schmidt, Shear Modulus Determination in Model Hydrogels by Means of Elongated Magnetic Nanoprobes, eingereicht bei *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2012).
- A. M. Cojocariu, A. Doaga, W. Amin, P. Bender, R. Hempelmann und O. F. Cal-tun, Synthesis and functionalization of magnetic nanoparticles with possible application in drug delivery systems, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* **8**, 519 (2013).