

Fakultät für Physik und Astronomie
Universität Heidelberg

Bachelorarbeit in Physik
vorgelegt von

Sebastian Schulz

geboren am 20.05.1994 in Berlin (Deutschland)

Eingereicht am 13. April 2016

Magnetische Untersuchungen an verschiedenen
 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x@ \text{CNT}$ und $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x@ \text{CNT}$ Nanopartikeln
für die Hyperthermie

Diese Bachelorarbeit wurde durchgeführt von Sebastian Schulz am
Kirchhoff-Institut für Physik in Heidelberg
unter der Betreuung von
Prof. Dr. Rüdiger Klingeler

Zusammenfassung

Diese Arbeit beinhaltet Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von mit Eisen-Nickel-Partikeln bzw. mit Nickel-Chrom-Partikeln gefüllten Kohlenstoffnanoröhren, des Zusammenhangs dieser Eigenschaften mit Teilchengröße, Struktur, Morphologie und Zusammensetzung der Materialien sowie Untersuchungen zur Anwendbarkeit für die Krebstherapie mittels magnetischer Hyperthermie. Experimentell wurden magnetische Untersuchungen der Materialien mittels eines Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) Magnetometers sowie kalorimetrische Untersuchungen, welche Erkenntnisse zur Anwendbarkeit der Nanomaterialien in der magnetischen Hyperthermie liefern, durchgeführt. Dabei wurde das Heizverhalten der Materialien in magnetischen Wechselfeldern mit einer Frequenz von 120 kHz und Amplituden zwischen 30 kA m^{-1} und 100 kA m^{-1} untersucht. In den magnetischen Messungen bei Raumtemperatur wurde ferromagnetisches Verhalten für die Eisen-Nickel-Proben nachgewiesen, während für die Nickel-Chrom-Proben superparamagnetisches Verhalten auftritt. Weitere Messungen zeigten für Nanopartikel typische Übergänge zwischen ferromagnetischem und superparamagnetischem Verhalten bei der Blockingtemperatur. Es wurde eine breite Blockingtemperaturverteilung festgestellt, was auf eine breite Größenverteilung der Metallpartikel hindeutet. Alle Proben sind in ihrer vorliegenden Form nicht geeignet für die Hyperthermie, da sich die Eisen-Nickel-Partikel für die in dieser Arbeit verwendeten Feldstärken nur wenig aufwärmen, während die Nickel-Chrom-Partikel gar nicht heizen. Die höchste erzielte Heizrate wurde für die Eisen-Nickel-Probe mit Eisen-Nickel Metallmassenverhältnis von 2 zu 1 gemessen. Es wurde eine spezifische Absorptionsrate (SAR) von 45 W g^{-1} bei einer Feldstärke von 100 kA m^{-1} erreicht.

Abstract

This work presents studies on the magnetic properties of iron-nickel- and nickel-chrome-filled carbon-nanotubes and on its dependence on the particle size, morphology, structure and composition of the material as well as studies on the applicability of these materials for anti cancer treatment by means of magnetic hyperthermia. Experimentally, a superconducting quantum interference device (SQUID) has been applied while the feasibility for hyperthermia treatment is studied by measuring heat dissipation effects under the influence of applied alternating magnetic fields with a frequency of 120 kHz and amplitudes between 30 kA m^{-1} and 100 kA m^{-1} . The magnetic measurements at room temperature show ferromagnetic behaviour for the iron-nickel-samples, while the nickel-chrome-samples are superparamagnetic. The data show the crossover from ferromagnetism to superparamagnetism at certain blocking temperatures, which is a typical behaviour for nanoparticles. A broad distribution of blocking temperatures has been found, which agrees to a broad size distribution of the metallic particles in the materials under study. In neither of the materials, strong heating effects are observed. For the fields used in this experiment the iron-nickel-samples only heat weakly, while the nickel-chrome-samples do not show temperature increase in the AC-field at all. The highest specific absorption rate (SAR) is found for the iron-nickel-sample with an iron-to-nickel ratio of 2 to 1. This material exhibits a SAR value of 45 W g^{-1} at the field amplitude of 100 kA m^{-1} .

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen des Nano-Magnetismus	3
2.1	Nano-Magnetismus	4
2.1.1	Ferromagnetismus	4
2.1.2	Eindomänenmagnete	6
2.1.3	Superparamagnetismus	9
2.2	Magnetische Hyperthermie	14
2.2.1	Energiedissipationsprozesse	16
3	Messmethoden	23
3.1	Magnetische Messmethoden	23
3.1.1	Probenpräparation	24
3.2	Kalorimetrische Messmethoden	25
3.2.1	Versuchsaufbau	25
3.2.2	Probenpräparation	27
3.2.3	Kalibrierung des Aufbaus und Datennahme	29
4	Ergebnisse und Diskussion	35
4.1	Zusammensetzung, Morphologie und Struktur	35
4.2	Magnetische Messungen	41
4.2.1	Hysteresekurven	41
4.2.2	ZFC-FC-Messungen	46
4.2.3	Temperaturabhängigkeit des Koerzitivfeldes	53

INHALTSVERZEICHNIS

4.3	Kalorimetrische Untersuchungen	59
4.4	Fehlerbetrachtung	69
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	71

1. Einleitung

Die Nanotechnologie ist ein relativ junger Forschungszweig, der in den letzten Jahren neuartige Phänomene, die bei nanoskaligen Größen auftauchen, immer besser zu verstehen lernt und sich zu Nutze macht. Speziell im Bereich des Nano-Magnetismus treten dabei neuartige Effekte auf, die in der Technologie, der Medizin, oder der Chemie ausgenutzt werden. So verändern sich magnetische Eigenschaften von Stoffen, sobald sie eine gewisse Größe unterschreiten, was völlig neue Anwendungsgebiete erschließt. Das Verhältnis aus Oberfläche zu Volumen eines Teilchens wird mit verringern der Partikelgröße kleiner. Dann dominieren beispielsweise Oberflächeneffekte, welche die Anisotropieenergie und somit das Koerzitivfeld der Teilchen drastisch erhöhen können. Mit Unterschreiten eines kritischen Durchmessers verschwindet die von Ferromagneten bekannte Mehrdomänenstruktur, stattdessen besteht das gesamte Partikel aus nur noch einer Domäne mit einer einheitlichen Magnetisierungsrichtung. Ein weiteres interessantes Phänomen ist das Auftreten des Superparamagnetismus. Wird ein materialspezifischer Durchmesser unterschritten, reichen thermische Anregungen aus, um das magnetische Moment eines Partikels bereits bei Raumtemperatur fluktuieren zu lassen. Für die Datenspeicherung mittels auf Magnetismus basierenden Speichermedien stellt dieses Phänomen ein Problem dar, solche Medien können wegen dieses Effektes eine gewisse Größe nicht unterschreiten, da thermische Fluktuationen zu Datenverlusten führen. Das Phänomen des Superparamagnetismus bietet aber auch seine Vorteile. So wird es heute erfolgreich in der Medizin benutzt, um Krebs zu behandeln [14], [16],[25]. Bei dieser Behandlungsmethode - magnetische Hyperthermie genannt - werden magnetische Nanopartikel in flüssige Dispersion gebracht, in die Tumorregion injiziert und anschließend in einem magnetischen Wechselfeld erhitzt.

Magnetfelder haben nur wenig Einfluss auf den menschlichen Körper, so werden sie bereits für viele bildgebende Verfahren in der Medizin - wie zum Beispiel der Magnetresonanztomographie - erfolgreich verwendet, ohne dabei bleibende Schäden am Körper zu hinterlassen. Werden nun magnetische Partikel in ein magnetisches Wechselfeld gebracht, so dissipieren sie aufgrund physikalischer Prozesse Wärme. Diese Wärme kann genutzt werden, um Tumorgewebe zu erhitzen und dadurch deren Wachstum zu stoppen, oder um Tumorzellen für weitere Behandlungsmethoden wie der Strahlentherapie oder Chemotherapie zu sensibilisieren [20]. Dabei bieten superparamagnetische Nanopartikel aufgrund ihres kleinen Durchmessers und den dadurch entstehenden neuen physikalischen Eigenschaften eine Vielzahl an Vorteilen gegenüber mikroskopischen ferromagnetischen Partikeln. Ein gegenwärtiges Ziel in der Erforschung dieser Behandlungsmethode ist die Optimierung der verwendeten Nanopartikel. So hat die nanoskalige Struktur, Morphologie und Zusammensetzung der Nanopartikel Einfluss auf ihre Heizeigenschaften und ihre Verträglichkeit mit dem menschlichen Körper. Es existieren bereits verschiedenste Materialien; von mit Aminosilan umhüllten Eisenoxiden bis hin zu mit Kohlenstoff ummantelten metallischen Legierungen ist eine Vielzahl an metallischen Zusammensetzungen mit strukturgebenden Umhüllungen untersucht worden [20], [25]. Ziel dieser Arbeit ist es, mit Eisen-Nickel-Partikeln bzw. Nickel-Chrom-Partikeln gefüllte Kohlenstoffnanoröhren auf ihre magnetischen Eigenschaften hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in der Hyperthermie zu untersuchen.

Im Grundlagenteil soll dazu ausgehend vom Ferromagnetismus die zum Verständnis des physikalischen Verhaltens nötige Theorie der Eindomänenmagnete und Superparamagnete erläutert werden.

Im zweiten Abschnitt wird das Experiment, die dazu nötige Probenpräparation, dessen Durchführung sowie die Vorgehensweise der Datenauswertung beschrieben.

Im dritten Abschnitt dieser Arbeit werden die experimentell erhaltenen Messdaten präsentiert und deren Ergebnisse diskutiert.

2. Grundlagen des Nano-Magnetismus

Magnetische Materialien können anhand ihres magnetischen Verhaltens in externen Magnetfeldern klassifiziert werden. Wird ein externes Magnetfeld angelegt, so richten sich die Elektronenspins und die magnetischen Momente der Materialien auf verschiedene Arten aus. Dabei wird in folgende Klassen unterteilt: Ferromagnete, Antiferromagnete, Ferrimagnete, Paramagnete und Diamagnete [18] (siehe Abbildung 2.1).

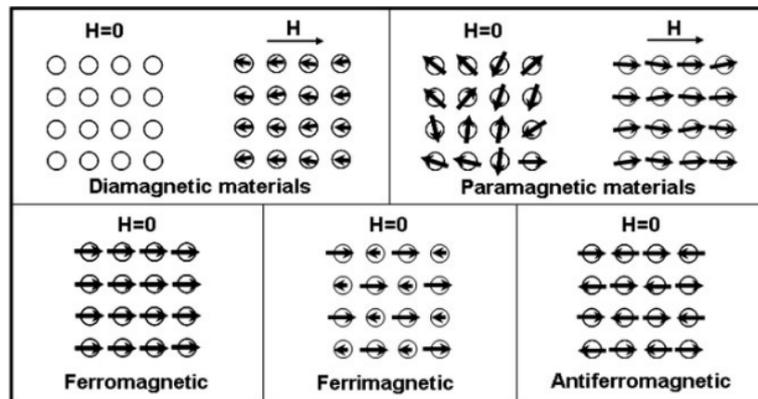


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Ausrichtung paramagnetischer lokalisierter Momente verschiedener Magnetklassen ohne externes Feld ($H = 0$) und mit eingeschaltetem externem Feld ($H \neq 0$). Aus [13].

Die Reaktion dieser Stoffe auf externe Magnetfelder kann durch den Tensor der magnetischen Suszeptibilität $\hat{\chi}$ quantifiziert werden. Wird ein Magnet in ein externes Magnetfeld \vec{H} gebracht, so erhält der Magnet eine Magnetisierung \vec{M} , welche durch die Suszeptibilität gegeben ist gemäß [2]:

$$\vec{M} = \hat{\chi}\vec{H} \quad (2.1)$$

2.1 Nano-Magnetismus

2.1.1 Ferromagnetismus

Ferromagnete zeichnen sich durch ihre hohe positive Suszeptibilität aus und besitzen eine spontane Magnetisierung [18]. Spontane Magnetisierung bedeutet, dass Ferromagnete ohne externes Magnetfeld aufgrund der regelmäßigen, parallelen Ausrichtung der magnetischen Momente trotzdem eine endliche Magnetisierung $\vec{M} > 0$ aufweisen. Jedoch ist diese spontane Magnetisierung in den meisten Fällen deutlich geringer als die Sättigungsmagnetisierung des Stoffes. Die Ursache dafür ist in der Bildung so genannter Domänen im Ferromagneten zu suchen [2]. Domänen sind in diesem Falle Regionen innerhalb eines Ferromagneten, die aus Momenten gleicher Magnetisierungsrichtung zusammengesetzt sind. Auf mikroskopischen Skalen sind diese Domänen magnetisch gesättigt. Die Magnetisierungsrichtungen der Domänen sind dabei unterschiedlich, so dass die makroskopische Magnetisierung annähernd verschwindet ($\vec{M} \approx 0$) [8]. Getrennt werden diese Regionen durch Übergangsregionen - so genannte Domänenwände.

Wird nun ein äußeres Magnetfeld eingeschaltet und graduell dessen Feldstärke erhöht, so verschieben sich die Domänenwände im Ferromagneten zugunsten von Domänen, die eine Magnetisierungskomponente besitzen, die entlang der externen Magnetfeldrichtung orientiert ist. Dies führt zum Wachstum dieser Domänen und gleichfalls zum Schrumpfen der anderen Domänen, bis letztere verschwunden sind. Bei weiterer Erhöhung der Feldstärke kommt es zur Rotation der Magnetisierungsrichtung und somit zur Reorientierung der Domänen entlang des externen

Magnetfeldes, bis der Magnet die *Sättigungsmagnetisierung* M_S erreicht hat. Wird das Feld nun abgeschaltet, so bilden sich wieder Domänen, um das Streufeld zu minimieren, jedoch kehrt der Ferromagnet nicht in seinen ursprünglichen Zustand zurück, da das Bilden und Verschieben von Domänenwänden Energie benötigt. Es bleibt eine so genannte *remanente Magnetisierung* $M_r > 0$. Um in den Zustand $\vec{M} \approx 0$ zurückzukehren, ist ein externes Magnetfeld vonnöten, welches entgegengesetzt zum vorherigen Feld orientiert ist. Die Feldstärke dieses Feldes wird *Koerzitivfeldstärke* H_C genannt. Wird das entgegengesetzte Feld weiterhin erhöht, so wird erneut eine Sättigungsmagnetisierung erreicht. So entstehen die für Ferromagnete typischen punktsymmetrischen Hysteresekurven. In Abbildung 2.2 ist eine solche Kurve qualitativ dargestellt.

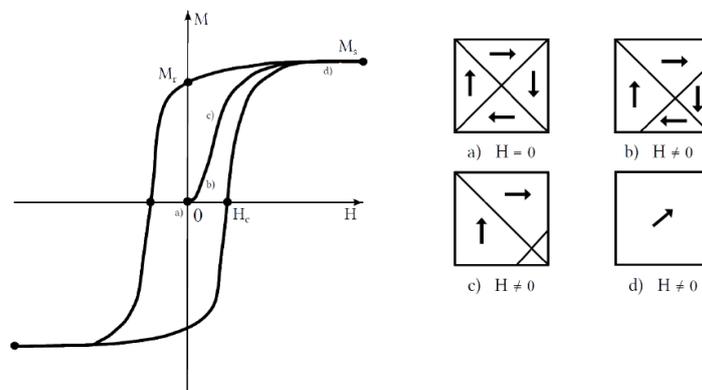


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer für Ferromagnete typischen Hysteresekurve und der entsprechenden Domänenanordnungen für verschiedene Situationen a) bis d). Bei a) ist kein externes Feld vorhanden, die Gesamtmagnetisierung des Stoffes ist $M = 0$. Wird ein externes Feld H eingeschaltet, verschieben sich die Domänenwände, die Magnetisierung M entlang des externen Feldes steigt (b). Ab c) sind alle Domänen ohne Komponente in Richtung des externen Magnetfeldes verschwunden, es folgt eine Rotation der übrigen Magnetisierungsrichtungen. Bei d) sind alle magnetischen Momente entlang des externen Feldes ausgerichtet, die Sättigungsmagnetisierung M_S ist erreicht. Wird das externe Feld abgeschaltet, bleibt eine remanente Magnetisierung M_r , welche verschwindet, wenn ein entgegengesetztes Feld der Stärke H_C angelegt wird. Wird das entgegengesetzte Feld weiterhin erhöht, so wird erneut eine Sättigungsmagnetisierung erreicht. Aus [27] editiert.

2.1.2 Eindomänenmagnete

Wie bereits erwähnt, sind makroskopische Ferromagnete in Domänen unterteilt. Ursache für die Bildung dieser Domänen ist die Minimierung der Streufeldenergie. Je mehr Domänen es gibt, deren jeweilige Magnetisierungsorientierungen sich voneinander unterscheiden, desto geringer wird die Streufeldenergie. Es würde also eine möglichst große Anzahl an Domänen bevorzugt. In Realität gibt es jedoch immer eine endliche Anzahl an Domänen, da die Domänenwanddicke nicht beliebig klein sein kann. Das rührt daher, dass die Anisotropieenergie des Materials und die Austauschenergie der Spins zur Energiebilanz beitragen. Die Anisotropieenergie wird minimal, wenn Spins entlang der so genannten *easy axis* (Deutsch - *leichte Magnetisierungsrichtung*) des Kristallgitters ausgerichtet sind. Dies bevorzugt also parallel ausgerichtete Spins und somit dünne Domänenwände. Die Austauschenergie der Spins wird minimal, wenn die Spins im Ferromagneten die gleiche Orientierung haben, sie bevorzugt also möglichst große Domänenwände [8]. Beide Effekte konkurrieren miteinander und sorgen so am Ende für eine endliche Dicke der Domänenwände und somit eine endliche Anzahl an Domänen im Ferromagneten (siehe Abbildung 2.3).

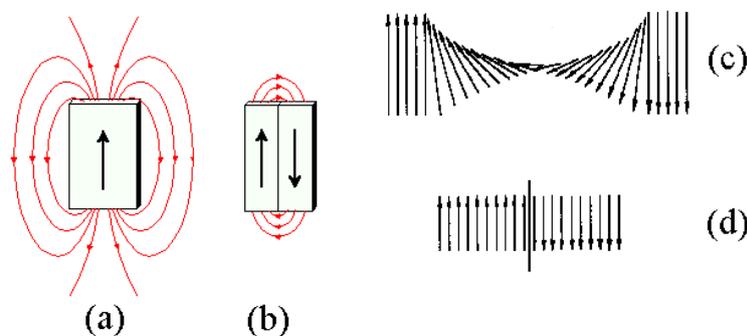


Abbildung 2.3: Einfluss verschiedener Energiebeiträge auf Domänenwandanzahl und -dicke. a): Ohne Domänen gibt es ein starkes Streufeld, b): durch Bildung von Domänen wird das Streufeld minimiert, c): aufgrund der Austauschenergie der Elektronenspins wird ein möglichst kleiner Winkel zwischen benachbarten Spins bevorzugt, dicke Domänenwände sind vorteilhaft, d): aufgrund der Anisotropieenergie des Kristalls wird eine Spinausrichtung entlang der Anisotropieachse bevorzugt, dünne Domänenwände sind vorteilhaft. Editiert aus [5], [1].

Da die magnetostatische Energie von Geometrie und Volumen des Festkörpers abhängt, ist es ab einer gewissen kritischen Größe eines ferromagnetischen Körpers nicht mehr energetisch vorteilhaft, Domänen zu bilden [2]. Die Bildung einer Domänenwand kostet dann mehr Energie als die Reduzierung des Streufeldes zurückgeben würde. Dies ist der Fall, wenn der Körper die Größenordnung der Domänenwände selber erreicht. Geht man von einem sphärischen Festkörper aus, so kann man den materialabhängigen *kritischen Durchmesser* D_{crit} , bei dem der Körper nur noch aus einer Domäne besteht und somit als Eindomänenmagnet bezeichnet werden kann, abschätzen durch [8]:

$$D_{crit} = \frac{72\sqrt{AK}}{\mu_0 M_S^2} \quad (2.2)$$

Hierbei ist A die Austauschkonstante, K die Anisotropiekonstante und M_S die Sättigungsmagnetisierung. Für beispielsweise Eisenpartikel gilt $D_{crit} = 24.3$ nm, für Nickelpartikel gilt $D_{crit} = 53.6$ nm und für μ -Metall - einer Eisen-Nickel-Legierung mit ca. 80%igem Nickelanteil - ist $D_{crit} = 36.8$ nm [8]. Bei Eindomänenmagneten erfolgt die Magnetisierungsänderung bei eingeschaltetem externen Magnetfeld nur noch durch kohärente Rotation des Magnetisierungsvektors. Dies wirkt sich auch auf das Koerzitivfeld aus (siehe Abbildung 2.4)

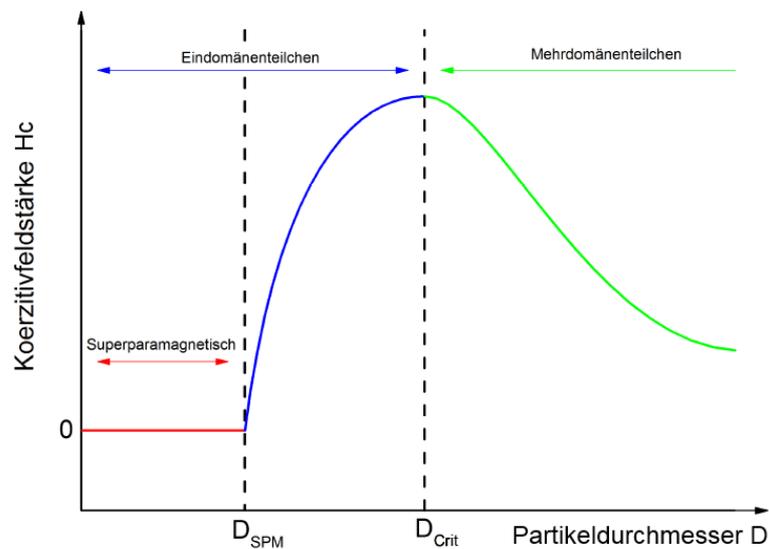


Abbildung 2.4: Koerzitivfeldstärke H_C in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser D . Editiert aus [27].

Ausgehend vom Mehrdomänenteilchen steigt die Koerzitivfeldstärke H_C mit D^{-1} an [24], bis sie ein Maximum bei D_{crit} erreicht, ab dem ein Eindomänenmagnet vorliegt. H_C ist hier maximal, da eine Ummagnetisierung nur noch durch eine Rotation des Magnetisierungsvektors geschehen kann, was mehr Energie benötigt als die Verschiebung von Domänenwänden. Bei noch kleinerem Durchmesser sinkt die Koerzitivfeldstärke, bis sie bei einem bestimmten Durchmesser D_{SPM} einen Wert von Null erreicht. H_C nimmt hier mit kleiner werdendem Teilchen ab, da die Energie, die zur Rotation des Magnetisierungsvektors benötigt wird, proportional zu $KV/k_B T$ ist, wobei V das Volumen, K die Anisotropiekonstante, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur ist. Sobald jedoch $k_B T \geq KV$ ist, reicht die thermische Energie aus, um den Magnetisierungsvektor zu rotieren, es ist also kein Koerzitivfeld H_C mehr messbar. Ab diesem Durchmesser verhält sich das Teilchen superparamagnetisch.

2.1.3 Superparamagnetismus

Ein Superparamagnet ist ein ferromagnetisches, eindomäniges Teilchen, dessen Durchmesser klein genug ist, dass paramagnetisches Verhalten bereits deutlich unterhalb der Curie-Temperatur, bei der die magnetische Ordnung verschwindet, auftritt. Für zufällig orientierte Nanopartikel lässt sich die Magnetisierungskurve in einem externen Magnetfeld H durch die so genannte Langevin-Funktion darstellen (siehe auch Abbildung 2.6) [3]:

$$M(H) = n\mu L\left(\frac{\mu_0 H \mu}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

Hierbei ist n die Teilchenzahldichte der Nanopartikel in der Probe, μ_0 die magnetische Feldkonstante, μ das magnetische Moment eines Nanopartikels und $L(x)$, die Langevin-Funktion:

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

Für kleine Felder beträgt die anfängliche Steigung χ_i [3]:

$$\chi_i = \frac{n\mu_0\mu^2}{3k_B T} \quad (2.5)$$

Im Vergleich zu normalen Paramagneten ist hier also die magnetische Suszeptibilität deutlich größer, da sie quadratisch vom magnetischen Moment eines einzelnen Nanopartikels und nur linear von der Teilchenzahldichte abhängt. Trägt man also die Magnetisierung M eines Superparamagneten gegen H/T auf, so ist zu erwarten, dass sich für verschiedene Temperaturen deckungsgleiche Kurven ergeben [8].

Das superparamagnetische Verhalten kann anhand eines vereinfachten Modells erklärt werden. Man stelle sich einen Eindomänenmagneten als ellipsoides Teilchen mit uniaxialer Anisotropie vor (siehe Abbildung 2.5). Es gibt zwar mehrere Beiträge zur Anisotropie (Oberflächenanisotropie, Formanisotropie, Anisotropien durch Belastung), jedoch kann davon ausgegangen werden, dass einer dieser Beiträge in

erster Ordnung überwiegt und man von einer effektiven Anisotropie K_{eff} sprechen kann.

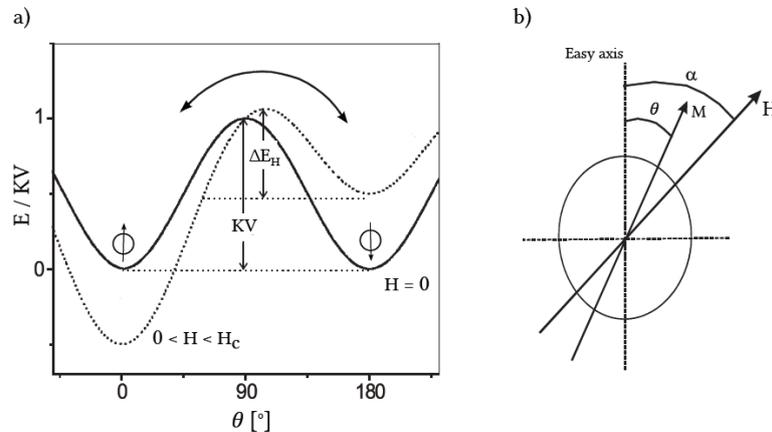


Abbildung 2.5: a): Schematische Darstellung der Energie eines Eindomänenmagneten mit uniaxialer Anisotropie in Abhängigkeit des Winkels θ zwischen der *easy axis* und dem Magnetisierungsvektor des Teilchens ohne (durchgezogene Linie) und mit eingeschaltetem externen Magnetfeld (gestrichelte Linie), b): Definition der verwendeten Winkel anhand einer Skizze eines ellipsoiden Teilchens mit uniaxialer Anisotropie, welche die leichte Magnetisierungsrichtung definiert. Aus [19] editiert.

Ohne äußeres Magnetfeld ist die spontane Magnetisierung des Teilchens parallel oder antiparallel entlang der Anisotropieachse (*easy axis*) ausgerichtet, denn die Anisotropieenergie hat ihre Minima bei $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 180^\circ$. Die Minima werden von einer Potentialbarriere der Größe $\Delta E = KV$ getrennt, welche ohne externes Magnetfeld überwunden werden kann, wenn die thermische Energie $k_B T$ größer ist als diese Barriere. Wird also bei konstanter Temperatur der Partikeldurchmesser reduziert, so kommen wir in den Bereich von D_{SPM} , wo die thermische Energie groß genug ist, um die spontane Magnetisierungsrichtung zu ändern. Ist dies der Fall, so ist die Magnetisierungsrichtung nicht mehr stabil, sondern fluktuiert zwischen den Energieminima. Damit verbunden ist die charakteristische *Néel-Relaxationszeit* τ_N [8]:

$$\tau_N = \tau_0 e^{(KV/k_B T)} \quad (2.6)$$

τ_0 ist hierbei eine Konstante, die von verschiedenen Eigenschaften des jeweiligen

Materials abhängt und zwischen 10^{-12} s und 10^{-9} s liegt [8]. Die Frequenz, mit der sich die Richtung der spontanen Magnetisierung aufgrund der thermischen Energie ändert, ist somit durch $f = 1/\tau_N$ bestimmt.

Wird ein externes Magnetfeld angelegt, so wird das Energieminimum mit Komponente in Richtung des externen Magnetfeldes tiefer, das andere wird flacher. Erreicht das externe Feld einen gewissen Wert $\mu_0 H_K = KV$ (H_K wird *kritisches Feld* genannt), so dass die Energiebarriere $\Delta E = KV$ komplett verschwindet, kann eine Ummagnetisierung auch ohne thermische Aktivierung geschehen. So entstehende Hysteresekurven werden gut durch das *Stoner-Wolfarth-Modell* beschrieben (siehe dazu auch Abschnitt 2.2.1) [3]. Ist das externe Feld nicht parallel zur Anisotropieachse, so verschieben sich zusätzlich die Minima zugunsten der externen Feldrichtung.

Das magnetische Verhalten der durch dieses Modell beschriebenen eindomänigen Teilchen hängt neben der Größe der Partikel, deren Anisotropie sowie der Temperatur auch von der Zeitskala der durchgeführten Messung ab. Beispielsweise liegt die Zeitskala bei einer Magnetisierungsmessung mit Hilfe eines *Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)*, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wird, bei $\tau_m \approx 100$ s. Bei anderen Messungen kann diese Zeitskala deutlich kleiner ausfallen, wie beispielsweise bei der Mößbauerspektroskopie, bei der die Messzeit in der Größenordnung von $\tau_m = 10^{-8}$ s liegt [19], [8]. Ist nun die Messzeit des Experiments deutlich größer als die Relaxationszeit des Nanopartikels ($\tau_m \gg \tau_N$), so misst man keine spontane Magnetisierung, da sich durch die thermischen Fluktuationen des Magnetisierungsvektors im Mittel eine spontane Magnetisierung von $M = 0$ ergibt. Das Teilchen verhält sich demnach superparamagnetisch. Ist die Messzeit kleiner oder gleich der Relaxationszeit ($\tau_m \leq \tau_N$), so ist diese zu kurz, als dass es zu einer Magnetisierungsänderung aufgrund thermischer Fluktuationen kommen kann. Man misst eine spontane Magnetisierung $M > 0$, das Teilchen wird in diesem Fall als *geblockter Superparamagnet* bezeichnet. Geblockte Superparamagneten zeigen eine Hysteresekurve mit einem remanenten magnetischem Moment, da ohne thermische Fluktuationen die Ummagnetisierung nur durch ein genügend starkes Feld geschehen kann (siehe Abbildung 2.6)

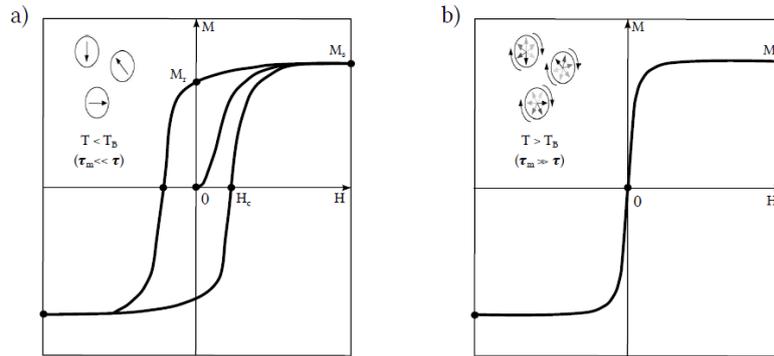


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung typischer Hysteresekurven von a) geblockten Superparamagneten bzw. b) thermisch aktivierten Superparamagneten, die durch die Langevin-Funktion beschrieben werden. Aus [17].

Nach Gleichung (2.6) ist es nun also möglich, für jede Zeitskala und jeden Partikeldurchmesser eine Temperatur zu bestimmen, ab der sich ein Teilchen wie ein geblockter Superparamagnet verhält (dies ist der Fall, wenn $\tau_m = \tau_N$). Diese Temperatur wird *Blockingtemperatur* T_B genannt. Unterhalb dieser Temperatur ist das Teilchen demnach geblockt, oberhalb dieser Temperatur ist es superparamagnetisch.

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad (2.7)$$

Bei einer SQUID-Messung mit $\tau_m \approx 100$ s und $\tau_0 \approx 10^{-9}$ s ergibt sich für T_B also:

$$T_B \approx \frac{KV}{25k_B} \quad (2.8)$$

Geht man von annähernd sphärischen Partikeln aus, so lässt sich ebenso für eine feste Temperatur und eine feste Messzeitskala der Partikeldurchmesser bestimmen, unterhalb dessen sich das Teilchen superparamagnetisch verhält, bzw. oberhalb dessen das Teilchen im geblockten Zustand ist.

$$D_{SPM} = \sqrt[3]{\frac{6k_B T \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)}{\pi K}} \quad (2.9)$$

und speziell für die SQUID-Messung:

$$D_{SPM} \approx \sqrt[3]{\frac{48k_B T}{K}} \quad (2.10)$$

In kalorimetrischen Messungen der magnetischen Hyperthermie werden die Proben in flüssigem Lösungsmittel dispergiert. Dies führt dazu, dass die Fluktuation des magnetischen Moments eines Teilchens auch durch Rotation des Teilchens - die so genannte *Brown-Relaxation* - an sich geschehen kann. Die hierfür relevante Größe ist die *Brown-Relaxationszeit* [3]:

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (2.11)$$

Dabei ist η die Viskosität des Lösungsmittels und V_H das hydrodynamische Volumen des Teilchens. So entsteht eine effektive Relaxationszeit τ des magnetischen Moments eines in Flüssigkeit dispergierten Teilchens [3]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} \quad (2.12)$$

Je nach Partikeldurchmesser dominiert eine der beiden Relaxationszeiten (siehe Abbildung 2.7).

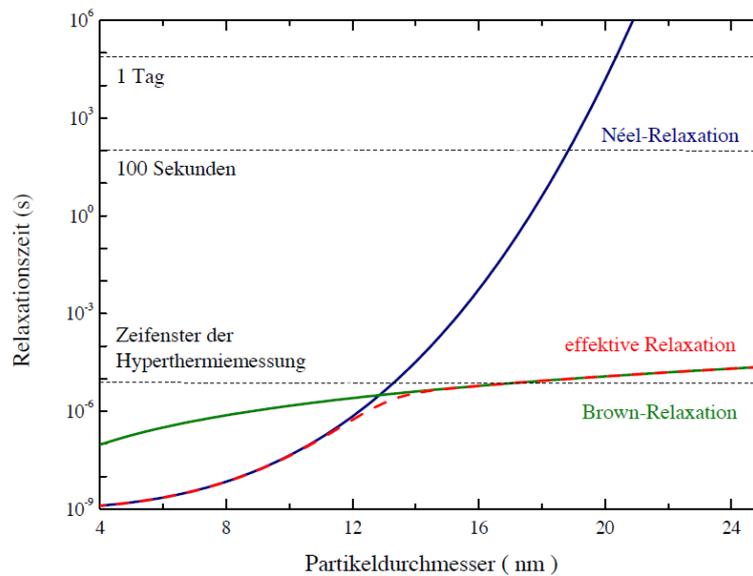


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der effektiven Relaxationszeit τ vom Partikeldurchmesser D . Deutlich zu erkennen ist die Dominanz jeweils einer der beiden Beiträge bei verschiedenen Partikelgrößen. Als Referenz ist die in der kalorimetrischen Messung verwendete inverse Frequenz $1/f$ als gepunktete Linie eingetragen. Aus [17].

2.2 Magnetische Hyperthermie

Viele magnetische Nanopartikel erzeugen unter den richtigen Bedingungen in einem hochfrequenten magnetischen Wechselfeld aufgrund von Ummagnetisierungsprozessen Wärme. Das Ausnutzen dieses Aufheizens findet Anwendung in der Technik (Klebstoffaushärtung), der Chemie (thermosensitive Polymere), und in der Biomedizin (Drug-Delivery-Technologien) [10], [28]. Besonders interessant ist die biomedizinische Anwendung der magnetischen Hyperthermie zur Behandlung von Krebsgeschwüren. Bereits 1866 entdeckte der deutsche Chirurg C.J. Busch, dass Tumorzellen unter Wärmeeinwirkung ihr Wachstum verlangsamen oder sogar gänzlich stoppen. Weitere Forschung lieferte die Erkenntnis, dass bereits ab einer Temperatur von 42°C eine merkliche Schädigung bei Tumorzellen erkennbar ist, während gesunde Zellen aufgrund ihrer Reparaturfähigkeit hitzebeständiger sind [7], [40]. Es gibt bereits einige Therapiemethoden, die sich dies zunutze machen

[20]. So existieren Ganzkörperhyperthermieverfahren, bei denen die Körpertemperatur des Patienten - beispielsweise mit einem *Aquaterm Radiant Heat Device* [33] - kontrolliert auf $41,8^{\circ}\text{C}$ erhöht wird [32]. Ein dieser Therapiemethode ist, dass dabei der gesamte Körper unnötig aufgeheizt wird, was sich sehr negativ auf die Patienten auswirkt. Andererseits gibt es auch lokale Hyperthermiebehandlungsmethoden mit beispielsweise Mikrowellen- oder Ultraschallapplikatoren [22]. Hier liegt jedoch die Schwierigkeit darin, eine homogene Erhitzung des Tumors auch in tieferliegenden Regionen des Körpers zu schaffen und zu verhindern, dass Teile des Tumors unzureichend erhitzt werden, ohne dabei umliegendes Gewebe zu überhitzen und zu schädigen [14]. Bei der lokalen Behandlung ist die genaue Temperaturkontrolle innerhalb sowie außerhalb des Tumors eine große Herausforderung [41]. Des Weiteren müssen thermometrische Sensoren durch invasive Eingriffe in Position gebracht werden, was ein weiteres Risiko für den Patienten darstellt [42]. Eine mögliche Lösung dieser Probleme stellt die magnetische Hyperthermie dar. Dabei wird eine Dispersion aus magnetischen Nanopartikeln durch einen minimal invasiven Eingriff in die Tumorregion injiziert. Die Nanopartikel können sich aufgrund ihres kleinen Durchmessers (einige nm) gleichmäßig zwischen oder in den Tumorzellen (einige μm Durchmesser) verteilen. Wird nun ein externes magnetisches Wechselfeld angelegt, so erfolgt eine Wärmedissipation der Nanopartikel, welches aufgrund der gleichmäßigen Verteilung der Partikel eine sehr lokalisierte und homogene Erhitzung des umliegenden Gewebes zur Folge hat. Benachbartes Gewebe wird dabei kaum beeinflusst, da es nicht von Nanopartikeln umgeben ist. Unter Verwendung spezieller Nanopartikel mit entsprechender Curie-Temperatur ist außerdem eine sehr präzise Temperaturregulierung möglich [31]. Das Auftreten des Superparamagnetismus ab einer bestimmten Größe der Nanopartikel verhindert ein Verklumpen der Teilchen, denn superparamagnetische Teilchen haben keine remanente Magnetisierung. Des Weiteren können die Partikel beispielsweise mit Kohlenstoffhüllen ummantelt werden, um die Wechselwirkung der Teilchen untereinander zu minimieren, oder mit Antikörpern bestückt werden, die gezielt an die Tumorzellen angepasst sind, um eine noch effizientere Behandlung zu gewährleisten. Eine Herausforderung stellt das Sicherstellen der Biokompatibilität der Partikel dar, da diese nach der Therapie - möglichst ohne toxisch zu wirken - vom Körper ausgeschieden werden sollten [20].

Die Forschung auf dem Gebiet der magnetischen Hyperthermie begann 1957, als Gilchrist et al. eine Behandlung von Metastasen in Lymphknoten bei Hunden mittels einer Dispersion magnetischer Nanopartikel in einem flüssigen Medium, welche in das Tumorgewebe injiziert wird und anschließend in einem magnetischen Wechselfeld erhitzt wird, vorschlug [29]. Der Erfolg dieser Therapiemethode war zunächst eher gering, so berichtete Luderer et al. im Jahre 1983 für eine Behandlung des Adenokarzinoms bei Mäusen von einer Überlebenschance von 12% 100 Tage nach der Behandlung [41]. 1997 gelang es Jordan et al., Brustdrüsenkrebsgewebe bei Mäusen mit einer 44%-igen Überlebenschance 60 Tage nach der Behandlung zu behandeln. Dabei nutzte er Dextran-ummantelte Magnetitpartikel mit 3 nm Durchmesser, welche er in einem Zeitraum von 30 Minuten konstant auf $47 \pm 1^\circ\text{C}$ erwärmte. Dazu verwendete er ein magnetisches Wechselfeld mit einer Amplitude von 12.5 kA m^{-1} und einer Frequenz von 520 kHz [16]. In der kommerziellen Umsetzung dieses Verfahrens werden ca. 12 nm große Magnetitpartikel verwendet, die in wässriger Lösung der Konzentration von 112 mg Magnetit pro Milliliter Wasser vorliegen. Die Partikel werden von Aminosilan umhüllt, was eine stabile Verteilung der Partikel im Tumorgewebe gewährleistet. Das magnetische Wechselfeld besitzt eine Frequenz von 100 kHz und hat eine variable Amplitude zwischen 2 kA m^{-1} und 15 kA m^{-1} [25].

Die magnetische Hyperthermie eignet sich besonders in Verbindung mit konventionellen Krebstherapien wie der Chemotherapie und der Strahlentherapie. Eine Kombination aus allen drei Therapien zeigte eine signifikant verbesserte Überlebenschance im Vergleich zu gängigen Behandlungsmethoden [15].

2.2.1 Energiedissipationsprozesse

Befinden sich magnetische Materialien in magnetischen Wechselfeldern, kommt es aufgrund verschiedener physikalischer Mechanismen zu einer Abgabe von Wärme. Die in dieser Arbeit relevanten Mechanismen sind einerseits die Abgabe von Wärme durch Hystereseverluste bei Ferromagneten, welche auch bei quasistatischen Magnetfeldänderungen eine Hysterese aufzeigen, andererseits die Abgabe von Wärme von superparamagnetischen Teilchen durch Relaxationsprozesse, die eine Hystere-

se aufzeigen, sobald die Frequenz des Wechselfeldes in den Bereich $1/f \approx \tau$ kommt [10]. Wirbelstromverluste hingegen sind bei Frequenzen und Partikelgrößen kleiner als 10 GHz und 100 nm vernachlässigbar [30].

Hystereseverluste bei Ferromagneten

Hystereseverluste von Ferromagneten P_{FM} lassen sich über die Fläche der Hystereseschleife und die Frequenz des externen magnetischen Wechselfeldes bestimmen [3]:

$$P_{FM} = \mu_0 f \oint H \, dM \quad (2.13)$$

Für Mehrdomänenteilchen gilt nach der Rayleigh-Gleichung bei kleinen Magnetfeldern ($H < H_C$) für die Magnetisierung M [37]:

$$M = \chi_i H + \eta H^2 \quad (2.14)$$

Dabei ist χ_i die anfängliche magnetische Suszeptibilität und η die sogenannte Rayleigh-Konstante. Die dissipierte Wärmeleistung ist hier also:

$$P_{FM} \propto f H^b; \quad b \in \{2, 3\} \quad (2.15)$$

Für den Spezialfall von geblockten Superparamagneten kann eine Magnetisierungsänderung jedoch nur durch vollständiges Umklappen des Magnetisierungsvektors geschehen. Eine gute Beschreibung dieses Falles ist durch das Stoner-Wolfarth-Modell gegeben, welches für $T = 0$ K gültig ist. Vernachlässigt man die thermische Energie, muss dazu also das externe Magnetfeld einen kritischen Wert $H_K \propto H_C$ erreichen, bei der die durch $\Delta E = KV$ gegebene Energiebarriere durch das Feld aufgehoben wird. Zeigt das externe Feld entlang der Anisotropieachse des Teilchens, ist $H_C = H_K$; die so entstehende Fläche A der Magnetisierungskurve kann berechnet werden durch [3]:

$$A = 4\mu_0 H_C M_S = 8K_{eff} \quad (2.16)$$

Hier beschreibt K_{eff} die effektive Anisotropie des Teilchens. Im Falle mehrerer Teilchen mit zufälliger Ausrichtung der Anisotropieachse mitteln sich die Beiträge und man erhält $0,48 \cdot H_K = H_C$. Die Fläche der Hysteresekurve kann dann abgeschätzt werden durch [3]:

$$A \approx 2\mu_0 H_C M_S = 1.98K_{eff} \quad (2.17)$$

Daraus ließe sich eine Obergrenze der dissipierten Energie für geblockte Eindomänenmagnete bestimmen. Unter Berücksichtigung der thermischen Energie kann das Umklappen schon bei kleineren Feldern durch thermische Aktivierung geschehen, die dissipierte Energie ist hierbei geringer. Eine effiziente Wärmeabgabe erfordert hier also relativ starke Felder, die in der Regel für medizinische Anwendungen nicht in Frage kommen. Die Abhängigkeit der dissipierten Leistung vom externen Magnetfeld ist hierbei sehr kompliziert, Ergebnisse anderer Experimentatoren und numerische Berechnungen lassen jedoch für schwächere Magnetfelder auf eine Abhängigkeit gemäß

$$P_{FM} \propto fH^b \quad (2.18)$$

schließen [3], [9]. Der Parameter b kann hier in Abhängigkeit von der Größe des Nanopartikels Werte deutlich über 3 annehmen. Die hohe Potenz sorgt dafür, dass bei eher schwachen Feldern sehr wenig Wärme produziert wird.

Verlustleistung von Superparamagneten

Superparamagnete besitzen per Definition im Fall quasistatischer Magnetfeldänderungen keine Hystereseverluste, wie sie bei Ferromagneten auftauchen, da aufgrund von Relaxationsprozessen der Magnetisierungsvektor des Teilchens in Zeitabständen von τ fluktuiert. Kommt man jedoch mit der Frequenz des magnetischen Wechselfeldes in den Bereich $f \approx 1/\tau$, so kann die Magnetisierung nicht mehr phasengleich dem externen Magnetfeld folgen. Dies führt zur Dissipation thermi-

scher Energie. Es entsteht eine Hysteresekurve (man spricht von einem *offenen Superparamagneten*), deren Fläche proportional zur abgegebenen Wärmeleistung ist [34]:

$$P_{SPM} = \mu_0 f \oint H \, dM \quad (2.19)$$

Nach Rosensweig lässt sich die Energiedissipation über die Einführung der komplexen Suszeptibilität $\chi = \chi' - i\chi''$ beschreiben [34]. Das externe Magnetfeld hat die Form [34]:

$$H(t) = H_0 \cos \omega t = \Re(H_0 e^{i\omega t}) \quad (2.20)$$

Die resultierende Magnetisierung ist dann:

$$M(t) = \Re(\chi H_0 e^{i\omega t}) = H_0(\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t) \quad (2.21)$$

Es wird erkennbar, dass χ' die zum externen Magnetfeld phasengleiche Komponente und χ'' die zum externen Magnetfeld gegenphasige Komponente ist. Setzt man Gleichungen (2.20) und (2.21) in Gleichung (2.19) ein, so ergibt sich:

$$P_{SPM} = 2f\mu_0 H_0^2 \chi'' \int_0^{2\pi/\omega} \sin^2 \omega t \, dt \quad (2.22)$$

Nach dem Debye-Modell lässt sich die komplexe Suszeptibilität χ folgendermaßen in Zusammenhang mit der materialspezifischen Gleichgewichts-Suszeptibilität χ_0 bringen [34], [3]:

$$\chi' = \frac{\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2} \quad ; \quad \chi'' = \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \chi_0 \quad ; \quad \chi_0 = \frac{\mu_0 M_S^2 V}{3k_B T} \quad (2.23)$$

Dabei wurde angenommen, dass die Gleichgewichts-Suszeptibilität χ_0 konstant ist, streng genommen hängt sie jedoch vom externen Magnetfeld H ab und folgt der Langevin-Kurve [3]. Für unsere Überlegungen genügt es jedoch, χ_0 mit der

anfänglichen Suszeptibilität χ_i für zufällig orientierte Nanopartikel gleichzusetzen. Somit ergibt sich aus (2.22) und (2.23) [3]:

$$P_{SPM} = \mu_0 \pi f \chi_0 H_0^2 \frac{2\pi f \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2} \quad (2.24)$$

Die Fläche der Hysteresekurve und somit die abgegebene Wärmeenergie pro Periode P_{SPM}/f steigt für kleine Frequenzen ($2\pi f \ll 1/\tau$) linear an und erreicht bei $2\pi f = 1/\tau$ ein Maximum. Für Frequenzen deutlich höher als das Inverse der Relaxationszeit ($2\pi f \gg 1/\tau$) geht die dissipierte Energie pro Periode gegen Null.

Die Wärmeleistung P_{SPM} steigt also für kleine Frequenzen zunächst quadratisch an. Für große Frequenzen wird die dissipierte Wärmeleistung frequenzunabhängig und man erhält:

$$P_{SPM, f \gg \tau^{-1}} = \frac{1}{2} \mu_0 \chi_0 H_0^2 \tau^{-1} \quad (2.25)$$

Die effizienteste Energiedissipation ist bei $2\pi f = 1/\tau$ gegeben, die dissipierte Wärmeleistung ist hier:

$$P_{SPM} = \frac{1}{2} f \mu_0 \pi \chi_0 H_0^2 \quad (2.26)$$

Bei einer Wärmeentwicklung durch Relaxationsprozesse, wie sie bei Superparamagneten auftreten, ist demnach eine quadratische Abhängigkeit zur Amplitude des externen Magnetfeldes zu erwarten.

Da die Relaxationszeit von den Eigenschaften der Partikel wie Volumen und Anisotropie abhängt, ist es für eine optimale Energiedissipation nötig, Versuchsparmeter wie die Frequenz und Amplitude des externen Magnetfeldes sorgfältig an die Partikeleigenschaften anzupassen. Dies kann einerseits durch Variation der Frequenz bzw. Amplitude des Magnetfeldes geschehen, was jedoch nicht in jedem Versuchsaufbau realisierbar ist, andererseits ist eine Anpassung der Partikel an

vorgegebene magnetische Wechselfelder möglich. Dies erfordert möglichst präzise Syntheseverfahren, bei denen monodisperse Nanopartikel mit gewünschten Partikeleigenschaften erzeugt werden. Solche Verfahren stellen eine große Herausforderung dar und sind aktueller Gegenstand der Forschung im Bereich der Hyperthermie.

Technische Aspekte und Beschränkungen der Hyperthermie

In der Hyperthermie wird in *in vitro*-Experimenten die Temperaturänderung einer Lösung aus Nanopartikeln in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Um daraus die dissipierte Wärmeleistung quantifizieren zu können, wird eine auf die Masse der magnetischen Nanopartikel normierte Leistung - die so genannte *Specific Absorption Rate (SAR)* - in den Einheiten [W/g] definiert [11]:

$$SAR = C m^* \frac{dT}{dt}_{t \rightarrow 0} \quad (2.27)$$

Hierbei ist C die Wärmekapazität der Lösung aus Nanopartikeln, m^* bezeichnet die effektive Masse der Partikel in der Probe. Sie ist definiert als Quotient aus der Gesamtmasse der Lösung m_{LSG} und der Masse der magnetischen Nanopartikel m_{MNP} ($m^* = m_{LSG}/m_{MNP}$). Die Größe $\frac{dT}{dt}_{t \rightarrow 0}$ bezeichnet die Temperaturänderung der Probe aus dem thermischen Gleichgewicht, welches im Idealfall bei $t = 0$ vorherrschen sollte.

Während statische Magnetfelder auf den menschlichen Körper kaum negativen Einfluss nehmen, verursachen magnetische Wechselfelder mit zu hohen Frequenzen und Amplituden Symptome, die von Unwohlsein bis hin zu Verbrennungen des Gewebes reichen können. Obgleich die elektrische Leitfähigkeit des menschlichen Gewebes relativ schlecht ist, kommt es aufgrund der großen Oberfläche zu signifikanten Wirbelströmen. Für Körperregionen von beispielsweise 30 cm Durchmesser fanden Untersuchungen von I. A. Brezovich (1988) eine kritische Obergrenze für Amplitude und Frequenz des magnetischen Wechselfeldes [41]:

$$(H \cdot f)_{krit} = 4,85 \cdot 10^8 \text{ A m}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (2.28)$$

Dieser Wert muss jedoch stets in Relation gestellt werden mit der Schwere der Erkrankung, der Behandlungsfläche sowie der Behandlungsdauer des Patienten und kann daher im Einzelfall durchaus aufgeweicht werden [41].

3. Messmethoden

Die vorliegenden magnetischen Nanopartikel (MNP) wurden von Rasha Ghunaim am *Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden* im Rahmen ihrer Doktorarbeit synthetisiert. Es handelt sich hierbei um Kohlenstoffnanoröhren (CNT) des Typs *PR-24-XT-HHT* von *Pyrograf Products Inc.* [12], welche mit verschiedenen metallischen Legierungen gefüllt wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden einerseits mit Eisen-Nickel gefüllte CNTs und andererseits mit Nickel-Chrom gefüllte CNTs mit verschiedenen Masseverhältnissen der einzelnen jeweiligen Metalle untersucht. Dazu wurden zwei verschiedene Messmethoden angewendet.

3.1 Magnetische Messmethoden

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wurden im Rahmen dieser Arbeit am *Kirchhoff-Institut für Physik* in Heidelberg an einem *Quantum Design MPMS-XL SQUID* magnetische Messungen durchgeführt, um die jeweilige Sättigungsmagnetisierung und Koerzitivfeldstärke bei Raumtemperatur (300 K) zu ermitteln. Zusätzlich wurden Hysteresekurven bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und sogenannte „Zero-Field-Cooled“- (ZFC) und „Field-Cooled“- Messungen (FC) durchgeführt. Bei einer ZFC-Messung wird die Probe zunächst ohne externes Magnetfeld von Raumtemperatur ausgehend auf 2 K abgekühlt. Daraufhin wird ein schwaches externes Magnetfeld (100 Oe bis 1000 Oe) angelegt und die Temperatur schrittweise bis auf Raumtemperatur erhöht. Währenddessen wird die Magnetisierung der Probe gemessen. Anschließend folgt die FC-Messung, bei

der die Probe von Raumtemperatur aus mit eingeschaltetem externen Magnetfeld schrittweise bis auf 2 K abgekühlt wird, wobei wieder die Magnetisierung der Probe für jede Temperatur gemessen wird. Aus den so entstehenden Kurven lassen sich Aussagen zur *Blockingtemperatur* T_B machen, worauf im Kapitel 4 eingegangen wird.

3.1.1 Probenpräparation

Für die Messungen im *SQUID-Magnetometer* wurden jeweils ca. 5 mg Probenmaterial in eine nicht-magnetische Kapsel gefüllt und fixiert. Diese Kapsel wurde dann mitsamt einem ca. 0.7 cm breiten Papierstreifen in ein Plastikröhrchen eingeführt, so dass sich die Probe mittig im Röhrchen befindet (siehe Abbildung 3.1). Die Massen der präparierten Proben sind Tabelle 3.1 zu entnehmen.

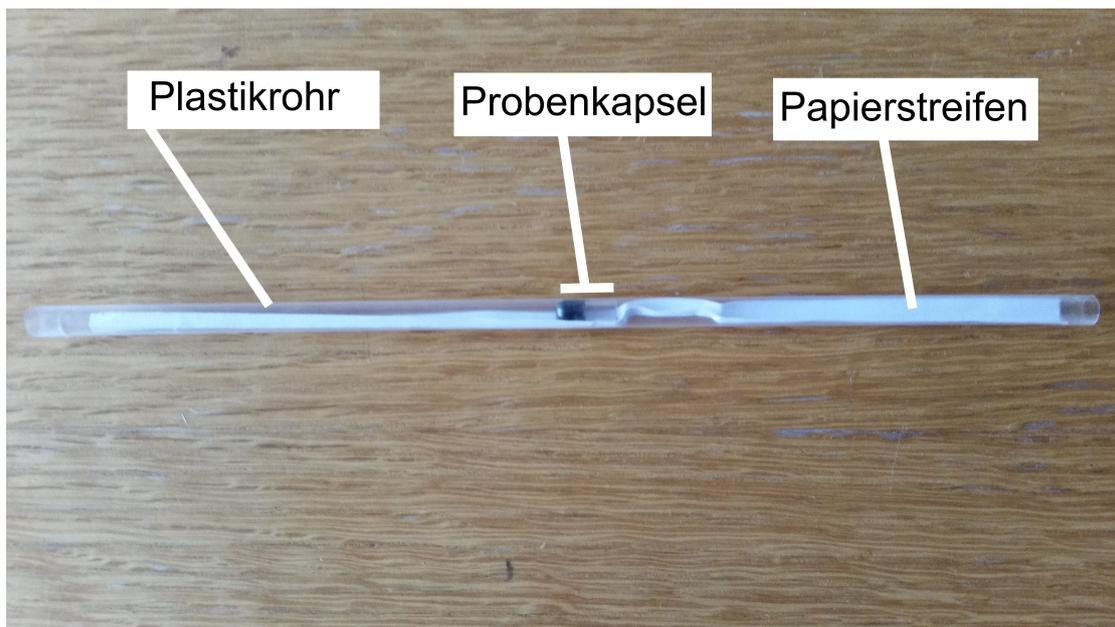


Abbildung 3.1: Beispiel einer für die SQUID-Messung präparierten Probe.

Probenname	Masse m_{MNP} [mg]
RG-FeNi@CNT (4)-melt-H	$5,45 \pm 0,10$
RG-FeNi@CNT(8)-sol-H	$5,18 \pm 0,10$
RG-FeNi@CNT(16)-sol-H	$5,78 \pm 0,10$
RG-NiCr@CNT(5)-sol-H	$5,8 \pm 0,10$
RG-NiCr@CNT(9)-sol-H	$5,34 \pm 0,10$

Tabelle 3.1: Daten der Probenpräparation für die SQUID-Messungen.

3.2 Kalorimetrische Messmethoden

Zur Untersuchung des Heizverhaltens der MNP in einem externen magnetischen Wechselfeld wurde eine kalorimetrische Messung durchgeführt. Im Folgenden soll der Versuchsaufbau dieser Messung sowie die Art und Weise der Probenpräparation beschrieben werden. Anschließend wird die Kalibration des Messgerätes sowie die Datennahme und Analyse der Daten erläutert.

3.2.1 Versuchsaufbau

Hauptbestandteil des Versuchsaufbaus ist eine Kupferspule mit fünf Windungen, welche an einen *Trumpf/Hüttinger TIG 10/300*-Wechselstromgenerator angeschlossen ist. Innerhalb der Spule kann so ein annähernd homogenes magnetisches Wechselfeld mit einer festen Frequenz von 120 kHz und einer zwischen 30 kA m^{-1} und 100 kA m^{-1} ($\approx 0\text{--}0.1 \text{ T}$) frei wählbaren Amplitude erzeugt werden. Die Amplitude des Magnetfeldes ist dabei abhängig von der am Stromgenerator eingestellten Spannung. Da bei dieser Messung eine möglichst gute Wärmeisolation bevorzugt wird, wurde die Spule zusätzlich an einen Wasserkühlkreislauf angeschlossen, um das Aufheizen der Spule zu minimieren, und mit einer Teflonschicht überzogen, welche mit Hilfe ihrer schlechten Wärmeleitfähigkeit die unerwünschte Wärmeabgabe der Spule an die Probe reduzieren soll. Die zu untersuchende Probe befindet sich in einem ca. 3 cm hohen Glasfläschchen mit ca. 1 cm Durchmesser und wird

mit einem Teflonfaden an einem Stativ befestigt und zentral in das homogene Feld der Spule gehängt. Der Teflonfaden ist unmagnetisch und nicht elektrisch leitend und erhitzt sich somit nicht im magnetischen Wechselfeld. Um Wärmeaustausch durch Konvektion zu verhindern, befindet sich die Probe in einem gläsernen Dewargefäß, welches kontaktlos in die Spule eingeführt und durch einen Stopfen verschlossen wurde. Somit kann Wärmeaustausch nur noch durch Wärmestrahlung und durch Wärmeleitung über die Kontaktstellen zwischen Glasfläschchen und Dewargefäß geschehen. Die Glasfläschchen sind klein genug, um fast ohne Kontakt in das Dewargefäß eingeführt zu werden, was den Wärmeaustausch über Kontaktstellen minimiert. Um die Spule herum wurde ein Faradayscher Käfig konstruiert, der das magnetische Streufeld minimieren soll, um die Umgebung des Experiments zu schützen. Die Temperaturmessung erfolgt sekundlich mit einem *Luxtron One*-Glasfaserthermometer, welches in das Glasfläschchen eingeführt wurde. Die Spitze des Glasfasersensors des Thermometers besteht aus einer Phosphorschicht, welche während des Messvorgangs durch Lichtimpulse optisch angeregt wird. Ein Lichtsensor detektiert daraufhin die Fluoreszenz der Phosphorschicht und ermittelt über die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer die aktuelle Temperatur [21]. Die Verwendung eines Glasfaserthermometers ist in diesem Versuch vonnöten, da sich gewöhnliche metallische Thermometer wie das Pt-1000-Thermometer im magnetischen Wechselfeld induktiv aufheizen und somit verfälschte Messwerte liefern würden, oder sogar zerstört werden könnten. Die gemessene Temperatur wird anschließend in ein Computerprogramm übertragen, welches eine anschließende Auswertung und Visualisierung der Messdaten am Computer möglich macht.

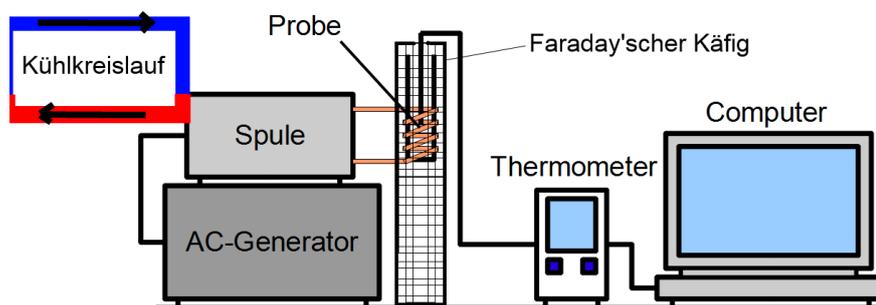


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der kalorimetrischen Messung. Aus [27] editiert.

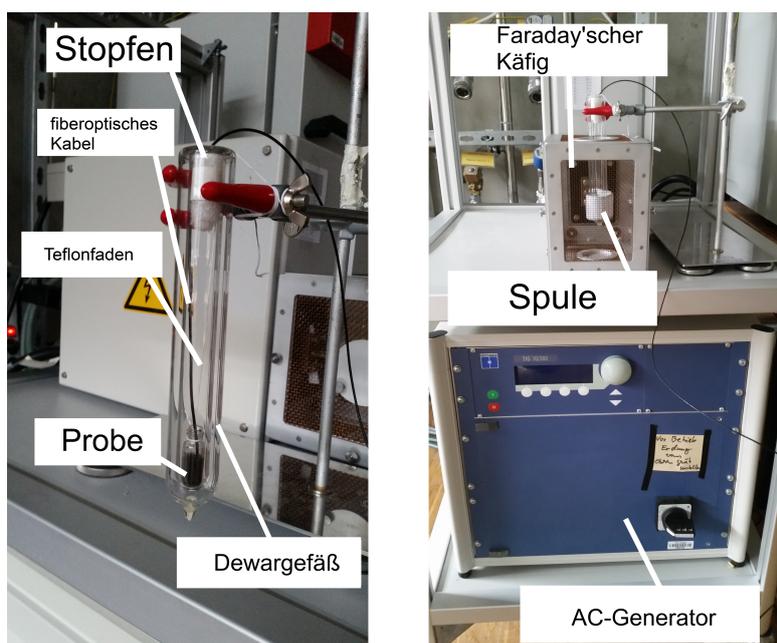


Abbildung 3.3: Bilder des Versuchsaufbaus: links zur Veranschaulichung des Dewargefäß, in das die Probe gehängt wird. Rechts ein Bild des Experimentes; nicht auf dem Bild zu sehen ist das mit dem PC verbundene Thermometer. Zu sehen ist der AC-Generator sowie die wassergekühlte Spule im Faradayschen Käfig, in die das Dewargefäß gehängt wird.

3.2.2 Probenpräparation

Um die Heizeigenschaften der Probe ermitteln zu können, muss die Probe in wässriger Dispersion vorliegen. Die Präparation dieser Lösung wird im Folgenden beschrieben. Da die Kohlenstoffnanoröhren nicht wasserlöslich sind, benötigen wir ein Tensid, um die Dispersion möglich zu machen. Dazu wurde eine Carboxymethylcellulose-Lösung (CMC) angefertigt. CMC ist nicht ferromagnetisch und biokompatibel, weshalb es sich besonders für die Hyperthermie eignet. Die Konzentration dieser Lösung variiert dabei von Probe zu Probe zwischen 5 mg CMC pro Milliliter Wasser und 5 mg CMC pro Milliliter Wasser und hat in etwa die gleiche Wärmekapazität wie Wasser [36]. Anschließend wurde mit Hilfe einer *Mettler Toledo XS205 DualRange*-Waage 5 mg Probenmaterial abgewogen und in das im eigentlichen Experiment verwendete Glasfläschchen gefüllt. Daraufhin wurde 1 ml

der CMC-Lösung zur Probe gegeben. Um nun eine Dispersion zu erzeugen, wurde die Probe mit einem *Hielscher UP400S Longhorn Tip Sonicator*-Ultraschallfinger behandelt. Die Dauer und Stärke der Behandlung hängt dabei von der Dispergierfähigkeit ab und variiert zwischen drei mal 20 Sekunden bei 40% Amplitude und 0,7 Sekunden Pulslänge mit anschließendem Schütteln der Probe und vier mal 20 Sekunden mit ansonsten gleichen Einstellungen. Die so erstellte Dispersion hält sehr lange an, nach mehreren Tagen bildet sich lediglich ein wenig Niederschlag im Gefäß. Falls die Messung einer Probe also länger als zwei Tage dauerte, wurde nach zwei Tagen erneut dispergiert, um diesen Niederschlag zu beseitigen. Die Daten der präparierten Proben sind Tabelle 3.2 zu entnehmen.

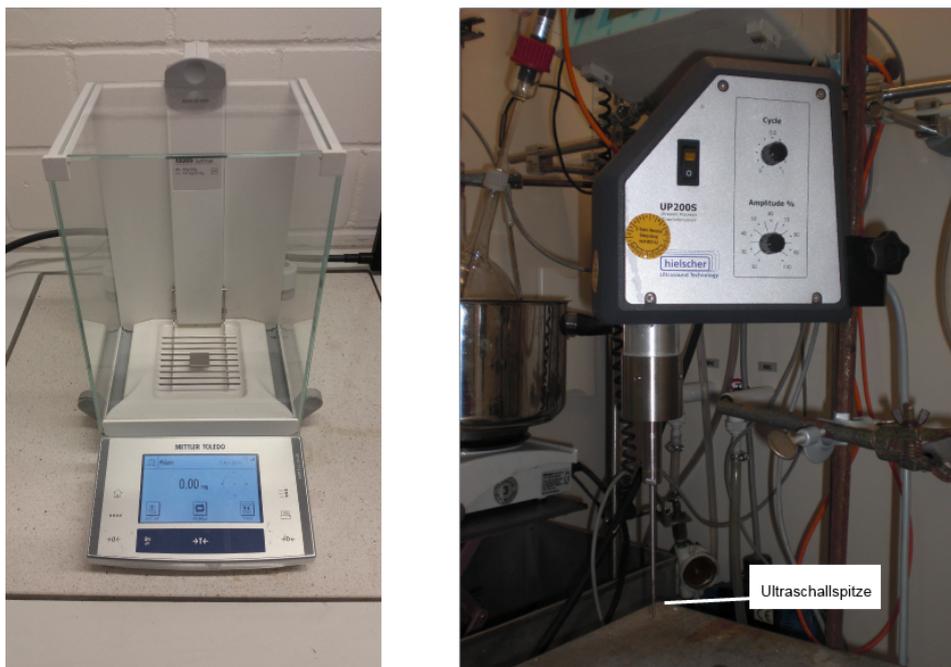


Abbildung 3.4: links: Waage zum Abwiegen der Probenmassen; rechts: Ultraschallfinger zum Dispergieren der Proben.



Abbildung 3.5: links: Probe in undispergiertem Zustand; rechts: Probe nach Dispergieren mit Hilfe des Tip Sonicators.

Probenname	Masse m_{MNP} [mg]	Masse $m_{CMC-Lösung}$ [mg]	CMC-Konzentration [mg/ml]
RG-FeNi@CNT (4)-melt-H	$5,70 \pm 0,57$	1002 ± 100	≈ 10
RG-FeNi@CNT(8)-sol-H	$5,2 \pm 0,52$	1014 ± 101	≈ 10
RG-FeNi@CNT(16)-sol-H	$5,25 \pm 0,53$	1021 ± 102	≈ 10
RG-NiCr@CNT(5)-sol-H	$4,94 \pm 0,49$	1019 ± 102	≈ 5
RG-NiCr@CNT(9)-sol-H	$5,21 \pm 0,52$	1018 ± 102	≈ 5

Tabelle 3.2: Daten der Probenpräparation für die kalorimetrische Messung.

3.2.3 Kalibrierung des Aufbaus und Datennahme

Ziel des Versuches ist es, die Heizleistung des Probenmaterials zu ermitteln. In der Literatur werden dafür verschiedene Herangehensweisen gewählt. Viele Experimentatoren ermitteln die anfängliche Steigung der Temperaturkurve mittels einer entsprechenden Fit-Funktion, um daraus über

$$P = C \frac{dT}{dt}_{t=0} \quad (3.1)$$

auf die Heizleistung der Probe und somit deren SAR zu schließen [17], [39]. Diese Herangehensweise geht jedoch davon aus, dass die Messung im Temperaturgleichgewicht beginnt, was nicht immer sichergestellt werden kann. Etwaige Verlustleistungen werden durch diese Methode nicht berücksichtigt. In dieser Bachelorarbeit

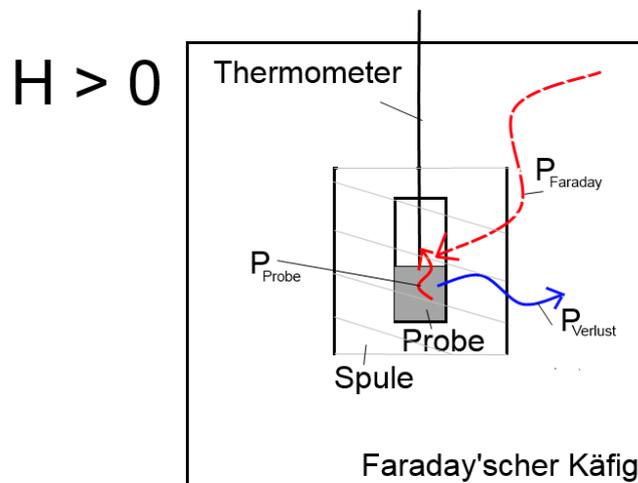


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Leistungsbilanz bei eingeschaltetem externen Wechselfeld H . Die Verlustleistung $P_{Verlust}$ hat ein negatives Vorzeichen. Bei ausgeschaltetem Magnetfeld trägt nur noch sie zur Bilanz bei.

wird daher eine Herangehensweise gewählt, die versucht, alle Verlustleistungen zu berücksichtigen [35]. Des Weiteren wird eine Vergleichsmessung mit Wasser durchgeführt, um das Messgerät zu kalibrieren.

Es ist zunächst hilfreich, sich die Leistungsbilanz des Versuchsaufbaus klarzumachen. Bei eingeschaltetem Magnetfeld ($H \neq 0$) heizt einerseits die Probe (P_{Probe}), andererseits gibt es Leistungsverluste an die Umwelt ($P_{Verlust}$), da der Aufbau trotz möglichst guter Isolation nicht perfekt isoliert ist [35]. Während des Experimentes ist weiterhin aufgefallen, dass sich der Faradaysche Käfig nach 100 s signifikant aufheizt, weshalb eine Heizleistung ($P_{Faraday}$) zur Bilanz hinzugefügt werden muss (siehe Abbildung 3.6). Da der Käfig sich relativ schnell aufheizt und somit früh bei einer Endtemperatur angekommen ist, wird seine Heizleistung durch einen konstanten Wert genähert. Bei abgeschaltetem Magnetfeld ($H = 0$) heizt die Probe nicht mehr und auch der Faradaysche Käfig kühlt schnell ab, weshalb dessen Heizleistung hier auch nicht mehr berücksichtigt werden muss. Lediglich die Verluste an die Umwelt tragen hier zur Leistungsbilanz bei.

$$P_{H \neq 0} = P_{Probe} + P_{Verlust} + P_{Faraday} \quad (3.2)$$

$$P_{H=0} = P_{Verlust} \quad (3.3)$$

Subtrahiert man nun Gleichung (3.3) von Gleichung (3.2), erhält man die Heizleistung der Probe mitsamt der Heizleistung des Faradayschen Käfigs.

$$P_{H \neq 0} - P_{H=0} = P_{Probe} + P_{Faraday} \quad (3.4)$$

Um nun die Heizleistung des Faradayschen Käfigs zu eliminieren und die Heizleistung der Probe P_{Probe} zu erhalten, wurde eine kalorimetrische Messung an 1 ml Wasser durchgeführt. Da Wasser sich im magnetischen Wechselfeld nicht aufheizt, tragen hier bei eingeschaltetem Magnetfeld nur die Heizleistung des Faradayschen Käfigs und die Verlustleistung des Versuchsaufbaus zur Bilanz bei. Bei ausgeschaltetem Magnetfeld trägt wiederum nur die Verlustleistung zur Bilanz bei.

$$P_{H \neq 0, Wasser} = P_{Verlust} + P_{Faraday} \quad (3.5)$$

$$P_{H=0, Wasser} = P_{Verlust} \quad (3.6)$$

Subtrahiert man nun wiederum (3.6) von (3.5), erhält man die Heizleistung des Faradayschen Käfigs.

$$P_{H \neq 0, Wasser} - P_{H=0, Wasser} = P_{Faraday} \quad (3.7)$$

Somit kann man für jedes Magnetfeld H die Heizleistung des Faradayschen Käfigs ermitteln (siehe 3.3) und anschließend von (3.4) abziehen, um die Heizleistung der Probe zu erhalten.

$$P_{Probe} = P_{H \neq 0} - P_{H=0} - P_{Faraday} \quad (3.8)$$

Alternativ kann man auch direkt Gleichung (3.5) von Gleichung (3.2) abziehen,

um die Heizleistung der Probe zu erhalten. Diese Herangehensweise spart zusätzlich Zeit, da nun der Abkühlvorgang nicht mehr vermessen werden muss. Es muss lediglich für jedes Magnetfeld eine Temperaturkurve $T_{Wasser}(t)$ bei eingeschaltetem Magnetfeld mit einer nicht-heizenden Flüssigkeit mit einem zur Probendispersion identischen Volumen und einer gleichen Wärmekapazität (hier: 1 ml Wasser) durchgeführt werden. Daraus kann dann für jede Temperatur die Steigung $\frac{dT}{dt}_{Wasser}(T)$ ermittelt werden, welche über

$$P = C \frac{dT}{dt}$$

auf die Leistung entsprechend Gleichung 3.5 umgerechnet werden kann. Daraufhin kann für die eigentliche Probe eine Temperaturkurve $T_{Probe}(t)$ bei eingeschaltetem Magnetfeld aufgenommen werden, für jede Temperatur die Steigung $\frac{dT}{dt}_{Probe}(T)$ dieser Kurve bestimmt werden, aus der die Leistung entsprechend Gleichung 3.2 ermittelt werden kann. Subtrahiert man von 3.2 nun 3.5, erhält man die Heizleistung P_{Probe} der Probe.

In diesem Versuch wurde die erstere der hier erklärten Alternativen gewählt, es wurde also zunächst für jede Probe bei Magnetfeldern von 30 kA m^{-1} bis 100 kA m^{-1} in 10 kA m^{-1} -Schritten jeweils eine Temperaturkurve $T(t)$ für den Aufheizvorgang sowie den Abkühlvorgang aufgenommen, die Steigung $\frac{dT}{dt}(T)$ der Kurven für beide Vorgänge bestimmt, und diese voneinander subtrahiert, um Gleichung (3.4) zu erhalten. Das gleiche wurde mit einer Kontrollprobe aus 1 ml Wasser getan, der dort erhaltene Wert entspricht der Heizleistung des Faradayschen Käfigs gemäß Gleichung (3.7) (siehe dazu auch Abbildungen 3.7 und 3.8). Dieser Wert wurde vom aus der Probenmessung erhaltenen Wert subtrahiert, um die endgültige Heizleistung der Probe gemäß Gleichung 3.8 zu ermitteln.

Die hier beschriebene Methode, bei der alle Leistungsbeiträge berücksichtigt werden, ist besonders geeignet für Proben mit geringen Heizleistungen, die sich beispielsweise erst nach ca. 30 Minuten um mehrere Grad Celsius aufheizen. Somit können Heizleistungen für sehr geringe Konzentrationen an magnetischem Material gemessen werden, was durchaus für die medizinische Anwendung von Nutzen sein könnte, da dort eine möglichst kleine Dosis bevorzugt wird.

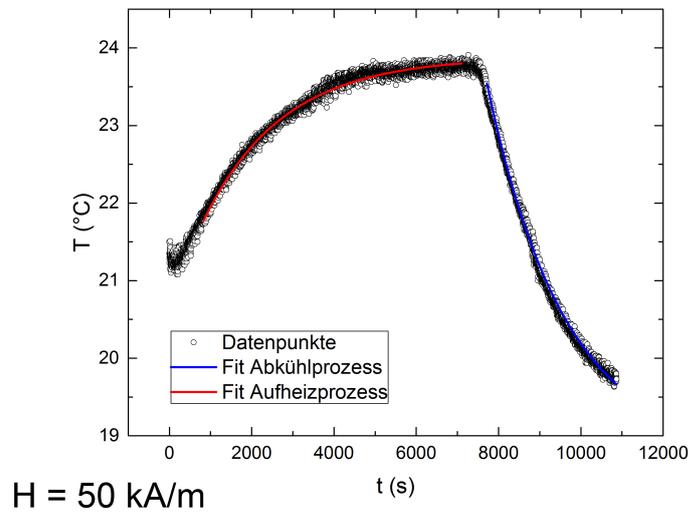


Abbildung 3.7: Beispiel einer Temperaturkurvenaufnahme für die Kalibrationsmessung mit Wasser. Die Daten wurden jeweils mit Exponentialfunktionen angepasst.

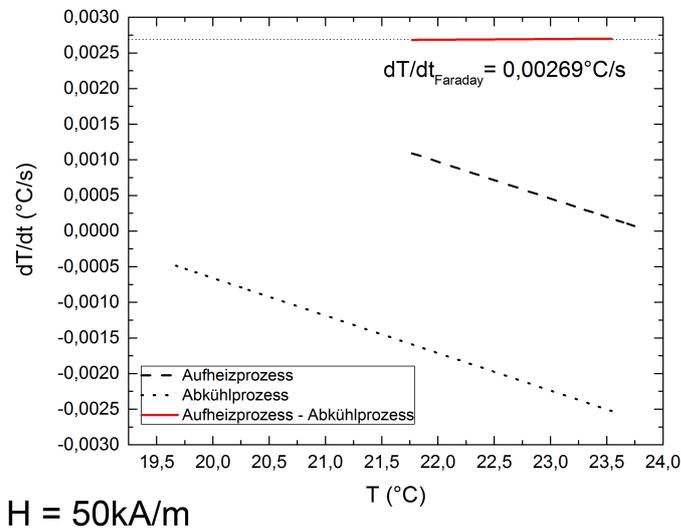


Abbildung 3.8: Bestimmung der Steigung dT/dt bei $H = 50 \text{ kA m}^{-1}$ für die Kalibrationsmessung mit Wasser. Die Steigung des Abkühlvorgangs wurde von der Steigung des Aufheizvorgangs subtrahiert, um $dT/dt_{\text{Faraday}} = P_{\text{Faraday}}/C_{\text{Wasser}}$ zu erhalten. Daraus kann P_{Faraday} bestimmt werden.

Magnetfeld H [kA/m]	$dT/dt_{Faraday}$ [$^{\circ}\text{C/s} \cdot 10^{-3}$]	$P_{Faraday}$ [$\text{W} \cdot 10^{-3}$]
30	$1,25 \pm 0,01$	$5,25 \pm 0,04$
40	$2,32 \pm 0,07$	$9,74 \pm 0,29$
50	$2,69 \pm 0,01$	$11,30 \pm 0,04$
60	$4,08 \pm 0,10$	$17,14 \pm 0,42$
70	$5,85 \pm 0,30$	$23,44 \pm 1,26$
80	$7,52 \pm 0,30$	$31,58 \pm 1,26$
90	$9,72 \pm 0,10$	$40,82 \pm 0,42$
100	$12,35 \pm 0,30$	$51,87 \pm 1,26$

Tabelle 3.3: Heizleistungen $P_{Faraday}$ des Faradayschen Käfigs für die Wärmekapazität von Wasser bei den in dem Experiment verwendeten externen Magnetfeldern H für $t > 100\text{s}$

4. Ergebnisse und Diskussion

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien wurden von Rasha Ghunaim via Solution-Filling-Approach („...-sol-...“) bzw. Melt-Filling-Approach („...-melt-...“) synthetisiert und charakterisiert. Es wurden Ergebnisse der *Rasterelektronenmikroskopie (SEM)* und *Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)* sowie Ergebnisse und Rohdaten zur *thermogravimetrischen Analyse (TGA)* und zur *Röntgenbeugungsdiffraktometrie (XRD)* bereitgestellt. In Tabelle 4.1 ist eine Auflistung der Bezeichnung der untersuchten Proben sowie deren metallische Zusammensetzung einzusehen.

Probenname	Zusammensetzung	Massenverhältnis der Metalle
RG-FeNi@CNT (4)-melt-H	Fe _{0.5} Ni _{0.5} @CNT	Fe:Ni (1:1)
RG-FeNi@CNT(8)-sol-H	Fe _{0.67} Ni _{0.33} @CNT	Fe:Ni (2:1)
RG-FeNi@CNT(16)-sol-H	Fe _{0.83} Ni _{0.17} @CNT	Fe:Ni (5:1)
RG-NiCr@CNT(5)-sol-H	Ni _{0.83} Cr _{0.17} @CNT	Ni:Cr (5:1)
RG-NiCr@CNT(9)-sol-H	Ni _{0.8} Cr _{0.2} @CNT	Ni:Cr (4:1)

Tabelle 4.1: In dieser Arbeit untersuchte Materialien. „@CNT“ bedeutet hierbei, dass die Legierungen im Inneren von Kohlenstoffnanoröhren eingebettet sind.

4.1 Zusammensetzung, Morphologie und Struktur

Aus den bereitgestellten Elektronenmikroskopiebildern ist erkennbar, dass es sich um Nanoröhren handelt, welche mit sphärischen Partikeln verschiedenster Größen gefüllt sind (siehe Abbildungen 4.1 bis 4.6). Analytische SEM-Untersuchungen lie-

ferten die in Tabelle 4.1 angegebenen Metallmassenverhältnisse. Es ist von einer breiten Größenverteilung der Partikel auszugehen. Der Innendurchmesser der PR-24-XT-HHT-Kohlenstoffnanoröhren ist ca. 100 nm [12] - dies ist somit die obere Grenze der Partikeldurchmesser in den Nanoröhren - eine untere Grenze ist jedoch durch die jeweiligen Synthesemethoden nicht gegeben. Eine genauere Analyse der TEM-Aufnahmen könnte Aussagen über die Größenverteilung der Partikel möglich machen, aus zeitlichen Gründen erfolgte diese Analyse jedoch bisher nicht. Auf den Aufnahmen ist zu erkennen, dass die meisten der metallischen Partikel innerhalb der Röhren befindlich sind. Eine Oxidation der Partikel ist demnach unwahrscheinlich.

Die XRD-Aufnahmen sind wenig aufschlussreich, da die Messauflösung nicht hoch genug war. In Abbildung 4.7 ist ein Messergebnis dargestellt. Man sieht, dass die gemessenen Peaks der Probe sehr flach und breit im Vergleich zum Untergrund sind. Eine Ursache hierfür kann die Überlagerung mehrerer Peaks sein, weshalb eine Größenabschätzung aus der Breite der Peaks mittels Debye-Scherrer-Gleichung nicht möglich ist. Die Peaks befinden sich jedoch an der für fcc- bzw. bcc-Kristallstrukturen zu erwartenden Position, was vermuten lässt, dass zumindest einige Partikel eine fcc- bzw. bcc-Struktur aufweisen. Die Intensität der Peaks ist jedoch sehr gering. Grund hierfür kann einerseits ein zu geringer Metallanteil in der Probe sein, andererseits könnten die Partikel teilweise in amorpher Struktur vorliegen. Weitere Untersuchungen mit höherer Auflösung sind hier notwendig.

Aus den TGA-Messungen (siehe Abbildung 4.8) lässt sich der Massenanteil des Metalls in der Probe bestimmen. Dabei wird die Temperatur kontinuierlich erhöht, bis der Kohlenstoff verbrennt und Metalloxide übrig bleiben. Aus der Masse der Oxide lässt sich die ursprüngliche Masse der Metalle zurückrechnen. In Tabelle 4.2 sind die Massenanteile der Metalle für jede Probe aufgelistet.

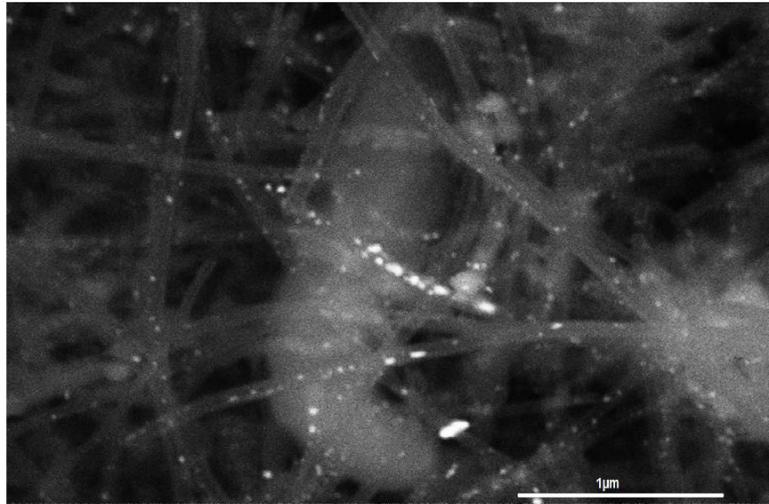


Abbildung 4.1: SEM-Aufnahme von RG-FeNi@CNT (4)-melt-H. Aus [6].

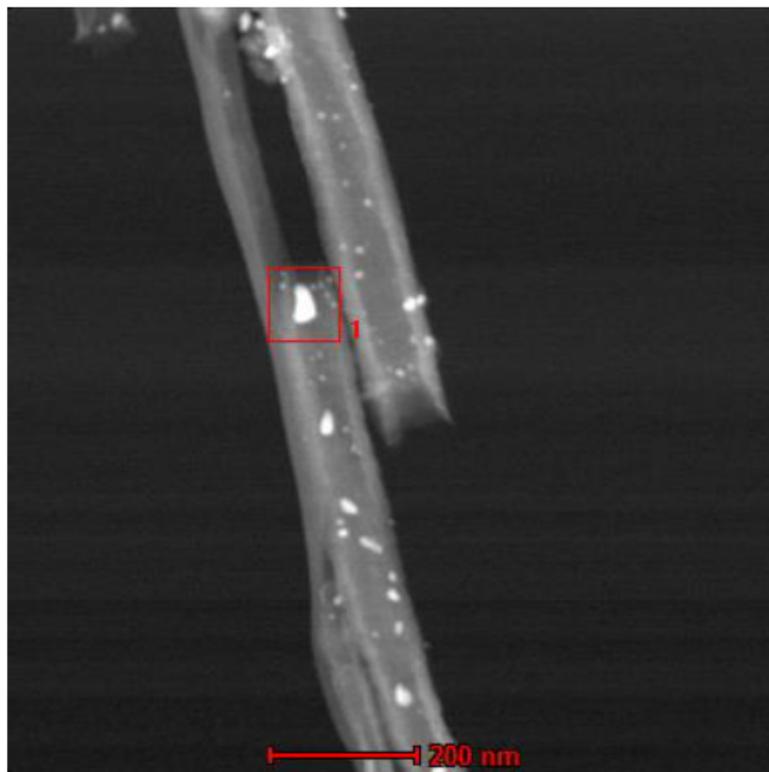


Abbildung 4.2: TEM-Aufnahme von RG-FeNi@CNT (4)-melt-H. Partikel mit deutlichem Größenunterschied sind zu erkennen. Aus [6].

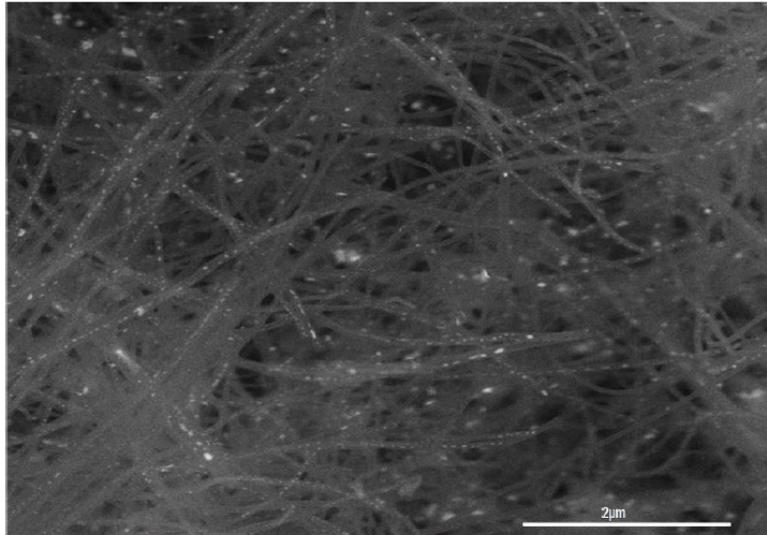


Abbildung 4.3: SEM-Aufnahme von RG-FeNi@CNT(8)-sol-H. Aus [6].

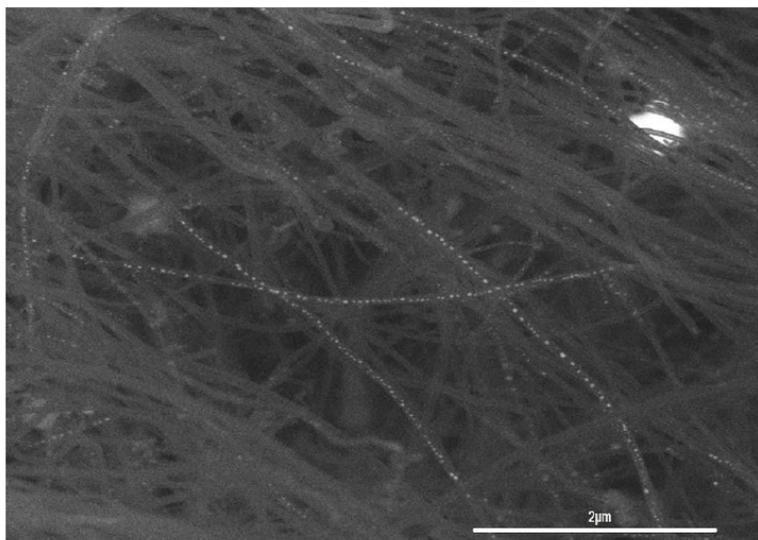


Abbildung 4.4: SEM-Aufnahme von RG-FeNi@CNT(16)-sol-H. Aus [6].

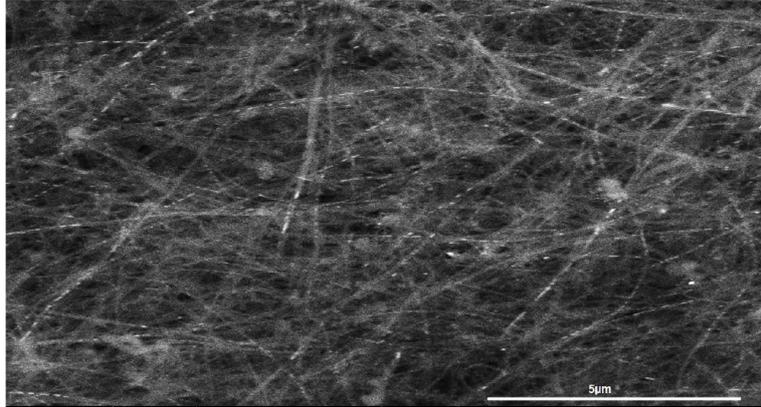


Abbildung 4.5: SEM-Aufnahme von RG-NiCr@CNT(5)-sol-H. Aus [6].

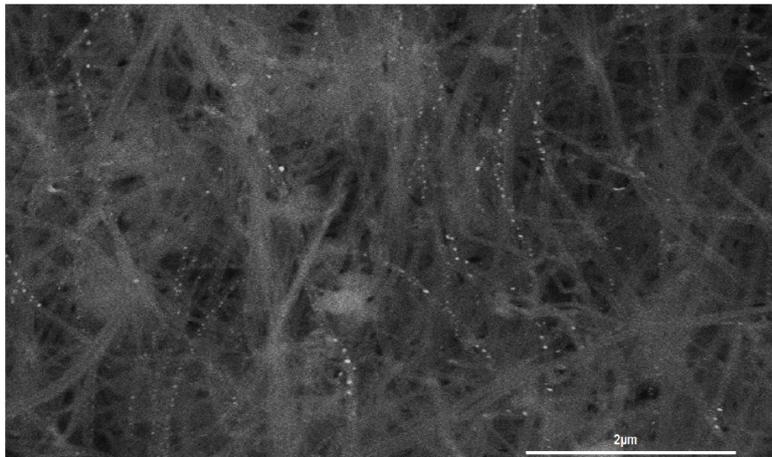


Abbildung 4.6: SEM-Aufnahme von RG-NiCr@CNT(9)-sol-H. Aus [6].

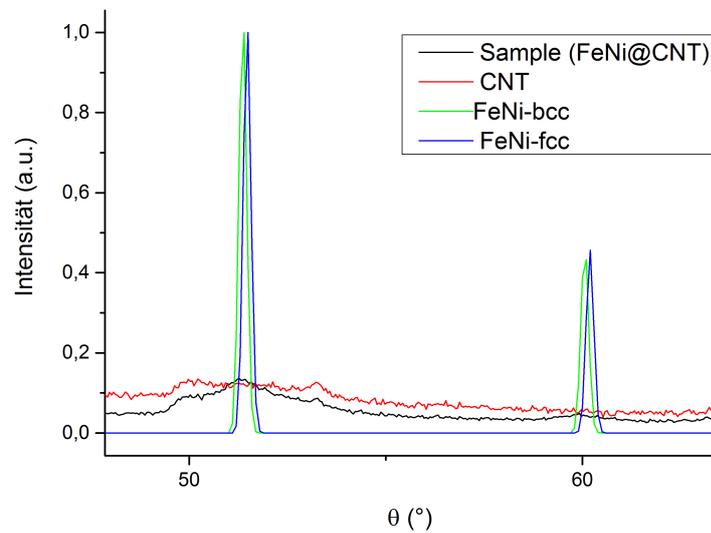


Abbildung 4.7: Beispiel einer XRD-Aufnahme für RG-FeNi@CNT (4)-melt-H. Rot: Messung für leere Nanotubes, schwarz: Messung für gefüllte Nanotubes, blau/grün: Referenzdaten für FeNi in bcc - bzw. fcc- Struktur. Aus [6].

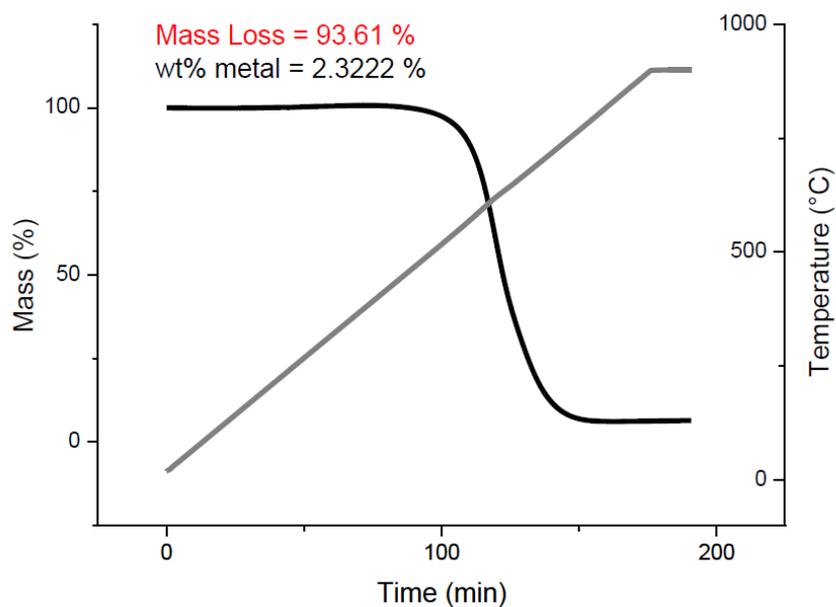


Abbildung 4.8: TGA-Messung für RG-FeNi@CNT (4)-melt-H. Aus [6].

Probenname	Massenanteil der Metalle
RG-FeNi@CNT (4)-melt-H	4,6%
RG-FeNi@CNT(8)-sol-H	2,4%
RG-FeNi@CNT(16)-sol-H	2,3%
RG-NiCr@CNT(5)-sol-H	6,9%
RG-NiCr@CNT(9)-sol-H	1,2%

Tabelle 4.2: Durch TGA ermittelte Massenanteile der Metalle in den untersuchten Proben. Aus [6].

4.2 Magnetische Messungen

4.2.1 Hysteresekurven

Für alle Proben wurden im SQUID-Magnetometer Hysteresekurven bei verschiedenen Temperaturen von 2 K bis mindestens 300 K aufgenommen.

In den Abbildungen 4.9 bis 4.13 sind die Hysteresekurven bei 300 K für jede Probe dargestellt. In Tabelle 4.3 sind die aus diesen Messungen erhaltenen Eckdaten zusammengefasst.

Probenname	Koerzitivfeld H_C [Oe]	Sättigungsmagnetisierung M_S [emu/g]
RG-FeNi@CNT (4)-melt-H	131 ± 10	$10,5 \pm 0,1$
RG-FeNi@CNT(8)-sol-H	330 ± 10	$5,7 \pm 0,1$
RG-FeNi@CNT(16)-sol-H	236 ± 10	$8,2 \pm 0,1$
RG-NiCr@CNT(5)-sol-H	5 ± 10	$0,9 \pm 0,1$
RG-NiCr@CNT(9)-sol-H	43 ± 10	$1,3 \pm 0,1$

Tabelle 4.3: Koerzitivfeld sowie Sättigungsmagnetisierung der verschiedenen Proben bei $T = 300$ K.

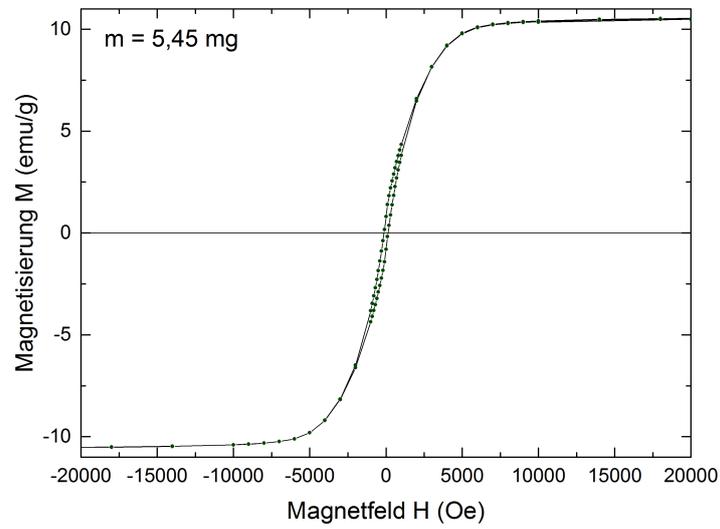


Abbildung 4.9: $M(H)$ -Kurve für RG-FeNi@CNT (4)-melt-H bei $T = 300$ K.

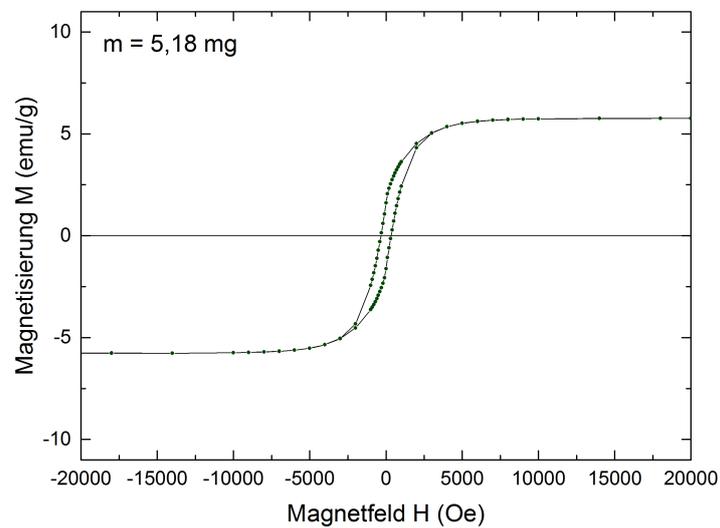


Abbildung 4.10: $M(H)$ -Kurve für RG-FeNi@CNT (8)-sol-H bei $T = 300$ K.

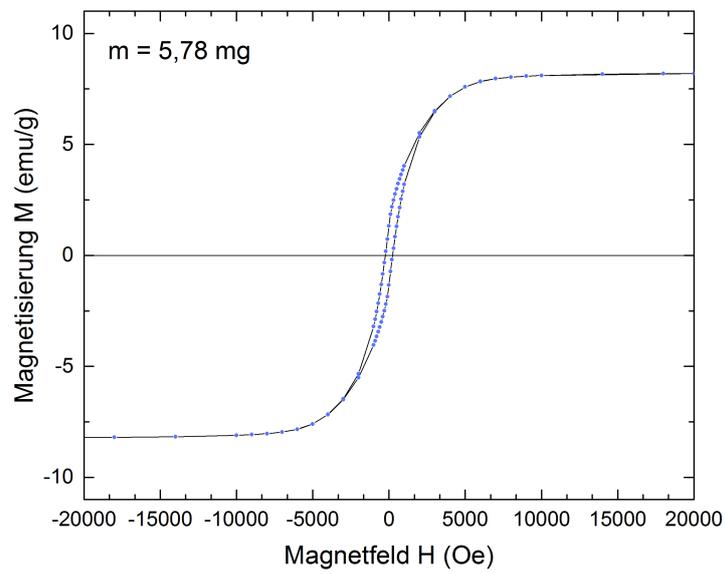


Abbildung 4.11: $M(H)$ -Kurve für RG-FeNi@CNT(16)-sol-H bei $T = 300$ K.

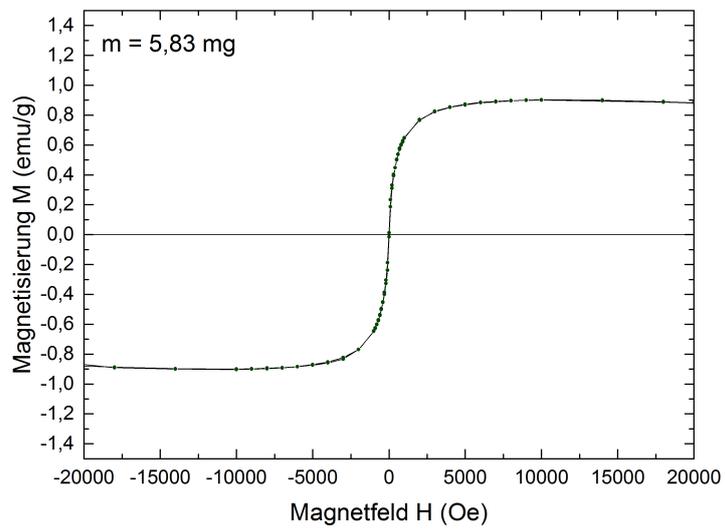


Abbildung 4.12: $M(H)$ -Kurve für RG-NiCr@CNT(5)-sol-H bei $T = 300$ K.

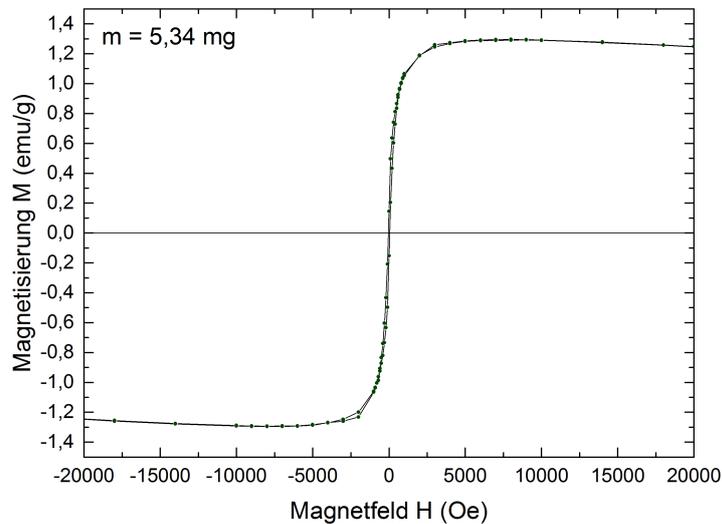


Abbildung 4.13: $M(H)$ -Kurve für RG-NiCr@CNT(9)-sol-H bei $T = 300 \text{ K}$.

Deutlich zu erkennen ist, dass sich die FeNi@CNT-Proben bei $T = 300 \text{ K}$ eher ferromagnetisch verhalten und eine Hysterese zeigen, während die NiCr@CNT-Proben sich bei $T = 300 \text{ K}$ eher superparamagnetisch verhalten, mit einer verschwindend geringen Hysterese. Exemplarisch ist in Abbildung 4.14 das magnetische Moment m der Probe RG-NiCr@CNT(5)-sol-H für verschiedene Temperaturen und Feldstärken gegen den Quotienten aus der Feldstärke und der Temperatur H/T aufgetragen, um die Gültigkeit der Gleichung (2.3) zu überprüfen. Wie erwartet ist für hohe Temperaturen, bei denen die Hysterese der Probe verschwindet, für kleine Werte von H/T die Deckungsgleichheit der Magnetisierungskurven festzustellen. Für größere Werte von H/T ist dies nicht mehr der Fall, da bei hohen Magnetfeldern der überwiegende Diamagnetismus der Kohlenstoffnanoröhren die Magnetisierung verfälscht.

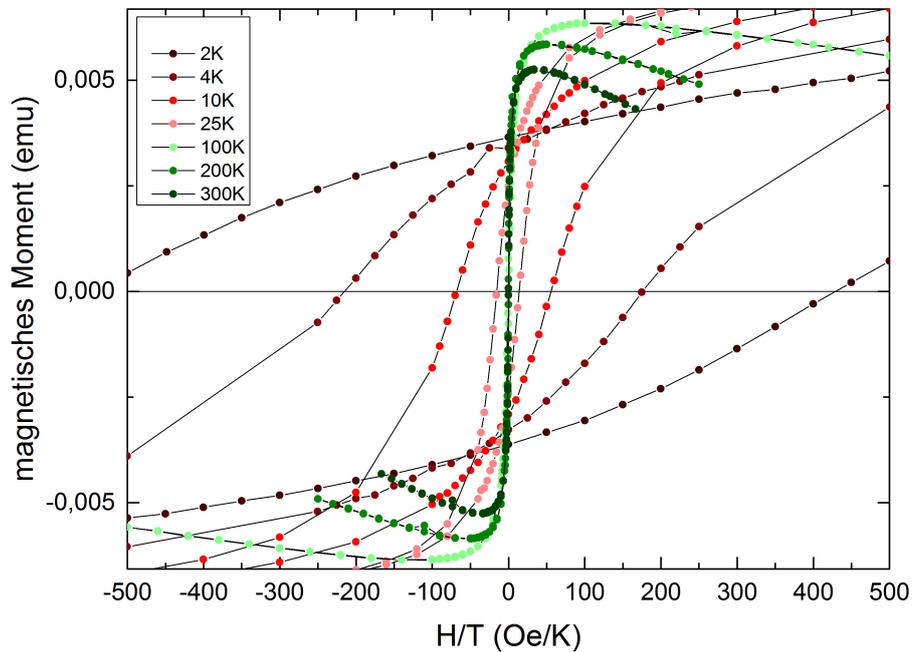


Abbildung 4.14: Magnetisches Moment m in der Probe RG-NiCr@CNT(5)-sol-H gegen H/T . Für $T > 100\text{ K}$ sind die Kurven deckungsgleich, die Probe verhält sich superparamagnetisch.

Dass sich die Sättigungsmagnetisierungen der verschiedenen FeNi@CNT-Proben voneinander unterscheiden, kann einerseits an den unterschiedlichen Füllraten der Proben liegen, andererseits an der Metallzusammensetzung in den Proben. Da die TGA-Messung sehr fehlerbehaftet ist sind weitere Untersuchungen notwendig. Beispielsweise könnte die Genauigkeit der TGA-Messung überprüft werden, wenn man die Sättigungsmagnetisierungen zweier Proben mit gleichen Metallmassenverhältnissen - jedoch unterschiedlichen Füllraten - vergleicht. Die Füllrate sollte dabei proportional zur Sättigungsmagnetisierung sein. Dieser Vergleich ist hier jedoch nicht möglich, da sich die Zusammensetzungen der Proben voneinander unterscheiden, was Einfluss auf die Sättigungsmagnetisierung haben kann.

4.2.2 ZFC-FC-Messungen

Für alle Proben wurden Zero-Field-Cooled- sowie Field-Cooled-Messungen, wie sie in 3.1 erklärt sind, durchgeführt. Abbildungen 4.15 bis 4.19 zeigen die ZFC-FC-Aufnahmen der verschiedenen Proben. Bei allen Proben ist ein ähnliches Verhalten zu erkennen. Bei der Zero-Field-Cooled-Messung wurde die Probe zunächst ohne externes Magnetfeld auf eine Temperatur von 2 K abgekühlt. Die leichten Magnetisierungsrichtungen der Partikel sind zufällig orientiert, die magnetischen Momente der Partikel sind entlang dieser ausgerichtet, da so gut wie keine thermische Aktivierung vorhanden ist, und mitteln sich zu Null. Alle Partikel sind also geblockte Superparamagnete. Wird nun die Temperatur erhöht, steigt die Magnetisierung der Probe an, da aufgrund von thermischer Anregung mehr und mehr Partikel entblockt werden und sich entlang des schwachen externen Feldes ausrichten [38]. Irgendwann sind alle Partikel superparamagnetisch und die Magnetisierung der Probe erreicht ein Maximum. Wird die Temperatur weiter erhöht, sinkt die Magnetisierung wieder entsprechend einem Curie-artigen Verhalten der superparamagnetischen Partikel. Die Temperatur beim Maximum der ZFC-Kurve für Proben mit sehr schmaler Größenverteilung kann daher als durchschnittliche Blockingtemperatur der Probe identifiziert werden. Bei einer sehr breiten Größenverteilung existieren jedoch sehr viele unterschiedliche Blockingtemperaturen, deren Maxima der ZFC-Magnetisierung unterschiedlich stark ausgeprägt sind aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an Partikeln mit entsprechender Blockingtemperatur. Diese Einzelkurven überlagern sich, so dass eine schwieriger zu deutende Kurve mit beispielsweise einem Plateau entsteht. Das Maximum T_{max} dieser Kurve kann jedoch immer noch als Abschätzung für die durchschnittliche Blockingtemperatur verwendet werden. Es herrscht eine Proportionalität zwischen T_{max} und T_B , deren Proportionalitätsfaktor $\beta = 1 - 2$ von der Art der Größenverteilung abhängt [11]. Nach [38] kann der Ausdruck $-d(FC - ZFC)/dT$ - mit $FC - ZFC$ als Differenz zwischen Magnetisierung der FC-Messung und der Magnetisierung der ZFC-Messung - als Maß für die Verteilung an Blockingtemperaturen T_B verwendet werden, denn bei jeder Temperatur ist der Anstieg der Magnetisierung bei der $(FC - ZFC)$ -Kurve proportional zur Anzahl der Teilchen, die bei jener Temperatur zum superparamagnetischen Zustand übergehen. Dies ermöglicht ei-

ne Bestimmung der am häufigsten vorkommenden Blockingtemperatur. Dazu ist also eine Messung der Field-Cooled-Kurve nötig. Dabei wird bei eingeschaltetem externen Magnetfeld ausgehend von hohen Temperaturen die Temperatur sukzessive verringert. Die superparamagnetischen Partikel sind dabei zunächst entlang des externen Feldes ausgerichtet und werden nach und nach geblockt. Mit Verringern der Temperatur steigt die magnetische Ordnung, weshalb es zu einem leichten Anstieg der Magnetisierung der Probe bis zu kleinen Temperaturen hin kommt.

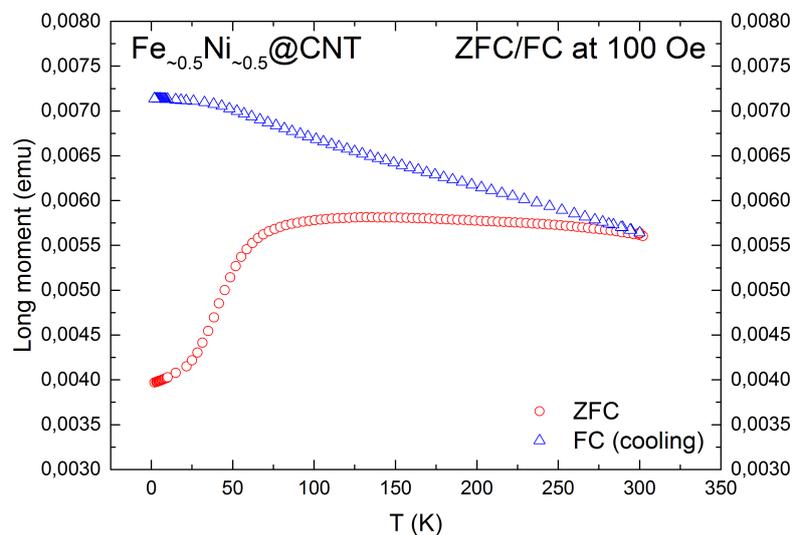


Abbildung 4.15: FC- und ZFC-magnetisches Moment von RG-FeNi@CNT (4)-melt-H.

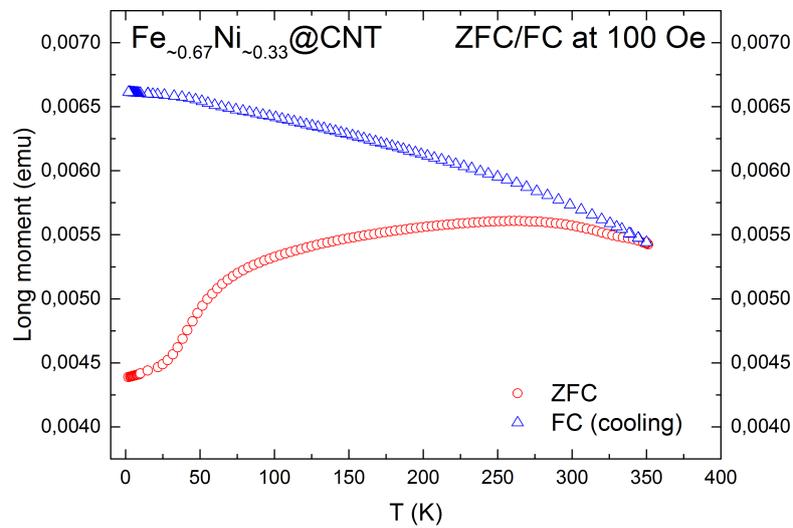


Abbildung 4.16: FC- und ZFC-magnetisches Moment von RG-FeNi@CNT(8)-sol-H.

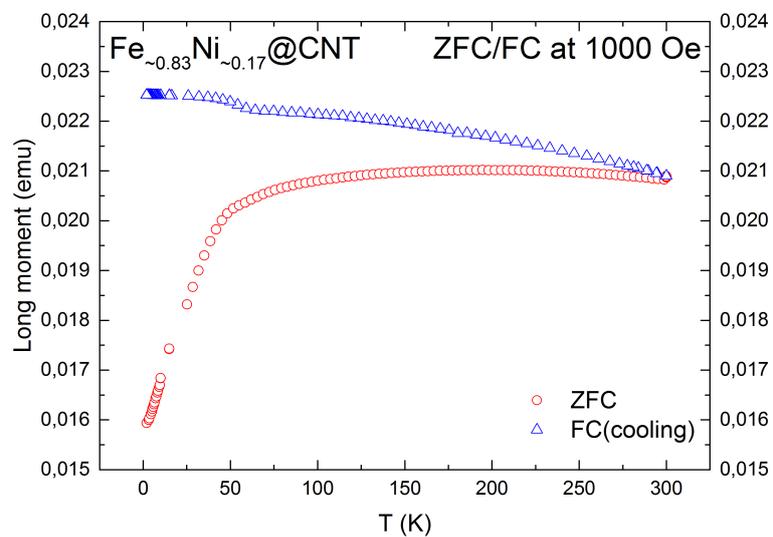


Abbildung 4.17: FC- und ZFC-magnetisches Moment von RG-FeNi@CNT(16)-sol-H.

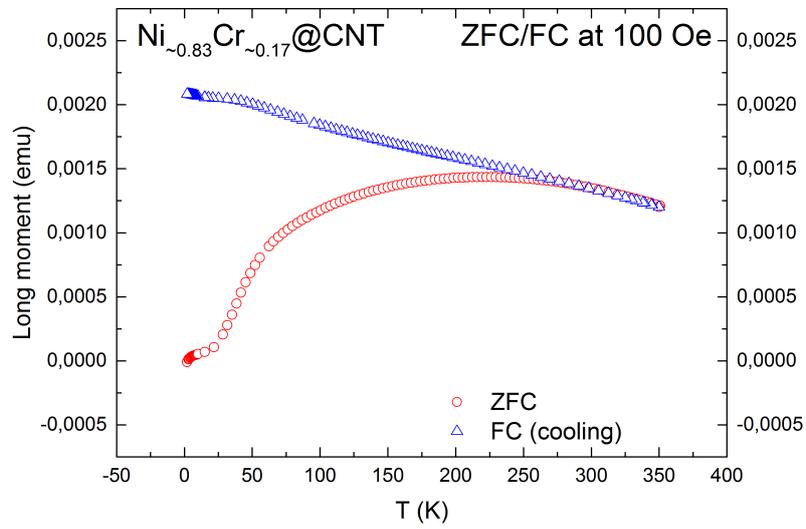


Abbildung 4.18: FC- und ZFC-magnetisches Moment von RG-NiCr@CNT(5)-sol-H.

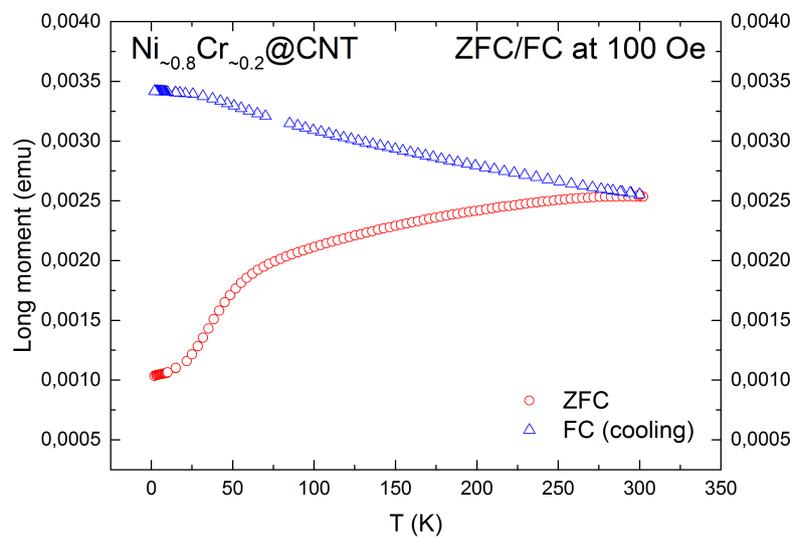


Abbildung 4.19: FC- und ZFC-magnetisches Moment von RG-NiCr@CNT(9)-sol-H.

Für die Materialien wurde die Steigung $-d(FC - ZFC)/dT$ bestimmt, um die Blockingtemperaturverteilung abzuschätzen (siehe Abbildungen 4.20 und 4.21). Die Verteilungen der Blockingtemperaturen sind für alle Proben ähnlich. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass für alle Proben die häufigste Blockingtemperatur im Bereich von $T_B = 30 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$ liegt. Es gibt jedoch auch in allen Proben sehr viele Partikel mit größeren Blockingtemperaturen bis zu 300 K. Die meisten Partikel haben eine Blockingtemperatur höher als $T_B = 30 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$. Es ist davon auszugehen, dass Partikel mit noch höheren Blockingtemperaturen und entsprechend größeren Partikeldurchmessern in den Proben vorhanden sind. Daher ist für diese sehr breite Größenverteilung die durchschnittliche Blockingtemperatur aussagekräftiger als die am häufigsten auftauchende Blockingtemperatur, was das ferromagnetische bzw. superparamagnetische Verhalten der Probe betrifft. Die jeweils am häufigsten vorkommenden Blockingtemperaturen sind in Tabelle 4.4 aufgelistet und werden dort mit den aus den Maxima der ZFC-Kurven erhaltenen durchschnittlichen Blockingtemperaturen verglichen.

Probenname	häufigste Blockingtemperatur T_B [K]	durchschnittliche Blockingtemperatur T_B [K]
RG-FeNi@CNT (4)-melt-H	40 ± 10	180 ± 70
RG-FeNi@CNT(8)-sol-H	40 ± 10	280 ± 20
RG-FeNi@CNT(16)-sol-H	16 ± 10	200 ± 30
RG-NiCr@CNT(5)-sol-H	30 ± 10	230 ± 20
RG-NiCr@CNT(9)-sol-H	34 ± 10	290 ± 20

Tabelle 4.4: Die am häufigsten auftauchenden Blockingtemperaturen und die durchschnittlichen Blockingtemperaturen im Vergleich.

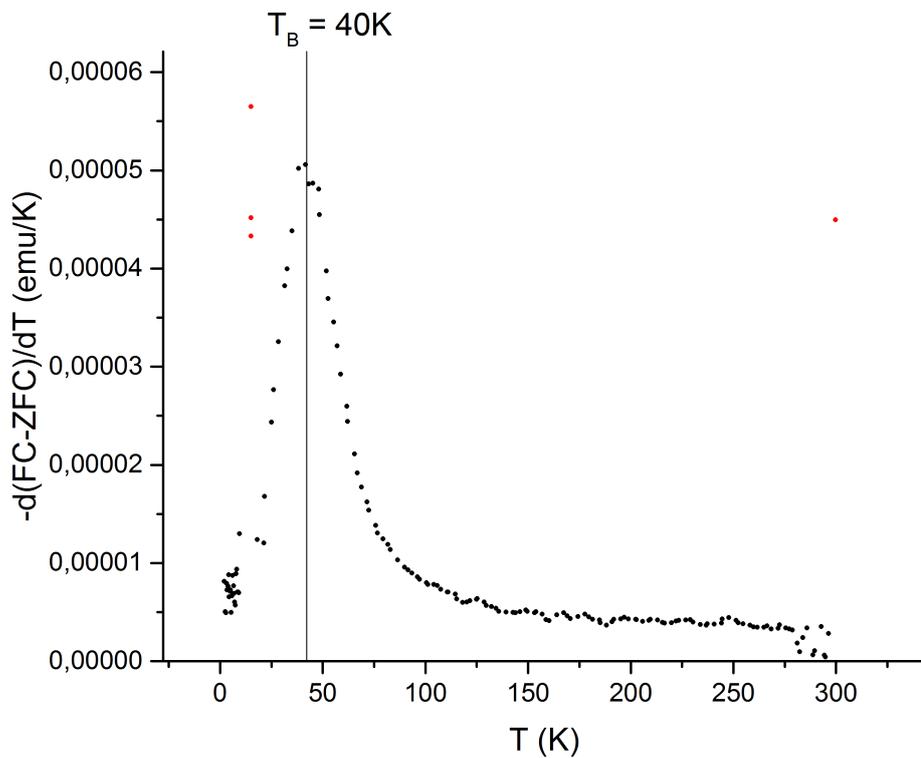


Abbildung 4.20: Beispiel einer Bestimmung der Blockingtemperaturverteilung für die Probe RG-FeNi@CNT (4)-melt-H. Die Ableitung der Differenz des FC- und des ZFC-magnetischen Momentes ist gegen die Temperatur aufgetragen. Die am häufigsten vorkommende Blockingtemperatur liegt bei $T \approx 40\text{ K}$.

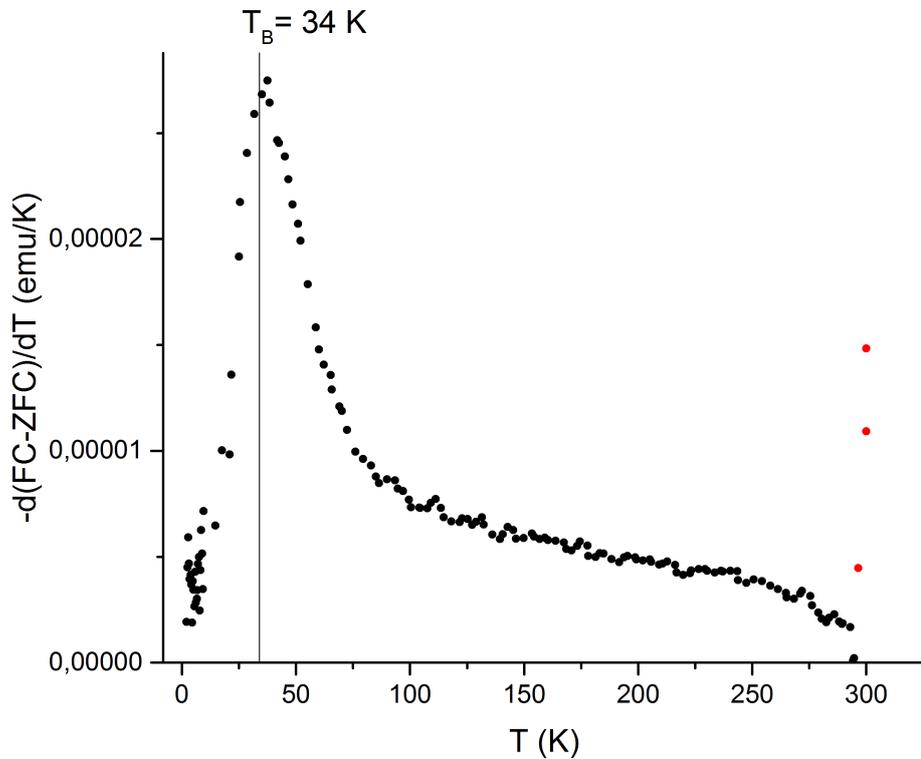


Abbildung 4.21: Beispiel einer Bestimmung der Blockingtemperatur für die Probe RG-NiCr@CNT(9)-sol-H. Die Ableitung der Differenz des FC- und des ZFC-magnetischen Momentes ist gegen die Temperatur aufgetragen. Die am häufigsten vorkommende Blockingtemperatur liegt bei $T \approx 34$ K.

In der ZFC-FC-Messung der Probe RG-NiCr@CNT(5)-sol-H (siehe Abbildung 4.18) haben FC-Kurve und ZFC-Kurve für Temperaturen größer als ≈ 270 K denselben Verlauf. Dies bedeutet, dass oberhalb dieser Temperatur alle Partikel superparamagnetisch sind [11]. Dies ist im Einklang mit dem Ergebnis aus der Messung der $M(H)$ -Kurve (siehe Abbildung 4.12), wo für diese Probe keine Hysterese gemessen wurde.

Die durchschnittlichen Blockingtemperaturen aller Proben liegen unterhalb der Raumtemperatur, trotzdem wird eine Hysterese für die FeNi@CNT-Proben gemessen. Dies macht deutlich, dass bei einer breiten Größenverteilung auch die

Blockingtemperaturen sehr unterschiedlich sein können.

Mit dem Bulk-Wert der Anisotropiekonstante ($K_{Bulk} = 10^3 \text{ J m}^{-3}$) für FeNi [26] und dem entsprechenden Wert für besonders kleine Partikelgrößen (ca. 5 nm) von FeNi ($K_{Nano} = 2,5 \cdot 10^5 \text{ J m}^{-3}$) [11] lässt sich aus der ermittelten Blockingtemperatur von $T_B \approx 40 \text{ K}$ mit Hilfe von Gleichung (2.8) für die FeNi@CNT-Proben der ungefähre am häufigsten vorkommende Partikeldurchmesser abschätzen:

$$KV = 25k_B T_B \quad (4.1)$$

$$d_{K_{Bulk}} = 27 \text{ nm} \quad (4.2)$$

$$d_{K_{Nano}} = 4.3 \text{ nm} \quad (4.3)$$

Die am häufigsten auftauchende Partikelgröße in den FeNi@CNT-Proben liegt also zwischen 27 nm und 4 nm.

Für eine durchschnittliche Blockingtemperatur von $T_B = 200 \text{ K}$ würde sich entsprechend eine durchschnittliche Partikelgröße von 8 nm bis 50 nm ergeben. Zu beachten ist jedoch, dass bei Partikeldurchmessern größer als 50 nm durchaus der kritische Durchmesser für Eindomänenverhalten überschritten sein kann und es sich dann um Mehrdomänenteilchen handeln würde, für die die Blockingtemperaturberechnungen nicht mehr gültig sind. Ein Vergleich mit den Literaturwerten für Eisen, Nickel, oder μ -Metall in Abschnitt 2.1.2 zeigt, dass deren kritische Durchmesser in der selben Größenordnung wie die mittels des Bulk-Wertes der Anisotropiekonstanten ermittelten Durchmesser liegen. Dies könnte für die in dieser Arbeit vorkommenden Metallmassenverhältnisse auch der Fall sein, es lassen sich in der Literatur jedoch keine Referenzwerte finden.

4.2.3 Temperaturabhängigkeit des Koerzitivfeldes

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Blockingtemperatur für Superparamagneten ist die Untersuchung des Koerzitivfeldes in Abhängigkeit von der Temperatur. Für die Temperaturabhängigkeit des Koerzitivfeldes eines Systems aus

zufällig orientierten Superparamagneten ergibt sich [38], [11]:

$$H_C = H_{C_0} \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)} \quad (4.4)$$

Hierbei ist H_{C_0} die Koerzitivität bei $T = 0$ K. Trägt man also H_C gegen \sqrt{T} auf, so ist ein Geradenverlauf zu erwarten. Der Schnittpunkt mit der Temperaturachse ist dabei die Blockingtemperatur. Auch hier ist für den Fall einer breiten Größenverteilung eine Überlagerung mehrerer Geraden zu erwarten. Somit liefert die Bestimmung der Blockingtemperatur auf diesem Wege nur eine Obergrenze für die Blockingtemperatur $T_{B(min)}$ der kleinsten in der Probe auftauchenden Partikel. In den Abbildungen 4.22 bis 4.26 sind die Koerzitivfeldstärken der Proben gegen die Wurzel aus der Temperatur aufgetragen.

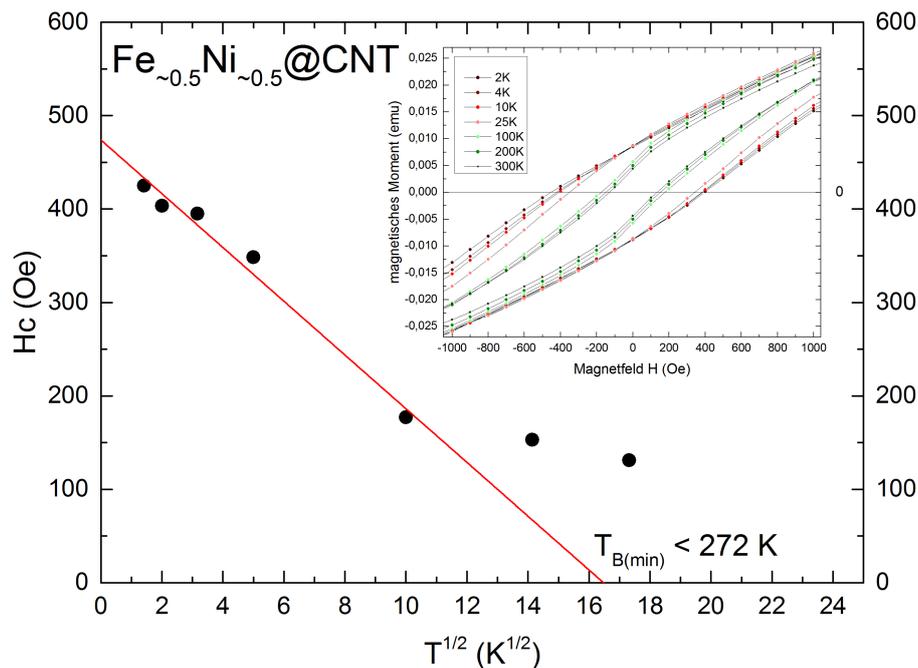


Abbildung 4.22: Koerzitivfeldstärke der Probe RG-FeNi@CNT (4)-melt-H gegen die Wurzel aus der Temperatur aufgetragen. Beigefügt sind die entsprechenden $M(H)$ -Kurven im Bereich der Koerzitivfeldstärken.

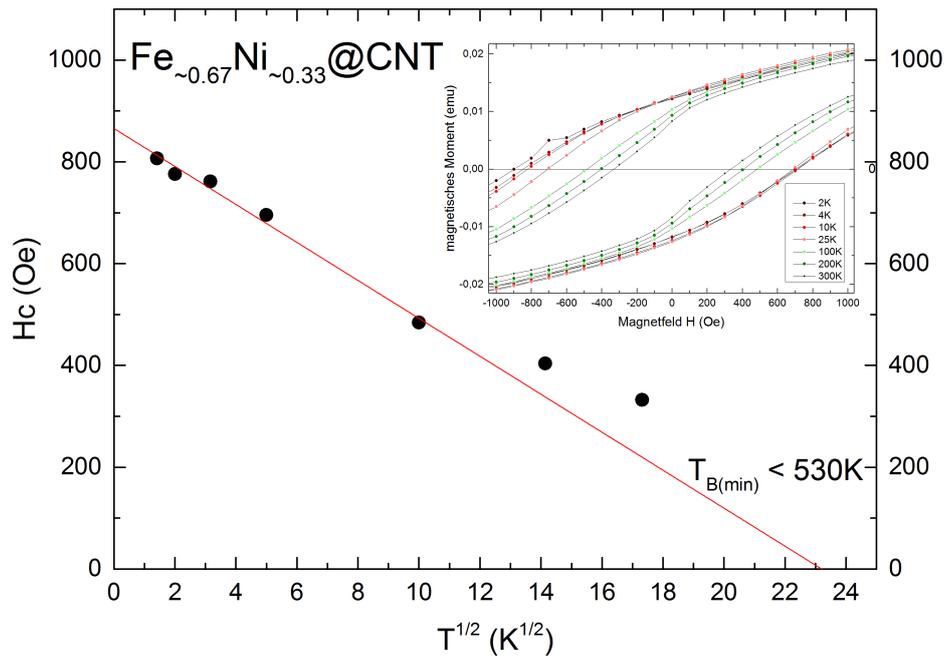


Abbildung 4.23: Koerzitivfeldstärke der Probe RG-FeNi@CNT(8)-sol-H gegen die Wurzel aus der Temperatur aufgetragen. Beigefügt sind die entsprechenden $M(H)$ -Kurven im Bereich der Koerzitivfeldstärken.

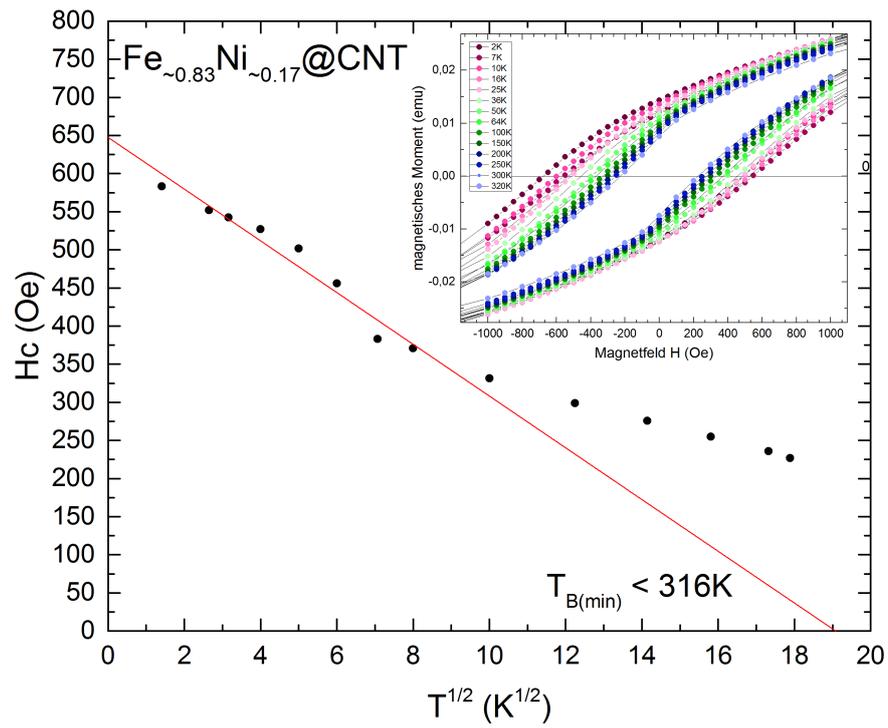


Abbildung 4.24: Koerzitivfeldstärke der Probe RG-FeNi@CNT(16)-sol-H gegen die Wurzel aus der Temperatur aufgetragen. Beigefügt sind die entsprechenden $M(H)$ -Kurven im Bereich der Koerzitivfeldstärken.

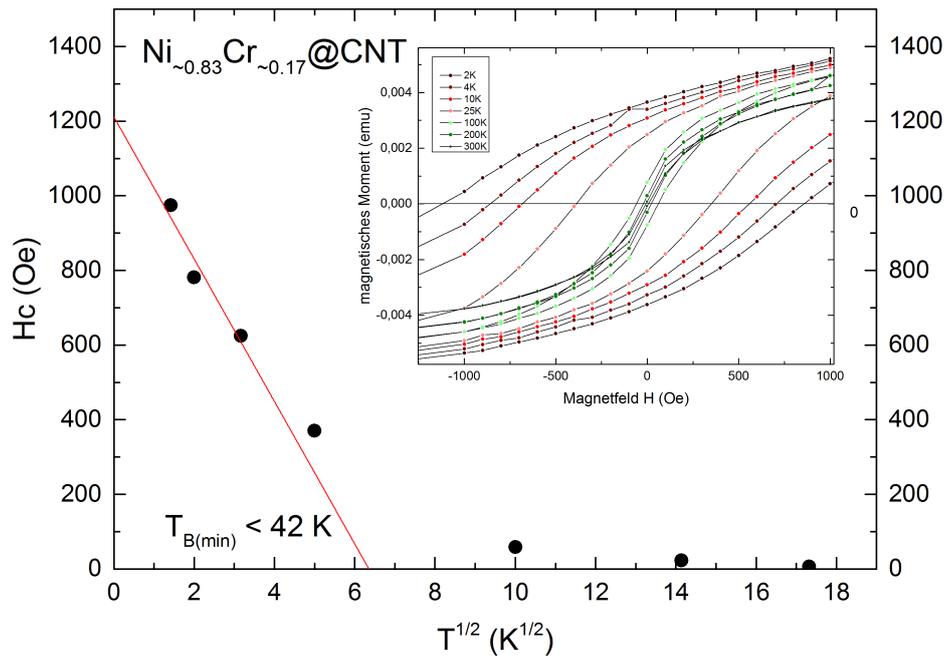


Abbildung 4.25: Koerzitivfeldstärke der Probe RG-NiCr@CNT(5)-sol-H gegen die Wurzel aus der Temperatur aufgetragen. Beigefügt sind die entsprechenden $M(H)$ -Kurven im Bereich der Koerzitivfeldstärken.

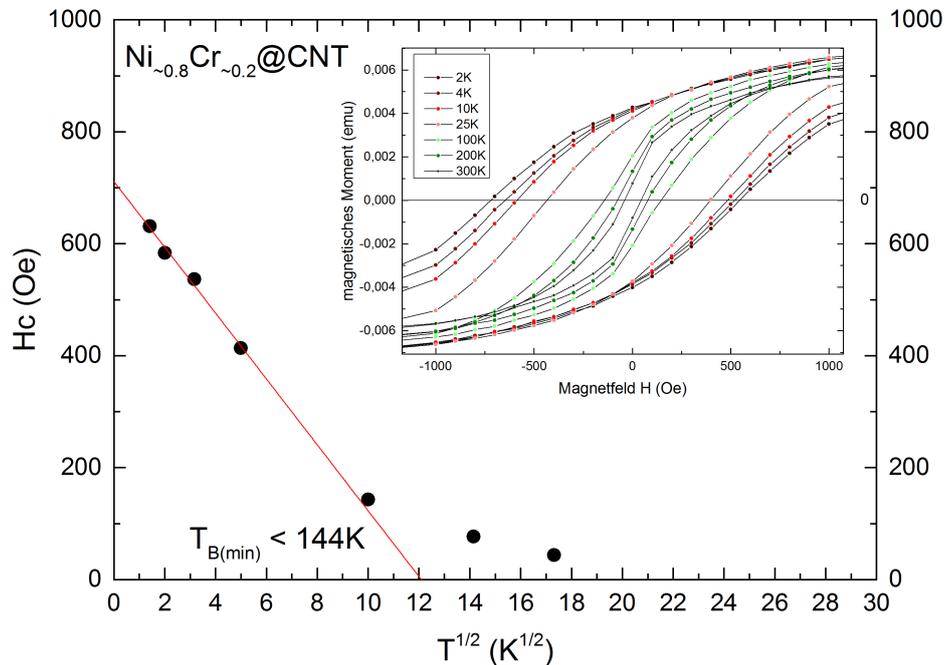


Abbildung 4.26: Koerzitivfeldstärke der Probe RG-NiCr@CNT(9)-sol-H gegen die Wurzel aus der Temperatur aufgetragen. Beigefügt sind die entsprechenden $M(H)$ -Kurven im Bereich der Koerzitivfeldstärken.

Für die FeNi@CNT-Proben erhalten wir mit dieser Methode sehr hohe Blockingtemperaturen, die die in Abschnitt 4.2.2 ermittelten Temperaturen deutlich überschreiten (siehe Tabelle 4.5). Dies verstärkt die Vermutung, dass Mehrdomänenteilchen mit großen Partikeldurchmessern in der Probe befindlich sind, deren Koerzitivfeldstärke sich nicht gemäß Gleichung (4.4) verhält. Für die Probe RG-FeNi@CNT(16)-sol-H wurden mehr Messpunkte aufgenommen, um das Verhalten genauer zu untersuchen. Es wird deutlich, dass die Koerzitivfeldstärke nicht gegen Null geht, sondern selbst für hohe Temperaturen Werte über 200 Oe annimmt. Eine so extrapolierte Blockingtemperatur würde Werte annehmen, die in den Bereich der Curie-Temperatur kommen [23]. Daher ist zu vermuten, dass dieser Beitrag von Mehrdomänenteilchen stammt.

Für die NiCr@CNT-Proben entspricht das Verhalten den Erwartungen. Die hier

ermittelten Blockingtemperaturen fallen in den Bereich zwischen den in Abschnitt 4.2.2 bestimmten häufigsten Blockingtemperaturen und durchschnittlichen Blockingtemperaturen (siehe Tabelle 4.5). Die Koerzitivfeldstärke geht für hohe Temperaturen gegen Null, es sind also vermutlich keine Mehrdomänenteilchen in der Probe vorhanden.

Probenname	$T_{B(min)}$ [K]
RG-FeNi@CNT (4)-melt-H	272 ± 70
RG-FeNi@CNT(8)-sol-H	530 ± 100
RG-FeNi@CNT(16)-sol-H	316 ± 100
RG-NiCr@CNT(5)-sol-H	42 ± 20
RG-NiCr@CNT(9)-sol-H	144 ± 50

Tabelle 4.5: Auflistung der aus den H_C -vs- $T^{1/2}$ -Plots ermittelten Obergrenzen der Blockingtemperaturen $T_{B(min)}$ für die kleinsten Partikel in den Proben.

4.3 Kalorimetrische Untersuchungen

Die kalorimetrischen Untersuchungen ergaben für alle Proben nur geringe Heizleistungen (siehe Tabelle 4.6 sowie Abbildungen 4.27 bis 4.36). Die NiCr-Proben heizten unter Berücksichtigung der Messfehler gar nicht, die erhaltenen Temperaturänderungsraten können hier durch Fluktuationen der Raumtemperatur im Labor erklärt werden. Betrachtet man die Temperaturkurven der NiCr-Proben, so ist eine anfängliche Verzögerung des Temperaturanstieges sichtbar. Der darauf folgende Anstieg ist nicht etwa durch die Probe verursacht, sondern durch den Faradayschen Käfig, der nach 100 s anfängt signifikant zu heizen. Die SAR-Werte der FeNi-Proben sind sehr klein im Vergleich zu üblicherweise erreichten Werten mit beispielsweise Eisenoxiden. So wird von SAR-Werten für Dextran-ummantelte Eisenoxide von bis zu 370 W g^{-1} bei einem Wechselfeld von 1.1 MHz mit einer Amplitude von nur 6.84 kA m^{-1} berichtet [4]. Die Ursache des schwachen Heizeffektes könnte die geringe Metall-Füllmenge der Proben sein. Wenn der SAR der heizenden Proben mit Hilfe der TGA-Massenanteile der Metalle auf die dissipierte Leistung

pro Metallmasse umgerechnet wird (siehe $\text{SAR}(\text{W g}^{-1}_{\text{FeNi}})$ bzw. $\text{SAR}(\text{W g}^{-1}_{\text{NiCr}})$ in den SAR-Plots), so erhalten wir deutlich höhere SAR-Werte, die vergleichbar mit SAR-Werten anderer für die Hyperthermie verwendeten Materialien sind. Jedoch sind die so erhaltenen SAR-Werte aufgrund des hohen Fehlers der TGA-Messung nicht aussagekräftig, sondern bieten nur eine grobe Abschätzung des möglichen SAR-Wertes für 100% Eisen-Nickel-Anteil.

Probenname	SAR bei 30 kA m^{-1} [W/g]	SAR bei 100 kA m^{-1} [W/g]
RG-FeNi@CNT (4)-melt-H	$0,93 \pm 0,13$	$13,502 \pm 3,23$
RG-FeNi@CNT(8)-sol-H	$1,88 \pm 0,27$	$45,12 \pm 6,50$
RG-FeNi@CNT(16)-sol-H	$1,40 \pm 0,85$	$22,07 \pm 3,24$

Tabelle 4.6: Heizleistungen für die FeNi@CNT-Proben, die NiCr@CNT-Proben heizten nicht.

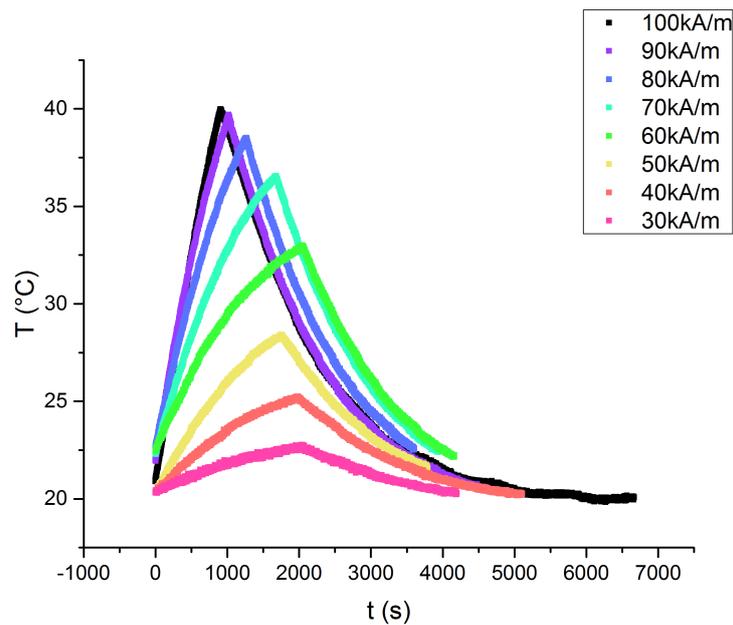


Abbildung 4.27: Temperaturverlauf bei unterschiedlichen Feldamplituden für RG-FeNi@CNT (4)-melt-H.

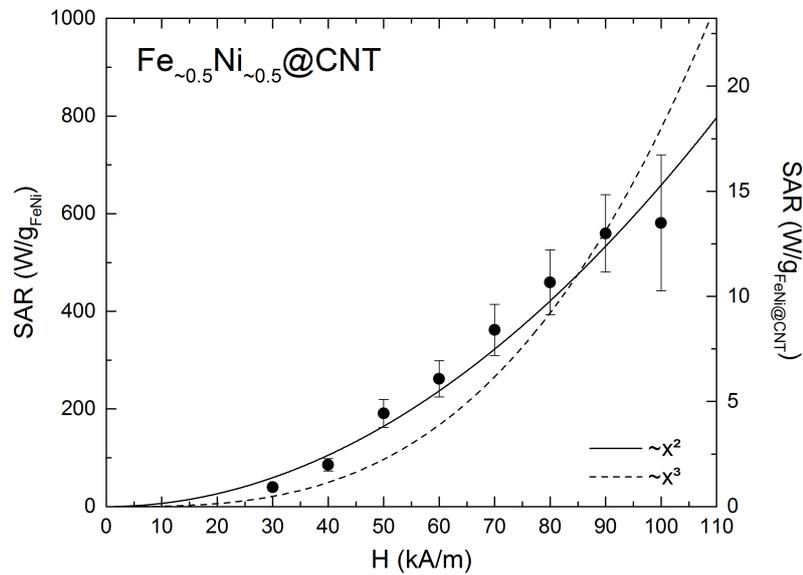


Abbildung 4.28: SAR-Werte als Funktion der Feldamplitude für RG-FeNi@CNT (4)-melt-H.

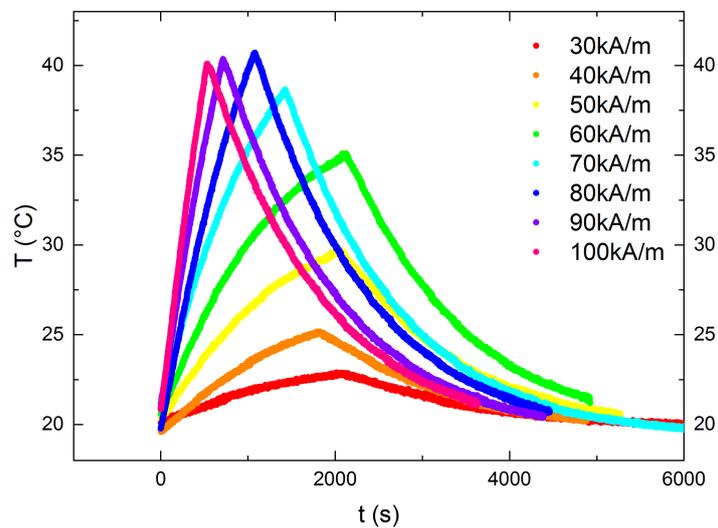


Abbildung 4.29: Temperaturverlauf bei unterschiedlichen Feldamplituden für RG-FeNi@CNT(8)-sol-H

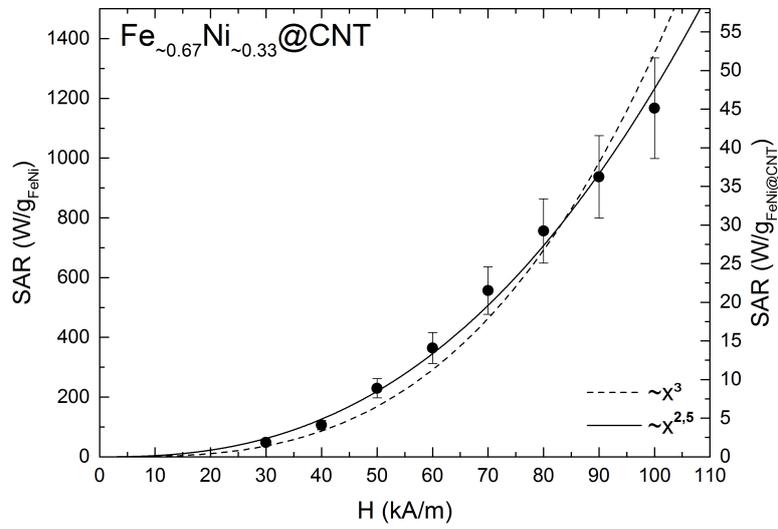


Abbildung 4.30: SAR-Werte als Funktion der Feldamplitude für RG-FeNi@CNT(8)-sol-H

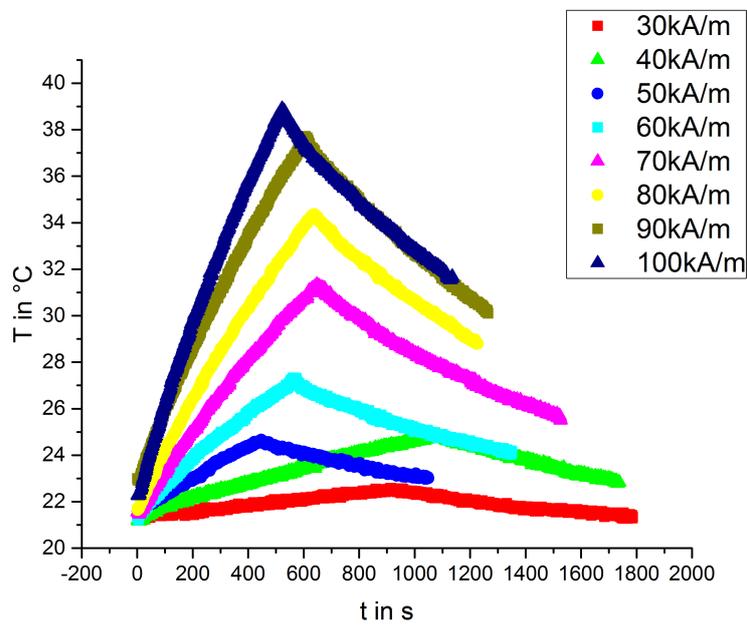


Abbildung 4.31: Temperaturverlauf bei unterschiedlichen Feldamplituden für RG-FeNi@CNT(16)-sol-H

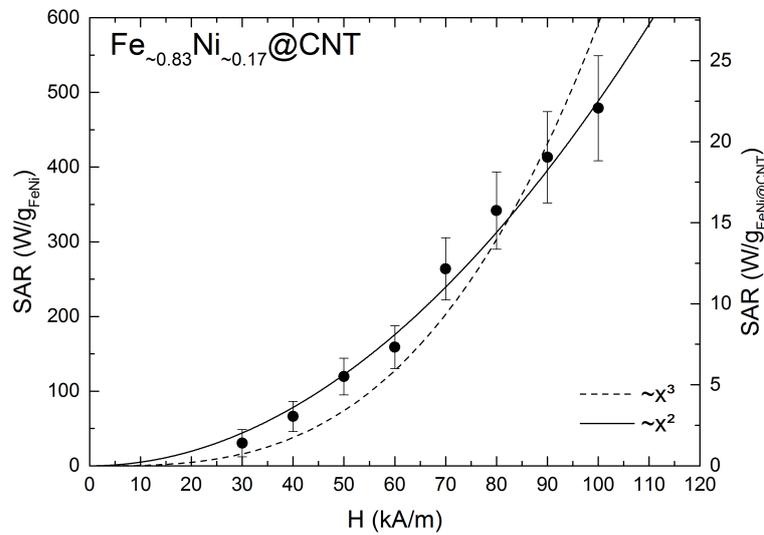


Abbildung 4.32: SAR-Werte als Funktion der Feldamplitude für RG-FeNi@CNT(16)-sol-H

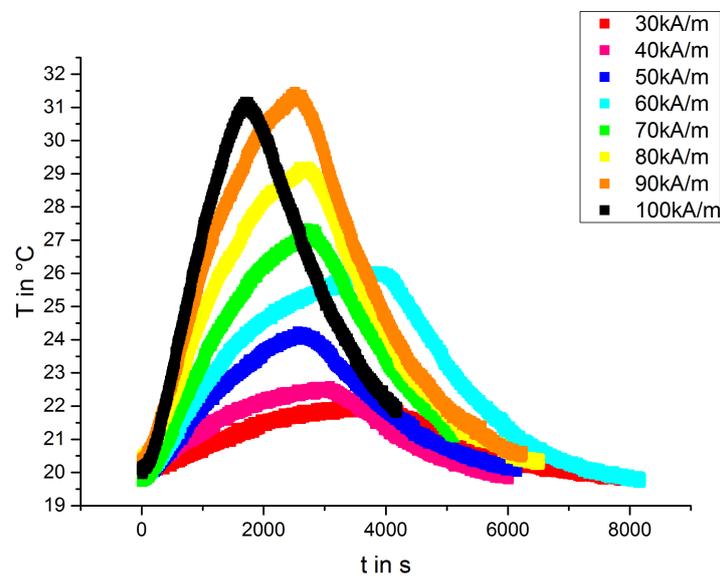


Abbildung 4.33: Temperaturverlauf bei unterschiedlichen Feldamplituden für RG-NiCr@CNT(5)-sol-H.

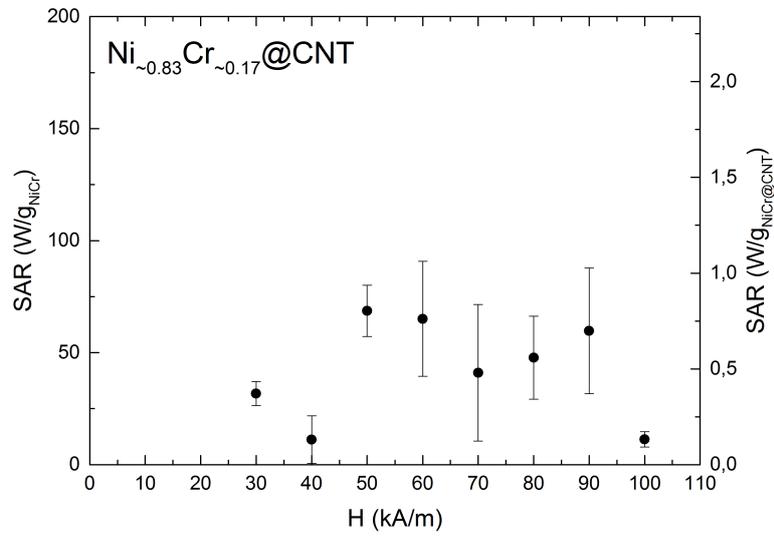


Abbildung 4.34: SAR-Werte als Funktion der Feldamplitude für RG-NiCr@CNT(5)-sol-H

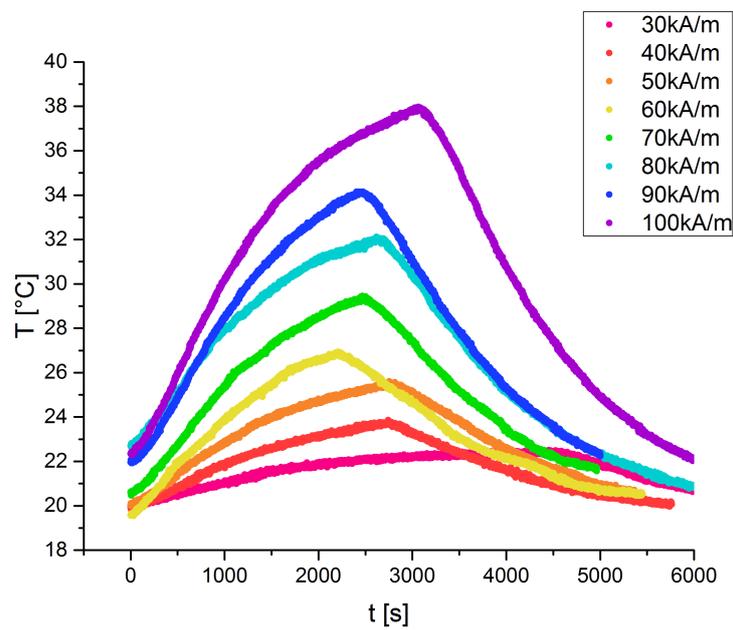


Abbildung 4.35: Temperaturverlauf bei unterschiedlichen Feldamplituden für RG-NiCr@CNT(9)-sol-H

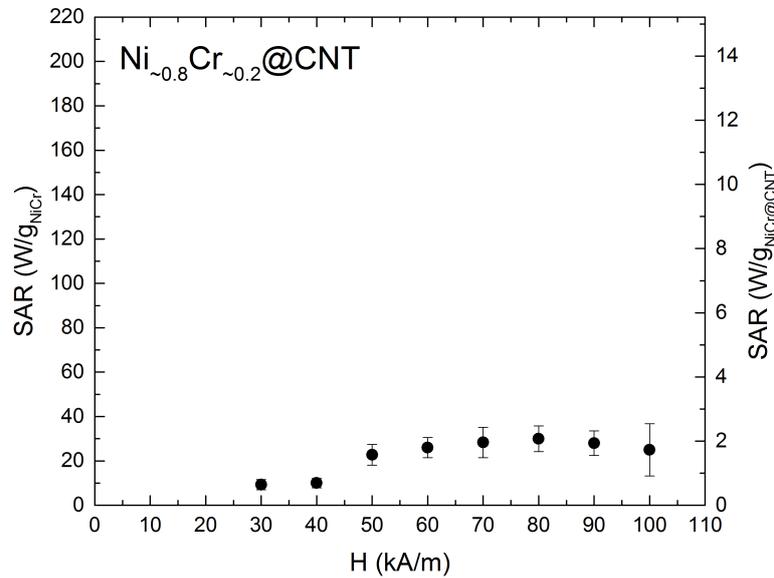


Abbildung 4.36: SAR-Werte als Funktion der Feldamplitude für RG-NiCr@CNT(9)-sol-H

Klar zu erkennen ist die quadratische Abhängigkeit der Heizleistung der meisten heizenden Proben von der Amplitude des externen Wechselfeldes. Lediglich für RG-FeNi@CNT(8)-sol-H ist eine Abhängigkeit des SAR von $SAR \propto H^{2,5}$ zu erkennen. Die quadratische Abhängigkeit lässt vermuten, dass die dissipierte Leistung durch Relaxationsprozesse, also durch die superparamagnetischen Partikel in der Probe hervorgerufen wurde. Sie ist jedoch sehr gering, da nur sehr wenige Partikel in den Proben klein genug sind, um die Bedingung $2\pi f = 1/\tau$ zu erfüllen. Die großen Partikel heizen nicht durch Relaxationsprozesse, sondern durch Hystereseverluste, welche bei kleinen Feldern auch sehr gering sind. Ihr Beitrag könnte für die $H^{2,5}$ -Abhängigkeit bei der Probe RG-FeNi@CNT(8)-sol-H verantwortlich gemacht werden.

Da die Partikel sich in Kohlenstoffnanoröhren befinden, sind sie selbst nicht frei beweglich. Vielmehr müsste die Brown-Relaxationszeit für die Kohlenstoffnanoröhren bestimmt werden. Sie haben einen Innendurchmesser von 100nm und eine unbekannte Länge, die ein Vielfaches größer als der Innendurchmesser ist, das hy-

drodynamische Volumen eines solchen Kohlenstoffnanoröhrchens ist daher als sehr groß anzunehmen. Somit ist zu vermuten, dass nach Gleichung (2.11) die Brown-Relaxationszeit die Zeitskala der kalorimetrischen Messung um ein Vielfaches übersteigt. Demnach ist davon auszugehen, dass der hier relevante Relaxationsprozess die Néel-Relaxation ist.

Für Partikel mit $1/\tau = 120 \text{ kHz}$ würde sich für KV mit $\tau_0 = 10^{-9} \text{ s}$ und $T = 300 \text{ K}$ ergeben:

$$KV = \ln(\tau/\tau_0)k_B T \quad (4.5)$$

$$KV = 2,79 * 10^{-20} \text{ J} \quad (4.6)$$

Nehmen wir für K den Bulk-Wert für FeNi mit $K_{Bulk} = 10^3 \text{ J m}^{-3}$ an, so ergäbe sich für den Durchmesser d der am meisten heizenden Partikel $d \approx 38 \text{ nm}$, was in die Größenordnung der am häufigsten auftauchenden Partikel fällt. Für größere Anisotropien wäre der Idealdurchmesser noch geringer. Die magnetischen Messungen ergaben eine breite Verteilung an Blockingtemperaturen und somit an Partikelgrößen. Es gibt zwar vermutlich Partikel mit idealer Größe in den Proben, jedoch gibt es sehr viele zu große Partikel. Eine breite Größenverteilung wirkt sich negativ auf die Heizleistung aus [34]. Trotz quadratischer Abhängigkeit des SAR von der Amplitude des externen Magnetfeldes ist der Heizleistungsbeitrag durch Relaxationsprozesse also als eher klein anzusehen.

Mit Hilfe von Gleichung (2.17) kann die maximal mögliche dissipierte Energie für geblockte Eindomänenmagnete bestimmt werden. Beispielhaft wurde diese Berechnung bei der Probe RG-FeNi@CNT(4)-melt-H durchgeführt:

$$H_C = 131 \text{ Oe} \approx 10 \text{ kA m}^{-1} \quad (4.7)$$

$$M_S = 10 \text{ emu/g} \quad (4.8)$$

$$A \approx 2\mu_0 H_C M_S \approx 2,513 * 10^{-4} \text{ J g}^{-1} \quad (4.9)$$

$$P = f \cdot A \approx 30 \text{ W g}^{-1} \quad (4.10)$$

Man erhält einen maximalen SAR von ca. 30 W g^{-1} durch Hystereseverluste, in der in dieser Arbeit durchgeführten Messung ist selbst bei 100 kA m^{-1} nur ein SAR von 22 W g^{-1} zu verzeichnen. Es ist also durchaus möglich, dass Heizbeiträge durch Hystereseverluste von Eindomänenmagneten existieren. Dass der Wert von 30 W g^{-1} unterschritten wurde, liegt daran, dass das Stoner-Wolfarth-Modell in seiner ursprünglichen Form nur für $T = 0 \text{ K}$ bzw. $f \rightarrow \infty$ gültig ist. Da wir bei $T = 300 \text{ K}$ messen, gelten komplexere, temperaturabhängige Zusammenhänge zwischen H_K und H_C [3]. Des Weiteren existiert auch eine Frequenzabhängigkeit des Koerzitivfeldes, weshalb die Hystereseurve bei 120 kHz durchaus anders sein kann als bei geringen Frequenzen wie bei der SQUID-Messung. Außerdem ist ersichtlich, dass bei den in der kalorimetrischen Untersuchung verwendeten Feldern die Hysterese noch nicht komplett durchlaufen ist, weshalb auch die Fläche der Hystereseurve kleiner ausfällt.

Vergleicht man die Heizleistungen der Proben mit den Hysteresekurven in Abschnitt 4.2, so ist ein Zusammenhang erkennbar. Die am besten heizende Probe (RG-FeNi@CNT(8)-sol-H) hat auch die größte Hysterese bei Raumtemperatur. Die nicht-heizenden NiCr@CNT-Proben weisen auch keine Hysterese vor. Dies lässt vermuten, dass den Hauptbeitrag zur Heizleistung die ferromagnetischen Hystereseverluste der geblockten Eindomänenmagnete in den Proben darstellen und die Partikeldurchmesser zu groß für eine effiziente Heizung durch Relaxationsprozesse sind.

Da die Proben sehr schlecht heizten, musste sehr lange gemessen werden, um einen merklichen Temperaturanstieg zu verzeichnen. In diesem Fall spielt jedoch die Heizleistung des Faradayschen Käfigs eine Rolle, dessen Korrektur einen systematischen Fehler in die Messung einführt. Es wurde daher beispielhaft an RG-FeNi@CNT (4)-melt-H untersucht, ob das Ergebnis für eine Bestimmung der Anfangssteigung nach unter 100 s Messzeit (siehe Abbildung 4.37) in der selben Größenordnung liegt (siehe Tabelle 4.7), wie das Ergebnis aus der im Versuch angewandten Methode, oder ob eine Überkorrektur vorherrscht. Insbesondere für schwache Felder ist die Differenz der ermittelten Temperaturänderungsraten gering. Für größere Felder steigt die Differenz jedoch an. Der Faradaysche Käfig heizt für stärkere Felder deutlich schneller und stärker auf, weshalb der Zeitraum,

in dem er nicht signifikant zur gemessenen Heizleistung beiträgt, kleiner wird.

dT/dt aus exponentiellem Fit [$^{\circ}\text{C}/\text{s}$]	dT/dt aus linearem Fit [$^{\circ}\text{C}/\text{s}$]	Differenz [$^{\circ}\text{C}/\text{s}$]
$0,00125 \pm 2 * 10^{-5}$	$0,00165 \pm 10^{-4}$	$\approx 4 * 10^{-4}$
$0,00268 \pm 1 * 10^{-4}$	$0,00381 \pm 10^{-4}$	$\approx 10^{-3}$
$0,00597 \pm 3 * 10^{-4}$	$0,00635 \pm 10^{-4}$	$\approx 4 * 10^{-4}$
$0,00817 \pm 1 * 10^{-4}$	$0,00828 \pm 10^{-4}$	$\approx 10^{-4}$
$0,01131 \pm 3 * 10^{-4}$	$0,01362 \pm 10^{-4}$	$\approx 2 * 10^{-3}$
$0,01436 \pm 4 * 10^{-4}$	$0,01833 \pm 10^{-4}$	$\approx 4 * 10^{-3}$
$0,01749 \pm 2 * 10^{-4}$	$0,02332 \pm 10^{-4}$	$\approx 6 * 10^{-3}$
$0,01816 \pm 3 * 10^{-3}$	$0,02138 \pm 10^{-4}$	$\approx 3 * 10^{-3}$

Tabelle 4.7: Vergleich der Temperaturänderungsraten für die verschiedenen Steigungsbestimmungsmethoden.

Da jedoch für die Heizleistungsbestimmung über die anfängliche Steigung Temperaturgleichgewicht herrschen muss - was in unserer Messung nicht immer der Fall war - und da das Rauschen des Thermometers zu groß war, um bei unseren Heizleistungen nach 100 s sinnvolle Aussagen möglich zu machen, ist die korrigierte Methode mit längerer Messzeit bei unseren Proben vorzuziehen. Untersuchungen haben ergeben, dass der Fehler der SAR-Bestimmung mittels initialer Steigung mit größeren Heizzeiten steigt [39]. Für gut heizende Proben erfolgt eine merkbare Temperaturerhöhung bereits nach 100 s, weshalb dort das Rauschen im Vergleich zur Temperaturänderung klein genug ist, um eine Heizleistungsbestimmung über die anfängliche Steigung möglich zu machen. Da dort der systematische Fehler der Korrektur nicht einfließt, ist diese Herangehensweise dort vorzuziehen.

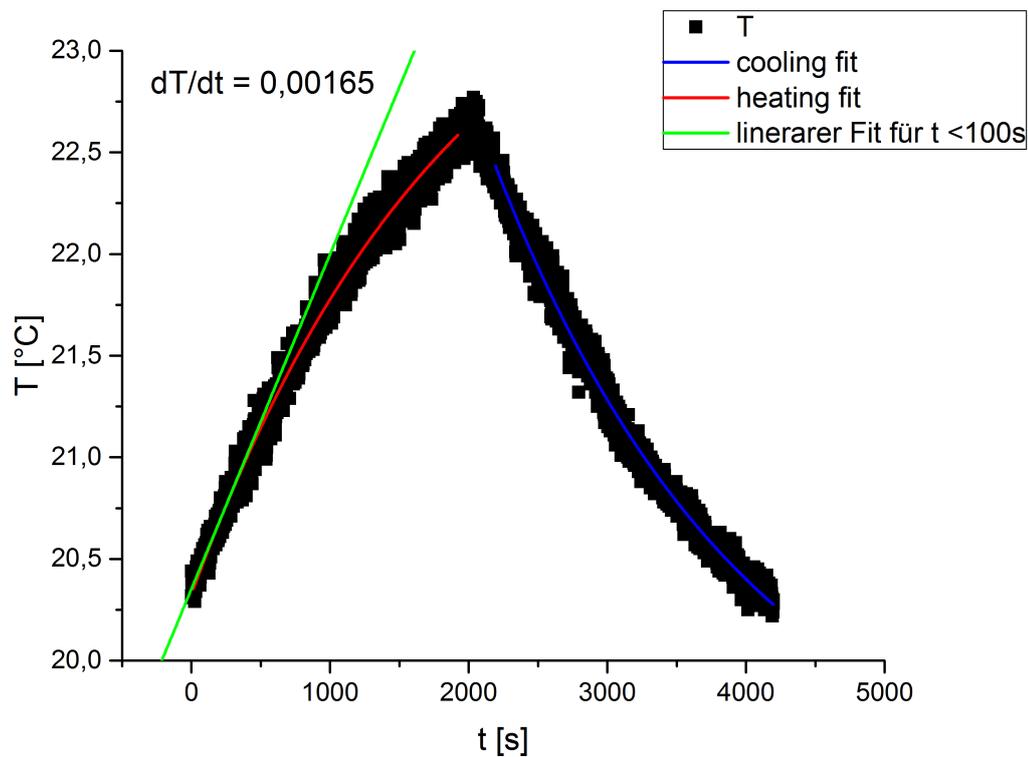


Abbildung 4.37: Beispiel der linearen Anpassung für $t < 100$ s im Vergleich zur Anpassung mittels exponentieller Kurve für den restlichen Zeitraum der Messung für die Probe RG-FeNi@CNT (4)-melt-H bei $H = 50 \text{ kA m}^{-1}$.

4.4 Fehlerbetrachtung

In die SAR-Messung fließen verschiedene Fehler ein. Erste Fehlerquelle ist die Massenbestimmung der Probe. Die Nanopartikel waren trotz Behandlung mit einem elektrostatischen Entlader elektrostatisch geladen, was ein Umfüllen in die in der kalorimetrischen Messung verwendeten Glasfläschchen deutlich erschwerte. Die Partikel neigen deswegen auch dazu, sich zu verflüchtigen, was die Massenbestimmung erschwert. Bei jeder Behandlung mit dem Ultraschallfinger geht ein Teil der präparierten Lösung verloren und haftet am Gerät. Eine Kontrollmessung nach mehrmaligem Dispergieren ergab, dass dadurch ein Verlust von weniger als 10%

Flüssigkeitsmasse zu zu verzeichnen ist. Wenn jedoch davon ausgegangen wird, dass eine homogene Dispersion vorliegt, so sollte dabei der Wert für m^* annähernd konstant bleiben, da es sich um den Quotienten aus Masse der Gesamtlösung und Masse der Nanopartikel handelt. Gehen 10% der Gesamtflüssigkeit verloren, so gehen auch ungefähr 10% der Nanopartikel verloren. Während der Messung ist das mit der Dispersion gefüllte Glasfläschchen nicht verschlossen, weshalb ein Teil der Flüssigkeit vor allem bei höheren Temperaturen verdunsten kann. Hier verdunstet jedoch nur das Wasser und Nanopartikel bleiben zurück, was den Wert für m^* verändert. Der so entstehende Fehler wurde in der Massenbestimmung berücksichtigt.

Bei der Bestimmung der Temperatursteigung sollte sich nach unserer Methode ein konstanter Wert der Heizleistung der Probe für alle Temperaturen ergeben. Da die Heizleistungen jedoch sehr klein sind und es zu leichten Temperaturfluktuationen im Labor (z.B. durch das Öffnen der Tür) kommen kann, die diese Steigung beeinflussen, gibt es schwache Abweichungen vom konstanten Wert. Hier wurde der mittlere Wert der entstandenen Gerade gewählt und als Fehler die Abweichung von diesem Wert an den Enden der Gerade.

Auch das nicht ausreichend charakterisierte Verhalten des Faradayschen Käfigs hat hier Einfluss auf das Messergebnis. So wurde für die effektive Heizleistung durch den Faradayschen Käfig ein konstanter Wert angenommen, was jedoch nicht der Realität entspricht, da dieser sich mit der Zeit selber aufheizt und somit mit der Zeit auch einen entsprechend höheren Heizbeitrag liefert.

Die Korrekturmessungen mit reinem Wasser wurden an anderen Tagen durchgeführt, als die Messungen an den Proben, weshalb es durch veränderte Umweltbedingungen verursachte systematische Abweichungen gibt.

Der Faradaysche Käfig sollte daher zu Verbesserung der Genauigkeit der Messung entweder isoliert, vergrößert, oder abgebaut werden. Sind die Wände des Käfigs weiter von der Probe entfernt, so ist ein geringerer Einfluss durch den Käfig zu erwarten.

Eine weitere Fehlerquelle könnte das ungleichmäßige Aufheizen der Probe sein. Durch Konvektionsströme kommt es zu plötzlichen Temperaturänderungen an der Thermometerspitze, welche am Boden des Glasgefäßes positioniert wurde. Un-

tersuchungen zur idealen Positionierung des Thermometers ergaben, dass dieses möglichst mittig knapp unter der Oberfläche der Flüssigkeit positioniert werden sollte, um gemessene Temperaturfluktuationen durch Konvektion zu vermindern [39].

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von mit Eisen-Nickel-Partikeln und Nickel-Chrom-Partikeln gefüllten Kohlenstoffnanoröhren, des Zusammenhangs dieser Eigenschaften mit Morphologie, Zusammensetzung und Struktur dieser Materialien sowie die Untersuchung ihrer Heizeigenschaften in magnetischen Wechselfeldern im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit für die Hyperthermie. Die Proben wurden von Rasha Ghunaim am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung synthetisiert, von ihr durchgeführte Elektronenmikroskopaufnahmen und thermogravimetrische Analysen lieferten dabei Aufschluss über die jeweilige Struktur und Zusammensetzung der Materialien. Im Zuge dieser Arbeit wurden die Materialien mit Hilfe eines Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Kalorimetrische Messungen in externen magnetischen Wechselfeldern mit einer Frequenz von 120 kHz und Amplituden zwischen 30 kA m^{-1} und 100 kA m^{-1} lieferten Aufschluss über die Verwendbarkeit der Materialien für die magnetische Hyperthermie.

Die Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen der Proben zeigen Nanoröhrenstrukturen mit eingeschlossenen metallischen Partikeln verschiedener Metallzusammensetzung. Die Größe der Partikel variiert dabei stark. Die thermogravimetrischen Analysen offenbarten für alle Proben einen Metallmassenanteil von weniger als 5%. Die magnetischen Untersuchungen ergaben für die FeNi@CNT-Proben ein bei Zimmertemperatur ferromagnetisches Verhalten, für die NiCr@CNT-Proben ergab sich ein bei Zimmertemperatur superparamagnetisches Verhalten. Des Weiteren wurde die aus den Elektronenmikroskopie-Aufnahmen entstandene Vermutung, es sei eine breite Größenverteilung vorhanden, durch die magnetischen Un-

tersuchungen bestätigt. So ergab sich für alle untersuchten Proben eine breite Verteilung an Blockingtemperaturen, welche direkt mit der Partikelgröße korreliert. Für die FeNi@CNT-Proben lassen die magnetischen Untersuchungen zusätzlich ein Vorhandensein von mehrdomänigen Ferromagneten vermuten.

Die Heizeigenschaften aller Proben sind gering, weshalb sie für die magnetische Hyperthermie ungeeignet sind. So ist der SAR für RG-FeNi@CNT(8)-sol-H, die am besten heizende der untersuchten Proben, bei 100 kA m^{-1} nur bei ca. 45 W g^{-1} . Im Vergleich zu bereits kommerziell erreichten Heizraten ist dies verschwindend gering. Die NiCr@CNT-Proben heizten im Rahmen des Messfehlers nicht. Eine Erklärung hierfür kann in den Untersuchungen zur Zusammensetzung der Partikel und aus den magnetischen Untersuchungen gefunden werden: zum einen ist die Füllrate der Proben sehr gering, zum anderen herrscht eine sehr breite Größenverteilung vor, was den maximal erreichbaren SAR durch Relaxationsprozesse deutlich herabsetzt. Beides könnte in zukünftigen Syntheseverfahren optimiert werden. Schwache Heizeffekte treten zwar durch ferromagnetische Hystereseverluste auf, die meisten Partikel sind jedoch zu groß und haben eine zu hohe Anisotropie um effizient mittels Relaxationsprozessen zu heizen. Für die Hyperthermie wird jedoch das Heizen mittels Relaxationsprozessen bevorzugt, da so deutlich höhere Heizleistungen bei schwächeren Feldern erreicht werden können und kleinere, superparamagnetische Partikel, weniger verklumpen als größere ferromagnetische Partikel, und somit biokompatibler sind. Das Verwenden von kleineren Kohlenstoffnanoröhren mit beispielsweise einem Innendurchmesser von nicht mehr als 30 nm würde hier eine Obergrenze für die Partikeldurchmesser liefern, zusätzlich die Größenverteilung schmälern und würde somit wahrscheinlich befriedigendere Ergebnisse liefern. Durch das Einlagern der Partikel in Kohlenstoffnanoröhren wird die Möglichkeit des Heizens durch Brown-Relaxation genommen, da die Partikel dann nicht mehr frei beweglich sind und das hydrodynamische Volumen der Kohlenstoffnanoröhren selber zu hoch ist. Eine optimale Umhüllung der Nanopartikel ist daher woanders zu suchen, beispielsweise liefert eine Aminosilan-Ummantelung für Nanopartikel gute Dispersionseigenschaften, ohne dabei auf Brown-Relaxationsprozesse zu verzichten [25].

Die hier untersuchten Materialien könnten also optimiert werden und mit ver-

besserten Syntheseverfahren durchaus bessere Heizleistungen erzielen, so dass sie für die Hyperthermie in Frage kommen könnten. Bisher sind jedoch Eisenoxid-Nanopartikel weiterhin am besten für die magnetische Hyperthermie geeignet.

Literaturverzeichnis

- [1] Mannan Ali. Growth and study of magnetostrictive FeSiBC thin films for device applications. Phd thesis, University of Sheffield, 1999. online link: <http://www.study-on-line.co.uk/whoami/thesis/chap5.html>.
- [2] C. D. Graham B. D. Cullity. Introduction To Magnetic Materials. Wiley, 2. edition, 2009.
- [3] J. Carrey, B. Mehdaoui, and M. Respaud. Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization. Journal of Applied Physics, 109(8), 2011.
- [4] Daniel C.F. Chan, Dmitri B. Kirpotin, and Paul A. Bunn. Synthesis and evaluation of colloidal magnetic iron oxides for the site-specific radiofrequency-induced hyperthermia of cancer. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 122(1):374 – 378, 1993.
- [5] Website des Institute of Rock Magnetism. http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m_d/hg2m_d.html.
- [6] Rasha Ghunaim. unpublished.
- [7] R.T Gordon, J.R Hines, and D Gordon. Innovative approaches to cancer intracellular hyperthermia a biophysical approach to cancer treatment via intracellular temperature and biophysical alterations. Medical Hypotheses, 5(1):83 – 102, 1979.
- [8] Alberto P. Guimarães. Principles of Nanomagnetism. Springer, 2009.

-
- [9] R Hergt, R Hiergeist, M Zeisberger, G Glöckl, W Weitschies, L.P Ramirez, I Hilger, and W.A Kaiser. Enhancement of AC-losses of magnetic nanoparticles for heating applications. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 280(2–3):358 – 368, 2004.
- [10] Rudolf Hergt, Silvio Dutz, Robert Müller, and Matthias Zeisberger. Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy. Journal of Physics: Condensed Matter, 18(38):S2919, 2006.
- [11] E. M. M. Ibrahim, Silke Hampel, A. U. B. Wolter, M. Kath, A. A. El-Gendy, R. Klingeler, Christine Täschner, Vyacheslav O. Khavrus, Thomas Gemming, Albrecht Leonhardt, and Bernd Büchner. Superparamagnetic FeCo and FeNi nanocomposites dispersed in submicrometer-sized C spheres. The Journal of Physical Chemistry C, 116(42):22509–22517, 2012.
- [12] Pyrograf Products Inc. <http://pyrografproducts.com>. Offizielle Website von Pyrograf Products Inc.
- [13] U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, and Y. Xia. Superparamagnetic colloids: Controlled synthesis and niche applications. Advanced Materials, 19(1):33–60, 2007.
- [14] A. Jordan. Thermotherapy using magnetic nanoparticles: Principles and clinical application of nanotherapy. Euronanoforum 2005 - Nanotechnology and the Health of the EU Citizen in 2020, 2005.
- [15] A. Jordan, K. Maier-Hauff, P. Wust, B. Rau, and M. Johannsen. Thermotherapy using magnetic nanoparticles. Der Onkologe, 13(10):894–902, 2007.
- [16] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling, J. Krause, W. Wlodarczyk, B. Sander, Th. Vogl, and R. Felix. Effects of magnetic fluid hyperthermia (MFH) on C3H mammary carcinoma in vivo. International Journal of Hyperthermia, 13(6):587–605, 1997. PMID: 9421741.
- [17] Matthias Kath. Untersuchung nanoskaliger Eisenoxide für die magnetische Hyperthermie. Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 2011.
-

-
- [18] Charles Kittel. Einführung in die Festkörperphysik. Oldenbourg, 15. unver. Auflage, 2013.
- [19] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: A review on ideal and real systems. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 8:2836–2857, 2008.
- [20] Sophie Laurent, Silvio Dutz, Urs O. Häfeli, and Morteza Mahmoudi. Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. Advances in Colloid and Interface Science, 166(1–2):8 – 23, 2011.
- [21] Luxtron. Fluoroptic®Thermometer: Probes and Accessories.
- [22] R. Issels M. Falk. Hyperthermia in oncology. International Journal of Hyperthermia, 17(1):1–18, 2001.
- [23] E. Popiel A. Chobrak M. Kadziolka-Gawel, W. Zarek. The crystal structure and magnetic properties of selected fcc FeNi and Fe₄₀Ni₄₀B₂₀alloys. Acta Phys. Pol. A, 117(2):412, 2010.
- [24] A. Mager. Über den Einfluß der Korngröße auf die Koerzitivkraft. Annalen der Physik, 446(1):15–16, 1952.
- [25] Klaus Maier-Hauff, Frank Ulrich, Dirk Nestler, Hendrik Niehoff, Peter Wust, Burghard Thiesen, Helmut Orawa, Volker Budach, and Andreas Jordan. Efficacy and safety of intratumoral thermotherapy using magnetic iron-oxide nanoparticles combined with external beam radiotherapy on patients with recurrent glioblastoma multiforme. Journal of neuro-oncology, 103(2):317—324, June 2011.
- [26] Olivier Margeat, Diana Ciuculescu, Pierre Lecante, Marc Respaud, Catherine Amiens, and Bruno Chaudret. NiFe nanoparticles: A soft magnetic material? Small, 3(3):451–458, 2007.
- [27] Nicolas Zorn Morales. Untersuchung verschiedener Kohlenstoffummantelter Cobalt- und Eisenverbindungen für die magnetische Hyperthermie. Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, Oktober 2014.
-

-
- [28] Q A Pankhurst, J Connolly, S K Jones, and J Dobson. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. Journal of Physics D: Applied Physics, 36(13):R167, 2003.
- [29] W. Shorey R. Hanselman J. Parrott C. Taylor R. Gilchrist, R. Medal. Selective inductive heating of lymph nodes. Annals of Surgery, 146(4):596, 1957.
- [30] R. Ramprasad, P. Zurcher, M. Petras, M. Miller, and P. Renaud. Magnetic properties of metallic ferromagnetic nanoparticle composites. Journal of Applied Physics, 96(1):519–529, 2004.
- [31] R.W. Rand, H.D. Snow, D.G. Elliott, and G.M. Haskins. Induction heating method for use in causing necrosis of neoplasm, October 8 1985. US Patent 4,545,368.
- [32] H I Robins, D Rushing, M Kutz, K D Tutsch, C L Tiggelaar, D Paul, D Spriggs, C Kraemer, W Gillis, C Feierabend, R Z Arzoomanian, W Longo, D Alberti, F d’Oleire, R P Qu, G Wilding, and J A Stewart. Phase I clinical trial of melphalan and 41.8 degrees C whole-body hyperthermia in cancer patients. Journal of Clinical Oncology, 15(1):158–64, 1997.
- [33] H.Ian Robins, J.Paul Woods, Cynthia L. Schmitt, and Justin D. Cohen. A new technological approach to radiant heat whole body hyperthermia. Cancer Letters, 79(2):137 – 145, 1994.
- [34] R.E. Rosensweig. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 252:370 – 374, 2002. Proceedings of the 9th International Conference on Magnetic Fluids.
- [35] Maximilian Schmidt. Untersuchungen zu $\text{CoFe}_{1-x}\text{@C}$ Nanopartikeln in der magnetischen Hyperthermie. Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 2013.
- [36] N. Semmar, J.L. Tanguier, and M.O. Rigo. Analytical expressions of specific heat capacities for aqueous solutions of CMC and CPE. Thermochimica Acta, 419(1–2):51 – 58, 2004.
- [37] S. Takahashi and S. Kobayashi. Rayleigh relation and scaling power laws in minor hysteresis loops. Philosophical Magazine, 91(17):2216–2226, 2011.
-

-
- [38] Rowan Caradoc Temple, Andrei P. Mihai, Dario Alejandro Arena, and Christopher H. Marrows. Ensemble magnetic behaviour of interacting CoFe nanoparticles. Frontiers in Physics, 3(52), 2015.
- [39] S. Y. Wang, S. Huang, and D. A. Borca-Tasciuc. Potential sources of errors in measuring and evaluating the specific loss power of magnetic nanoparticles in an alternating magnetic field. IEEE Transactions on Magnetics, 49(1):255–262, Jan 2013.
- [40] H. L. Wen, J. S. Dahele, D. Mehal, William H. S. Chan, and Dennis Y. K. Wen. Application of invasive microwave hyperthermia for the treatment of gliomas. Journal of Neuro-Oncology, 6(1):93–101.
- [41] Hannes Nowak Wilfried Andrä. Magnetism in Medicine. Wiley, Second, Completely Revised and Enlarged Edition, 2007.
- [42] Peter Wust, Johanna Gellermann, Christian Harder, Wolfgang Tilly, Beate Rau, Stefan Dinges, Peter Schlag, Volker Budach, and Roland Felix. Rationale for using invasive thermometry for regional hyperthermia of pelvic tumors. International Journal of Radiation Oncology*Biophysics, 41(5):1129 – 1137, 1998.
-

Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 13. 04. 2016,
