

**Department of Physics and Astronomy
University of Heidelberg**

Bachelor Thesis in Physics
submitted by

Lukas Maximilian Gries

born in Frankfurt a. M. (Germany) in 1997

January 2019

Analyse magnetischer Nanopartikel in Kohlenstoffnanoröhren zur Anwendung in der magnetischen Hyperthermie

This Bachelor Thesis has been carried out by Lukas Maximilian Gries at the
Kirchhoff Institute in Heidelberg
under the supervision of
Prof. Dr. Rüdiger Klingeler

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die magnetischen und kalorimetrischen Eigenschaften von zehn verschiedenen in Kohlenstoffnanoröhren eingelagerten magnetischen Nanopartikeln in Hinblick auf die Anwendung in der magnetischen Hyperthermie experimentell untersucht. Die Proben wurden strukturell mittels Röntgendiffraktometrie untersucht und ihr magnetischer Zustand durch Magnetometrie charakterisiert. Des Weiteren wurde die Heizleistung in Form der spezifischen Absorptionsrate (SAR) und deren Feldabhängigkeit aus kalorimetrischen Messungen bestimmt. Von den zehn Proben zeigen die FeNi-Proben die höchsten Heizleistungen mit SAR-Werten bis zu 600 W/g bei 100 kA/m, jedoch weist einzig die FeNi-12-sol (12h, 500)-Probe ein rein superparamagnetisches Verhalten auf. Die Heizleistungen der Fe₃Ga-Proben sind mit einem maximalen SAR-Wert von 346 W/g etwas geringer als diejenigen der FeNi-Proben. Darüber hinaus ist eine Mischung aus ferro- und superparamagnetischem Verhalten zu beobachten, welches durch die breite Verteilung der Teilchendurchmesser zu erklären ist. Bei den Co₂FeGa-Proben weist eine Probe superparamagnetisches Verhalten und eine Heizleistung im Bereich der Fe₃Ga-Proben auf. Die NiCr- und NiCu-Proben sind ebenfalls superparamagnetisch, zeigen jedoch Heizleistungen unter 35 W/g bei hohen Feldstärken. Für die direkte medizinische Anwendung eignet sich aufgrund der geringeren Heizleistung im Vergleich zu den heutzutage verwendeten Eisenoxidnanopartikeln keine der untersuchten Proben, wobei zudem die mögliche Toxizität der Nanopartikel zu berücksichtigen ist.

Abstract

In this work magnetic and calorimetric properties of ten different samples nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes were analysed in view of their applicability in magnetic hyperthermia. The structure of the samples was investigated by powder XRD and the magnetic characterisation was carried out by means of a SQUID-magnetometer. Furthermore, the heating capacity in form of the specific absorption rate (SAR) and its field dependence was determined from calorimetric measurements. Out of the ten samples, the FeNi-samples exhibit the highest heating capacity with SAR values up to 600 W/g at 100 kA/m. However, only the FeNi-12-sol (12h, 500) sample shows purely superparamagnetic behaviour. In comparison to the FeNi-samples, the Fe₃Ga-samples display slightly lower heating capacities with a maximum SAR-value of 346 W/g. In addition, a mixture of ferro- and superparamagnetic behaviour is observed for these samples which can be explained by the broad distribution of particle diameters. From the Co₂FeGa samples only the untreated one exhibits heating capacities comparable to the Fe₃Ga samples as well as superparamagnetic behaviour. The NiCr and NiCu samples display superparamagnetic behaviour too, yet their heating capacity does not exceed 35 W/g even at high field strength. Presumably, none of the samples are suitable for direct medical application, due to their heating capacities residing below those of the nowadays used ironoxide-nanoparticles. Furthermore, the possible toxicity of the nanoparticles has to be taken into account.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1. Magnetismus in Festkörpern	3
2.2. Dia- und Paramagnetismus	3
2.3. Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus	4
2.4. Ferromagnetische Domänen	5
2.5. Anisotropie	7
2.6. Superparamagnetismus	7
2.6.1. Charakterisierung	7
2.6.2. Feldverhalten	8
2.6.3. Brown-Relaxation	9
2.7. Dissipationsmechanismen	10
2.7.1. Superparamagnetismus	10
2.7.2. Ferromagnetismus	11
3. Messmethoden und Datenauswertung	13
3.1. Magnetisierungsmessungen	13
3.2. Kalorimetrische Messung	14
3.3. Kristallitgrößenbestimmung mit XRD	17
4. Ergebnisse und Diskussion	19
4.1. Proben und Morphologie	19
4.2. SQUID-Magnetometrie	23
4.2.1. Blocking-Temperatur	23
4.2.2. Koerzitivfelder und Sättigungsmagnetisierung	25
4.2.3. Anisotropiekonstanten	26
4.2.4. Korrigierte Teilchendurchmesser	28
4.2.5. Weitere Besonderheiten	29
4.2.6. Fazit	30
4.3. Hyperthermie Ergebnisse	33
4.3.1. SAR-Bestimmung	33
4.3.2. Vergleich der Proben	34
4.3.3. Feldabhängigkeit SAR(H)	37
4.3.4. Gültigkeit der Linear Response Theorie	39
4.3.5. Relevanz für die medizinische Anwendung	40
5. Zusammenfassung und Ausblick	41

A. Appendix	43
A.1. Probenpräparation	43
A.2. SQUID-Magnetometer Messungen	44
A.3. Kalorimetrische Messungen	54

1. Einleitung

Die Nanotechnologie ist einer der größten Forschungsbereiche dieser Zeit und auch aus dem Alltag, z.B. in Form von Prozessoren, nicht mehr wegzudenken. Ein Teilgebiet dieses Forschungsfeldes ist der Nanomagnetismus, welcher die magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln behandelt. Ein Nanopartikel ist ein Teilchen, welches räumlich Ausdehnungen im Bereich von Nanometern besitzt. Die magnetischen Eigenschaften dieser Nanopartikel sind teilweise drastisch anders als die Eigenschaften makroskopischer Körper aus demselben Material. Dies wird unter anderem durch das größere Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis und eine gebrochene Translationssymmetrie des Kristalls verursacht [1]. Die bei Größenreduktion auftretenden magnetischen Eigenschaften der Partikel werden unter anderem in so unterschiedlichen Bereichen wie Informationsspeicherung, Lautsprechertechnologie und Biomedizin verwendet [1].

Besonders in der Biomedizin existieren viele Anwendungsmöglichkeiten magnetischer Nanopartikel, zu denen unter anderem der gezielte Transport von Wirkstoffen und die Verbesserung der Bildgebung durch Magnetresonanztomographie (MRI, Magnetic Resonance Imaging) zählen [2]. Eine weitere wichtige Anwendung besteht in der Tumorbehandlung durch das Erzeugen einer Temperaturerhöhung im Tumor. Dieses Verfahren wird magnetische Hyperthermie (MH) genannt und bedient sich des Effekts der Energiedissipation von Nanopartikeln in einem magnetischen Wechselfeld. Diese Methode besitzt den Vorteil, dass der Tumor präzise und gleichmäßig erhitzt werden kann im Vergleich zur klassischen Thermoablation, bei welcher der Tumor gemeinsam mit dem Gewebe in der näheren Umgebung auf 55°C bis knapp unter 100°C erhitzt wird [2][3]. Dafür werden in der MH die magnetischen Nanopartikel in die Tumorzellen injiziert. Diese erhitzen den Tumor dann in einem AC-Magnetfeld, wodurch ihr Wachstum gehemmt werden soll [4][5]. Hierzu werden superparamagnetische Nanopartikel verwendet, weil diese einerseits keine permanente Magnetisierung nach der Behandlung aufweisen und andererseits bei geringen Feldstärken hohe Heizleistungen erzielen. Letzteres ist wichtig, da bei zu hohen Feldstärken und Frequenzen ein Unwohlsein des Patienten aufgrund im restlichen Körper induzierter Kreisströme auftritt. Experimentell stellte Brezovich einen Grenzwert für das Produkt von Frequenz und Feldstärke von $4,85 \cdot 10^8 \text{ A/ms}$ fest, bei dem Patienten die Behandlung ohne größeres Unwohlsein über mehr als eine Stunde aushielten [6]. Aufgrund dieser Einschränkungen werden besonders magnetische Nanopartikel mit hohen Heizleistungen benötigt, welche außerdem biokompatibel sein müssen.

Von Interesse für die Anwendung in der MH wären zudem Nanopartikel mit einer Curie-Temperatur von $T_C = 45^{\circ}\text{C}$. Diese Teilchen würden bei 45°C automatisch aufhören [7] das Gewebe zu heizen, da sie bei dieser Temperatur ihre ferromagnetischen Eigenschaften verlieren. Eine weitere Methode, welche gerade erforscht wird, beinhaltet die Verwendung von magnetischen Nanoscheiben. Diese werden ebenfalls in den Tumor injiziert und durch ein Magnetfeld in Rotation versetzt, wodurch sie die Tumorzellen

mechanisch zerstören können [8].

In dieser Arbeit wurden zehn verschiedene Proben von in Kohlenstoffnanoröhren eingebrachter magnetischer Nanopartikel auf ihre magnetischen und kalorimetrischen Eigenschaften untersucht. Dabei standen besonders die Heizleistung und der magnetische Zustand im Fokus, welche verwendet werden, um die Zweckmäßigkeit der Proben für die magnetische Hyperthermie zu evaluieren. Diese Eigenschaften werden mit Hilfe von XRD-Diffraktometrie, SQUID-Magnetometrie und kalorimetrischen Fluid-Messungen bestimmt.

Zunächst werden einige theoretische Grundlagen behandelt und der Aufbau des Experiments erklärt. Anschließend werden die Ergebnisse vorgestellt, analysiert und vor dem Hintergrund der magnetischen und kalorimetrischen Eigenschaften diskutiert.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Magnetismus in Festkörpern

Im Folgenden werden einige essentielle Formeln zu den magnetischen Eigenschaften von Festkörpern erläutert. Die magnetische Flussdichte \mathbf{B} in einem Festkörper ergibt sich durch

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

wobei \mathbf{H} die magnetische Feldstärke und $\mu_0 \approx 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{N}{A}$ die Vakuumpermeabilität ist. Die Magnetisierung

$$\mathbf{M} = n\bar{\boldsymbol{\mu}} \quad (2.2)$$

ergibt sich aus der Teilchendichte n und dem mittleren Dipolmoment $\bar{\boldsymbol{\mu}}$. Aus dem Verhältnis von \mathbf{M} und \mathbf{H} ergibt sich die statische magnetische Suszeptibilität

$$\chi_{ij} = \frac{M_i}{H_j} \quad (2.3)$$

welche die magnetischen Eigenschaften eines Festkörpers charakterisiert und eine tensorielle Größe ist. χ kann oft vereinfacht als Skalar behandelt werden [9].

2.2. Dia- und Paramagnetismus

Diamagnetische Stoffe haben eine negative Suszeptibilität, weil das im Festkörper induzierte Feld dem externen entgegenwirkt. Dieser Effekt ist auf die Kreisbewegung der Elektronen zurückzuführen, welche als Kreisstrom identifiziert werden können. Das Einschalten eines externen Feldes induziert dann nach der Lenzschen Regel einen weiteren Strom, welcher der Flussänderung entgegenwirkt. Grundsätzlich zeigt jeder Stoff diamagnetisches Verhalten, jedoch dominiert dieses nicht immer die magnetischen Eigenschaften des Stoffes.

Paramagnete zeichnen sich durch eine positive Suszeptibilität aus, weil induziertes und externes Feld gleichgerichtet sind. Paramagnetismus tritt in Materialien mit permanenten magnetischen Dipolmomenten auf. Diese entstehen durch ungepaarte Elektronen nur teilweise gefüllter Schalen des Atoms. Ohne externes Feld haben Paramagnete keine permanente Magnetisierung, da thermische Fluktuationen eine zufällige Ausrichtung

der Dipolmomente verursachen. Erst durch ein externes Feld richten sich die Dipolmomente entlang demselben aus und eine Magnetisierung ist messbar. Des Weiteren zeigt die magnetische Volumenssuszeptibilität eine inverse Temperaturabhängigkeit, welche durch das Curie Gesetz $\chi = \frac{C}{T}$ von Paramagneten mit der Curie-Konstante C beschrieben werden kann.

2.3. Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus

Im Gegensatz zum Paramagnetismus existiert bei Ferro- (FM), Antiferro- (AF) und Ferrimagneten (FiM) ohne externes Feld eine langreichweitige Ordnung der magnetischen Dipolmomente. Diese Ordnung besteht jedoch nur unterhalb einer kritischen Temperatur. Oberhalb jener Temperatur ist erneut paramagnetisches Verhalten zu beobachten. Für Ferromagnete ist die kritische Temperatur zum Beispiel die Curie-Temperatur T_C .

Die drei Ordnungen sind in Abbildung 2.1 aufgeführt. Im FM sind benachbarte magnetische Momente parallel angeordnet, wodurch eine dauerhafte Magnetisierung messbar ist. Bei AF und FiM hingegen sind benachbarte magnetischen Momente antiparallel angeordnet. Diese Ordnung kann als zwei oder mehr übereinander liegende ferromagnetische Gitter betrachtet werden, deren Spinausrichtung verschieden ist [10]. Beim AF heben sich die magnetischen Momente der Untergitter gegenseitig auf, wohingegen im FiM eine dauerhafte lokale Netto-Magnetisierung messbar ist.

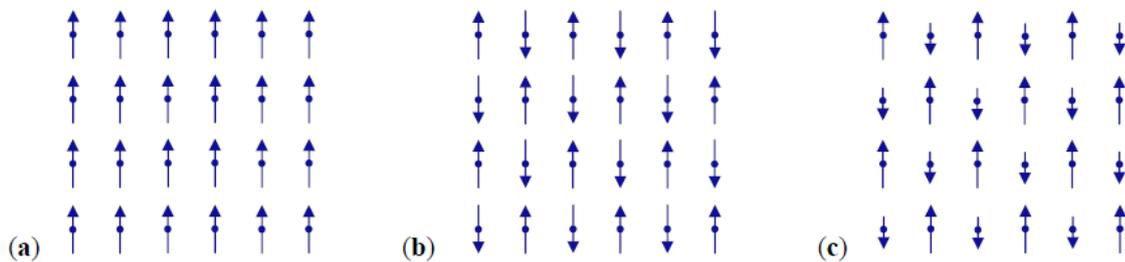


Abbildung 2.1.: Magnetische Ordnung: a) Ferromagnetisch b) Antiferromagnetisch c) Ferrimagnetisch (entnommen aus [9])

Die Ordnung der magnetischen Momente gründet auf einer Austauschwechselwirkung der Elektronen, welche durch das Pauli-Prinzip verursacht wird. Nach dem Pauli-Prinzip führt je nach Anordnung der Atome und ihrer ungepaarten Elektronen eine parallele oder auch antiparallele Anordnung der magnetischen Momente zu einer Absenkung der Coulomb-Energie und ist dadurch entsprechend energetisch günstiger [10]. Dieser Zusammenhang wird durch die Heisenberg-Hamilton-Funktion

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.4)$$

beschrieben, mit den Spinvektoren \mathbf{S} und der Austauschkonstante J_{ij} . Für eine positive Kopplungskonstante werden gleichgerichtete Spins energetisch bevorzugt, wodurch

die Lösung der Hamilton-Funktion einen FM ergibt. Eine negative Austauschkonstante hingegen führt zu AF oder FiM Ordnung.

2.4. Ferromagnetische Domänen

Die messbare Magnetisierung eines Ferromagneten ohne äußeres Magnetfeld liegt deutlich unter der erwarteten Sättigungsmagnetisierung M_s , für die alle magnetischen Momente parallel ausgerichtet sind. Der Grund hierfür ist die Ausbildung von ferromagnetischen Domänen, den Weiss-Bezirken. Innerhalb einer Domäne sind alle magnetischen Momente parallel und bilden die Magnetisierung der Domäne. Benachbarte Domänen haben keine parallele Magnetisierung und sind über eine Domänenwand verbunden. In einer Domänenwand werden die einzelnen magnetischen Momente immer etwas zueinander gedreht, sodass die äußeren magnetischen Momente der Domänenwand parallel zur Magnetisierung der jeweilig angrenzenden Domäne ist. Zwei häufige Arten von Domänenwänden sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Bei der Bloch-Wand (a) wird die Drehung in der Ebene, bei der Néel-Wand (b) senkrecht zur Ebene, der Wand vollzogen.

Die Bildung von Domänen beruht darauf, dass diese die magnetostatische Energie absenken, weil benachbarte Magnetisierungen dann nicht mehr parallel sind. Jedoch muss mit jeder weiteren Domäne auch eine Domänenwand erschaffen werden. Da Domänenwände eine endliche Breite haben, kostet deren Erschaffung Energie, wodurch die Ausbildung neuer Domänen nur bis zu einer bestimmten Größe des Materials energetisch günstig ist. Die Dicke einer Domänenwand

$$\delta_0 = \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (2.5)$$

wird durch die Anisotropieenergie und die Austauschwechselwirkung bestimmt, wobei A die Austausch- und K die Anisotropiekonstante ist.

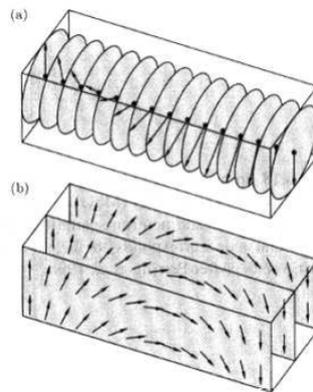


Abbildung 2.2.: Drehung der magnetischen Momente in der a) Bloch-Wand b) Néel-Wand (entnommen aus [10])

Das anlegen eines äußeren Feldes \mathbf{B} ändert die zuvor beschriebene Situation und kann in Gleichung 2.4 durch die Addition eines Zeeman-Terms berücksichtigt werden.

$$\hat{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g\mu_B \sum_j \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{B} \quad (2.6)$$

In dieser Gleichung beschreibt g das gyromagnetische Verhältnis und μ_B das bohrsche Magneton. Der zusätzliche Zeeman-Term führt dazu, dass Domänen mit einer Magnetisierung in Richtung des Magnetfeldes energetisch bevorzugt werden. Dadurch werden mit zunehmender Feldstärke Domänen mit einer Ausrichtung entlang des Feldes durch Verschiebung der Domänenwände vergrößert (siehe Abbildung 2.3). Für ein ausreichend hohes Feld sind alle Domänen verschwunden und alle magnetischen Momente entlang des Feldes ausgerichtet (M_s ist erreicht). Wird das Magnetfeld danach wieder abgeschwächt bilden sich erneut Domänen und die Magnetisierung sinkt. Aufgrund der für die Bildung von Domänenwänden benötigten Energie ist jedoch zu beobachten, dass bei verschwindender Feldstärke eine remanente Magnetisierung M_R bleibt. Erst bei einem entgegengesetzten Feld wird dann eine Magnetisierung von Null erreicht. Diese Feldstärke wird Koerzitivfeldstärke H_C genannt. Das eben beschriebene Verhalten eines FM bei der Variation der Feldstärke \mathbf{H} ist in Abbildung 2.3 dargestellt und wird als Hysterese bezeichnet.

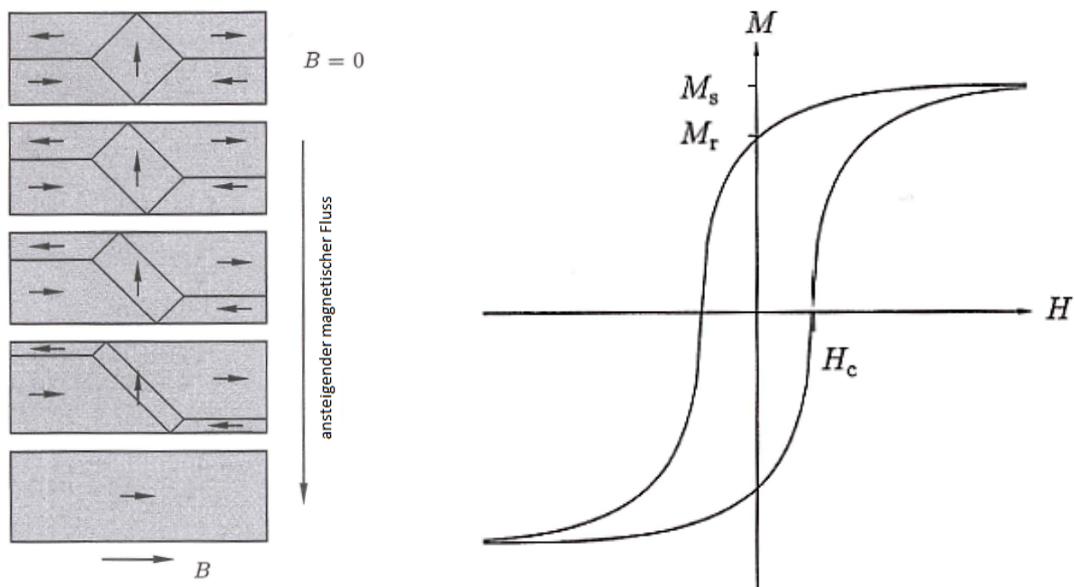


Abbildung 2.3.: Links: Veränderung der Domänenstruktur bei wachsender Feldstärke (modifiziert nach [10]) Rechts: Ferromagnetische Hysterese mit eingezeichneten Kenngrößen H_C , M_s und M_R (entnommen aus [10])

Die Bildung von Domänen ist für FM-Teilchen nur bis zu einem bestimmten kritischen Durchmesser D_{crit} energetisch günstig. Unterhalb dieses Durchmessers ist die Absenkung der magnetostatischen Energie geringer als die benötigte Energie für eine Domänenwand. Daher wird der kritische Durchmesser durch Gleichsetzen beider Energien bestimmt. Es ergibt sich für ein sphärisches Teilchen [1].

$$D_{crit} = \frac{72\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2} \quad (2.7)$$

2.5. Anisotropie

Magnetische Anisotropie beschreibt die Eigenschaft von Kristallen eine bevorzugte Achse (easy axis; EA) der Magnetisierung zu besitzen. Diese resultiert aus der kristallinen Struktur und der endlichen Spin-Bahn-Kopplung. Ein Spezialfall für die Bestimmung der Anisotropieenergie E_A bildet die uniaxiale Anisotropie, welche nur vom Winkel θ zwischen der Magnetisierung und der EA abhängig ist. Dieser Fall gilt hauptsächlich für hexagonale Kristallsysteme [1] und ergibt:

$$\frac{E_A}{V} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (2.8)$$

Die Anisotropieenergie ist hier pro Volumen V angegeben, mit den Anisotropiekonstanten K_1 und K_2 , wobei in folgenden Berechnungen die Terme $\mathcal{O}(\sin^4 \theta)$ vernachlässigt werden. Abbildung 2.4 zeigt das durch Gleichung 2.8 entstehende Energiepotential.

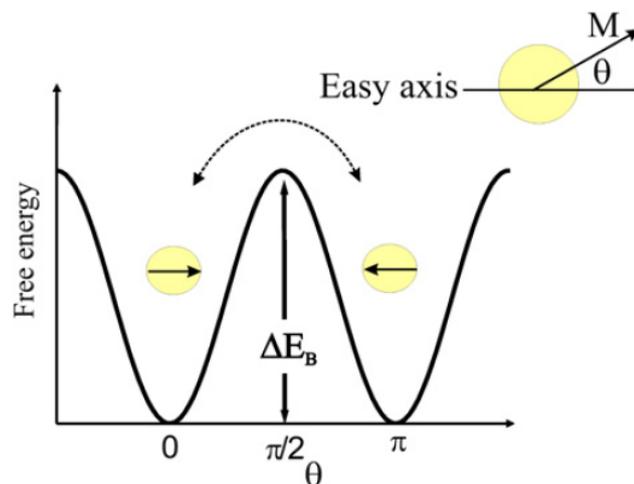


Abbildung 2.4.: Anisotropie-Energiepotential in Abhängigkeit vom Winkel zur EA nach Gleichung 2.8 (entnommen aus [11])

2.6. Superparamagnetismus

2.6.1. Charakterisierung

Die Magnetisierung eines Eindomänenteilchens liegt entweder parallel oder antiparallel zur EA, weil dies das Minima des Energiepotentials der Anisotropie entspricht. Durch thermische Anregung kann die Energiebarriere $\Delta E_B = K_{\text{eff}} V$ zwischen den zwei Minima überwunden werden, wodurch die Magnetisierung nicht mehr zeitlich konstant ist. Dieser Prozess wird als Néel-Relaxation bezeichnet. Die zugehörige Relaxationsdauer ist

$$\tau_N = \tau_0 e^{\frac{E_B}{k_B T}} \quad (2.9)$$

mit der Temperatur T , der Boltzmannkonstanten $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$ und der inversen Versuchsfrequenz τ_0 , welche im Bereich von 10^{-9} - 10^{-12} s liegt [1]. Für Messzeiten τ_m deutlich überhalb der Relaxationsdauer ist keine Magnetisierung mehr messbar, weil diese im zeitlichen Mittel Null ergibt. Dies ähnelt einem Paramagneten, jedoch ist das magnetische Moment des Eindomänenteilchens viel höher als das eines einzelnen Atoms oder Moleküls. Aus diesem Grund wird dieser Effekt Superparamagnetismus genannt. Da der Effekt des Superparamagnetismus abhängig von der Messdauer ist, werden nach P. Guimarães [1] zwei Bereiche definiert:

- $\tau_m < \tau_N$: Superparamagnetisches Regime
- $\tau_m > \tau_N$: geblocktes/ferromagnetisches Regime

Der Übergang vom geblockten zum superparamagnetischen Regime wird einfachheitshalber für $\tau_m = \tau_N$ angenommen. Mit dieser Annahme, der allgemeinen Konvention $\tau_0 = 10^{-9} s$ [10][1], und der Dauer einer einzelnen SQUID-Magnetometermessung von $\tau_m \approx 17 s$ kann das kritische Volumen

$$V_{crit}^{spm} \approx \frac{23,6k_B T}{K_{eff}} \quad (2.10)$$

eines Teilchens für den Übergang ins superparamagnetische Regime aus Gleichung 2.9 bestimmt werden. Zu beachten ist, dass $V < V_{crit}^{spm}$ für den Übergang sein muss. Aus Gleichung 2.10 kann des Weiteren noch die Blocking-Temperatur

$$T_B \approx \frac{K_{eff} V}{23,6k_B} \quad (2.11)$$

und für sphärische Partikel der kritische Durchmesser

$$D_{crit}^{spm} \approx \left(\frac{141k_B T}{\pi K_{eff}} \right)^{1/3} \quad (2.12)$$

bestimmt werden.

2.6.2. Feldverhalten

In Anwesenheit eines äußeren Feldes muss das Energiepotential der magnetischen Momente um einen Term für die magnetische Energie ergänzt werden.

$$E(\theta, \Phi) = K_{eff} V \sin^2 \theta - \mu_0 M_s V H \cos(\theta - \phi). \quad (2.13)$$

Dieser Term ist abhängig vom Winkel ϕ zwischen der EA und \mathbf{H} . In Abbildung 2.5 ist das eben genannte Energiepotential für verschiedene Feldstärken aufgetragen. Mit zunehmender Feldstärke sinkt die Potentialbarriere zwischen den Minima bis nur noch ein Minimum bei $\theta = \phi$ existiert. Die Feldstärke ab der die Potentialbarriere aufgehoben ist, wird Anisotropiefeld $H_A = \frac{2K_{eff}}{\mu_0 M_s}$ genannt.

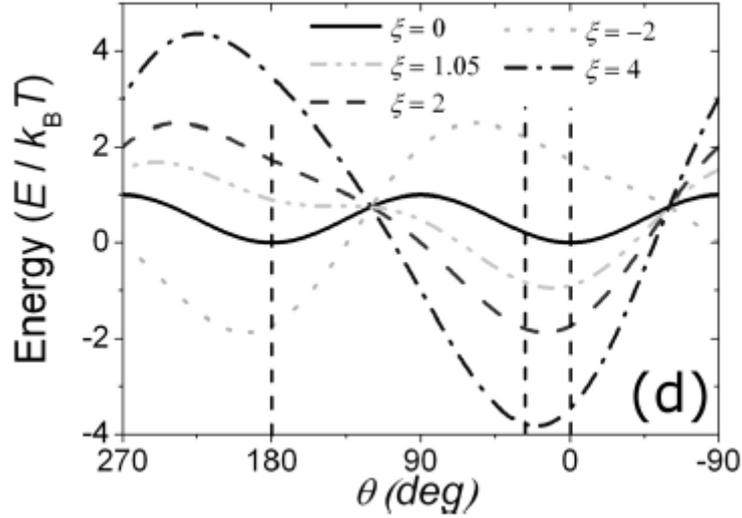


Abbildung 2.5.: Energiepotential der magnetischen Momente bei verschiedenen Feldstärken und $\phi = 30^\circ$ mit $\xi = \frac{\mu_0 M_s V H}{k_B T}$ (Entnommen aus [12])

Das Verhalten der Magnetisierung von Eindomänenteilchen kann in zwei Fälle aufgeteilt werden.

Der erste Fall betrifft sehr kleine Anisotropien oder $T \gg T_B$, sodass das Anisotropiefeld vernachlässigt werden kann. Dann folgt die Magnetisierung einer Langevin-Funktion $\mathcal{L}(\xi)$ mit $\xi = \frac{\mu_0 M_s V H}{k_B T}$. Remanenz und Koerzitivfeldstärke verschwinden in diesem Fall [12], was eine der charakteristischen Eigenschaften von superparamagnetischen Teilchen darstellt.

Im zweiten Fall kann die Anisotropie nicht vernachlässigt und die Magnetisierung nur numerisch bestimmt werden. Des Weiteren verschwinden H_C und M_R für $T < T_B$ nicht. Die Koerzitivfeldstärke kann dann in der Nähe von D_{crit}^{spm} abhängig vom Teilchendurchmesser D beschrieben werden [1].

$$H_C = H_A \left[1 - \left(\frac{D_{crit}^{spm}}{D} \right)^{1/2} \right] \quad (2.14)$$

2.6.3. Brown-Relaxation

Die Brown-Relaxation ist ein Effekt, der neben der Néel-Relaxation bei räumlich nicht fixierten magnetischen Nanopartikeln auftritt. Dieser Effekt beschreibt den Umstand, dass die Magnetisierung eines Partikels räumlich zu diesem fixiert ist, weswegen der Partikel mitgedreht werden muss, wenn sich die Magnetisierung ausrichtet [13]. Die Brownsche-Relaxationsdauer

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (2.15)$$

ist daher von der Viskosität η , dem hydrodynamischen Volumen V_H und der thermi-

schen Energie $k_B T$ abhängig. Die inverse effektive Relaxationsdauer

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} \quad (2.16)$$

ergibt sich aus der Summe der inversen Relaxationsdauern. Diese Gleichung zeigt, dass τ_e von der kleineren Relaxationsdauer dominiert wird.

2.7. Dissipationsmechanismen

Magnetische Hyperthermie beschreibt das dissipative Verhalten von magnetischen Nanopartikeln in Wechselfeldern. Die dissipierte Energie

$$\Delta U = -\mu_0 \oint \mathbf{M} d\mathbf{H} \quad (2.17)$$

gibt die geleistete Arbeit der Magnetisierung bei einem Feldzyklus an. Im folgenden werden \mathbf{M} und \mathbf{H} als kollinear angenommen. Dieses Integral muss für Superparamagnetismus und Ferromagnetismus einzeln ausgewertet werden, da die Magnetisierung jeweils ein unterschiedliches Verhalten zeigt.

2.7.1. Superparamagnetismus

Beim Superparamagnetismus spielt die Néel-Relaxation den entscheidenden Faktor für die Magnetisierung, wobei hier $T \gg T_B$ angenommen werden kann, da die Anwendung der Hyperthermie im Raumtemperaturbereich stattfindet und damit meist bei Temperaturen oberhalb der Blocking-Temperatur von Nanopartikeln.

Zunächst muss betrachtet werden, dass die Feldstärke eine komplexe Komponente $H(t) = H_{max} \exp^{i\omega t}$ mit der Kreisfrequenz $\omega = \frac{2\pi}{f}$ besitzt. Als nächstes wird angenommen, dass die Magnetisierung linear mit dem Feld skaliert. Damit kann die Magnetisierung durch $M = \chi H$ ausgedrückt werden. Diese Annahme wird als Linear Response Theory (LRT) bezeichnet und gilt nur für kleine Feldstärken, sodass $\xi = \frac{\mu_0 M_s V}{k_B T} < 1$ ist [12]. Analog zur Feldstärke hat auch die Suszeptibilität eine komplexe Komponente $\chi = \chi' - i\chi''$. Die reale und komplexe Komponente der Suszeptibilität werden mit Hilfe der Zeitabhängigkeit der Magnetisierung bestimmt und lauten

$$\chi' = \frac{\chi_0}{1 + (\omega\tau_e)^2} \quad \chi'' = \frac{\chi_0 \omega \tau_e}{1 + (\omega\tau_e)^2} \quad (2.18)$$

In den Gleichungen ist $\chi_0 = \frac{\mu_0 M_s^2 V}{3k_B T}$ die statische Suszeptibilität, welche aus der Langevin-Funktion resultiert. Damit folgt für das Integral aus Gleichung 2.17 [14]

$$\Delta U = \mu_0 \chi'' \pi H_{max}^2. \quad (2.19)$$

Die Verlustleistung

$$P^{LRT} = \Delta U \cdot f = \mu_0 \chi'' \pi H_{max}^2 f \quad (2.20)$$

besteht aus dem Produkt der dissipierten Energie und der Frequenz des Magnetfeldes. Besonders zu beachten ist, dass die Verlustleistung eines Superparamagneten quadratisch von der maximalen Feldstärke und linear von der Frequenz abhängt. Des Weiteren hängt P^{LRT} nur von der komplexen Komponente der Suszeptibilität ab. Diese zeigt ein von $\omega\tau_e$ abhängiges Resonanzverhalten, welches in Abbildung 2.6 dargestellt ist. Dadurch wird die Verlustleistung im Resonanzfall $\omega\tau_e = 1$ maximal und verschwindet für $\omega\tau_e \rightarrow 0$, sowie $\omega\tau_e \rightarrow \infty$. Im ersten Grenzfall ist die Feldfrequenz im Verhältnis zur Relaxationszeit so gering, dass die Magnetisierung dem Feld ohne Phasenverschiebung folgen kann, wodurch χ'' verschwindet. Im zweiten Grenzfall dagegen ist die Frequenz so hoch, dass die Magnetisierung nicht auf die Feldänderung reagieren kann und χ'' ebenfalls Null wird [12].

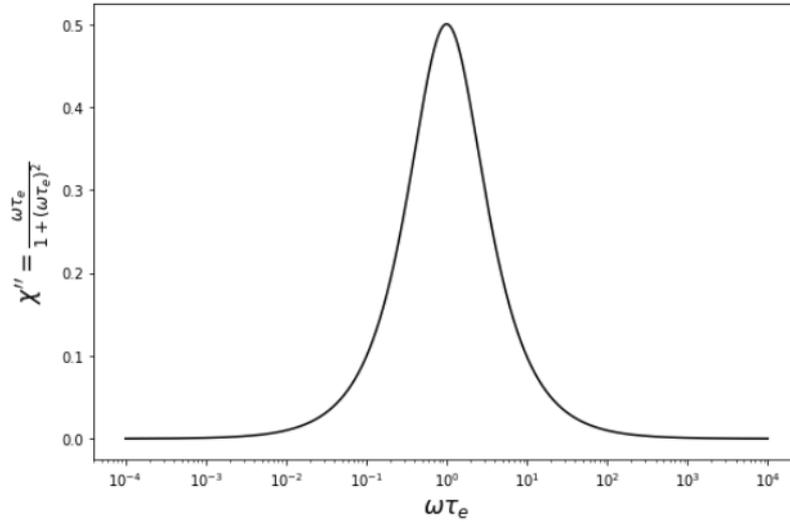


Abbildung 2.6.: Resonanzverhalten von χ'' nach Gleichung 2.18 mit $\chi_0 = 1$

Die komplette Herleitung der Verlustleistung wurde, wie zuvor genannt, mit der LRT durchgeführt, wodurch die erhaltenen Ergebnisse nur für kleine Feldstärken gültig sind. Bei hohen Feldstärken kann die Magnetisierung mit dem Stoner-Wohlfarth-Modell (SWMBT) bestimmt werden, welches für $\kappa = \frac{k_B T}{K_{eff}} \ln \left(\frac{k_B T}{4\mu_0 H_{max} M_s V f \tau_0} \right) < 0.7$ gültig ist. Im Bereich zwischen LRT und SWMBT ist die Magnetisierung nur numerisch bestimmbar.

2.7.2. Ferromagnetismus

Die Magnetisierung ferromagnetischer Teilchen zeigt ein Hystereseverhalten beim Durchlauf eines Feldzyklus (vgl. Kapitel 2.4). Für kleine Feldstärken erreicht die Magnetisierung keine Sättigung und die entstehende Hysterese wird Minor-Rayleigh-Loop genannt [15]. In diesem Fall kann die Magnetisierung mit der Rayleigh-Relation

$$M = \chi H + \eta H^2 \quad (2.21)$$

genähert werden, wobei η die Rayleigh-Konstante ist. Damit kann das Integral aus Gleichung 2.17 bestimmt werden und für die Verlustleistung ergibt sich:

$$P^{fm} \propto f \cdot H^b \quad b \in [2, 3] \quad (2.22)$$

Aus der Relation geht hervor, dass die Verlustleistung für Ferromagneten abhängig von der Feldstärke mit einer Potenz zwischen zwei und drei ist. Damit ist die Verlustleistung für die in der Hyperthermie verwendeten Flussdichten (5 - 100 mT) kleiner als bei superparamagnetischen Teilchen.

3. Messmethoden und Datenauswertung

Dieses Kapitel behandelt die verwendeten Messmethoden für die kalorimetrischen und magnetometrischen Messungen der magnetischen Nanopartikel. Des Weiteren wird auf die Datenauswertung und Fehlerbestimmung eingegangen.

Zusätzliche Messungen zur Charakterisierung der verwendeten Proben, wie Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und thermogravimetrische Analysen (TGA) wurden von Frau Rasha Ghunaim (IFW Dresden) durchgeführt und bereitgestellt.

3.1. Magnetisierungsmessungen

Für die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften wurde ein SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interference Device) vom Typ MPMS-XL5 der Firma Quantum Design verwendet. Für eine Magnetisierungsmessung wurden 6 bis 8 mg der zu untersuchenden Probe abgewogen und in einer unmagnetischen Polycarbonat-Kapsel präpariert. Sämtliche Massenbestimmungen wurden mit einer Waage vom Mettler Toledo Typ XS-205 dual range durchgeführt. Die Kapseln mit den Pulverproben wurden in Plastikstrohhalm fixiert, in den SQUID eingebaut und bei einem Feld von 1000 Oe und Temperaturen zwischen 100 und 120 K zentriert. Daraufhin wurden Messungen der Magnetisierung abhängig von der Feldstärke H und der Temperatur T durchgeführt.

M(T):

Die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur wurde auf zwei Arten gemessen. Zum einen wurde eine 'Zero Field Cooled' (ZFC) Messung durchgeführt und zum anderen eine 'Field Cooled Cooling' (FCC) Messung. Zuerst wurde die ZFC-Messung gemacht. Hierfür wurde die Probe ohne äußeres Feld von 350 K auf 2 K abgekühlt. Danach wurde die Magnetisierung der Probe beim Erwärmen auf 350 K mit einem konstanten Feld von 500 Oe gemessen. Als nächstes wurde die FCC-Messung durchgeführt. Dafür wurde die Probe in einem äußeren Feld von 500 Oe von 350 K auf 2 K abgekühlt und währenddessen die Magnetisierung gemessen. Die Messungen werden in Schritten von 3 K durchgeführt. Mit Hilfe beider Messungen kann die Blocking-Temperatur mit $T_B = \max \left[\frac{d(ZFC-FCC)}{dT} \right]$ bestimmt werden.

M(H):

Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung einer Probe wurde in dieser Arbeit für 5 K und 300 K bestimmt. Dafür wurde die Probe zunächst ohne Feld auf die jeweilige Temperatur gekühlt/erhitzt. Anschließend wurde die Magnetisierung bei folgendem Verlauf der magnetischen Flussdichte gemessen: $0 T \rightarrow +5 T \rightarrow -5 T \rightarrow +5 T$. Um die Koerzitivfeldstärke H_C besser bestimmen zu können, wurden im relevanten Bereich mehr Datenpunkte aufgenommen. Des Weiteren wurden aus dieser Messung die Sättigungsmagnetisierung M_s sowie die Remanenz M_R bestimmt.

3.2. Kalorimetrische Messung

Probenpräparation

Zuerst wurde die Probe für die kalorimetrische Messung vorbereitet. Dafür wurden 5 mg der Probe mit 10 mg CMC(Carboxymethylcellulose) und 1000 mg destilliertem Wasser in ein Schraubdeckelglaschen gefüllt. Das Gemisch wurde mit einem Ultraschall-Prozessor UP200S von Hielscher beschallt, bis sich eine feine Suspension gebildet hat. Das Dispergieren wurde abwechselnd mit Beschallungszeiten von 180 s und Abkühlzeiten von 120 s durchgeführt, um Verdunstungsprozesse zu minimieren.

Experimenteller Aufbau

Die dispergierte Probe wurde an einem Faden in ein Dewar-Gefäß gehängt. Dieses Gefäß ist von einer Spule umgeben, welche im Bereich der dispergierten Probe ein homogenes Wechsellmagnetfeld erzeugt (siehe Abbildung 3.1). Die Spule wurde mit einem Hochfrequenz-Wechselstromgenerator vom Typ TIG 10/300 von Hüttinger betrieben. Der Generator erlaubt die Erzeugung von Wechsellmagnetfeldern im Bereich von 10 kA/m bis 100 kA/m mit einer Frequenz von 120 kHz. Des Weiteren ist die Spule mit einer Teflonschicht ummantelt, um Wärmestrahlung von der Spule an die Probe zu minimieren.

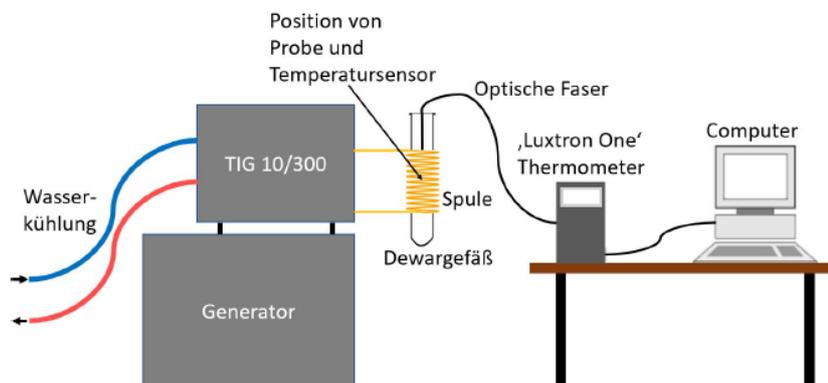


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau der kalorimetrischen Messung (Entnommen aus [16])

Die Temperatur der Suspension wurde mit dem faseroptischen Thermometer Luxtron One bestimmt, dessen Fühlerspitze mittig unterhalb der Oberfläche platziert wurde. Das Thermometer wurde mit Hilfe der dazugehörigen Software jede Sekunde ausgelesen und die Temperatur mit einer Genauigkeit von $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ gespeichert. Aufgrund der nichtmagnetischen Spitze wurde eine Erhitzung der Probe durch das Thermometer im Wechsellmagnetfeld verhindert.

Messung

Vor Beginn der Messung muss die Probe zuerst im thermisches Gleichgewicht mit der Umgebung stehen. Sobald dies der Fall ist, kann die Temperaturmessung gestartet werden. Nach 60 s wurde das Wechsellmagnetfeld für 20 min eingeschaltet. Danach wurde gewartet bis die Probe erneut thermisches Gleichgewicht erreicht hatte und die Messung dann gestoppt. Diese Messung wurde für jede Probe bei Feldstärken zwischen 30 kA/m und 100 kA m durchgeführt. Die untere Grenze war dabei abhängig von der Heizleistung der jeweiligen Probe. Zusätzlich wurde für eine Untergrundmessung eine Messreihe nur für destilliertes Wasser mit CMC durchgeführt.

Datenauswertung

Die Heizleistung einer Probe wurde durch die spezifische Absorptionsrate (SAR) charakterisiert, welche als Dissipationsleistung P pro Masse m des Materials gegeben ist.

$$SAR = \frac{C_{Probe}}{m_{red}} \cdot \left. \frac{dT}{dt} \right|_{t=0} \quad (3.1)$$

In dieser Gleichung ist $m_{red} = \frac{m_{nano}}{m_{Probe}}$ die reduzierte Masse mit der Masse der Nanopartikel m_{nano} und der Masse der gesamten Probe m_{Probe} . Des Weiteren ist C_{Probe} die Wärmekapazität der Probe, welche in dieser Arbeit als die Wärmekapazität von destilliertem Wasser mit 1% CMC als $C_{Probe} \approx 4,55 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$ [17] angenommen wurde. Die Ableitung der Temperatur nach der Zeit wurde bei $t = 0$ ausgewertet, weil die Initialsteigung noch keine Wärmeverluste beinhaltet. Diese Verluste treten bei Temperaturen oberhalb des thermischen Gleichgewichts auf und setzten sich aus Konvektion, Wärmestrahlung und Verdampfung zusammen [18]. Dadurch folgt die Heizkurve keinem linearen Zusammenhang (adiabatischer Fall). Die Bestimmung der Initialsteigung wurde deshalb nicht mit einem linearen Fit vorgenommen, sondern mit Hilfe dreier verschiedener Methoden, welche im Folgenden beschrieben werden.

Box-Lucas-Methode Die Heizkurve kann zusammen mit den Wärmeverlusten durch die Box-Lucas-Funktion

$$\Delta T(t) = \frac{P}{L} \left(1 - \exp\left(-\frac{L}{C}(t + t_0)\right) \right) \quad (3.2)$$

beschrieben werden. Der Proportionalitätsfaktor L beschreibt den Zusammenhang zwischen der Temperatur und den Wärmeverlusten. Die Box-Lucas-Funktion wurde mit

$A = \frac{P}{L}$ und $\lambda = \frac{L}{C}$ an die gemessene Heizkurve genähert und der SAR-Wert aus

$$SAR_{BL} = \frac{A\lambda C}{m_{nano}} \quad (3.3)$$

berechnet.

Corrected-Exponential-Methode Die Corrected-Exponential-Methode verwendet zusätzlich zur Heizkurve noch die Kühlkurve für die Bestimmung des SAR-Wertes. An die Kühlkurve wurde ein exponentieller Abfall

$$\Delta T(t) = \frac{P}{L} \exp\left(-\frac{L}{C}(t + t_0)\right) \quad (3.4)$$

gefittet. Mit den bestimmten Parametern werden die Zeitableitungen der Anpassungsfunktionen $\frac{d\Delta T(t)}{dt}$ genommen und als Funktion der Temperaturdifferenz aufgetragen. Von diesen Funktionen wurde der jeweilige Ordinatenabschnitt b bestimmt und der SAR-Wert mit

$$SAR_{CE} = (b_{Heiz} - b_{Kuehl}) \frac{C}{m_{nano}} \quad (3.5)$$

berechnet.

Corrected-Slope-Methode In der Corrected-Slope-Methode wird die Steigung $\frac{dT}{dt}$ an mehreren Stellen betrachtet und um den jeweiligen Proportionalitätsfaktor L angepasst. Aus diesen Steigungen wurde dann der jeweilige SAR-Wert bestimmt und zum Schluss alle Werte gemittelt.

$$SAR_{CS} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{C \left(\frac{dT}{dt}\right)_i + L(\Delta T)_i}{m_{nano}} \quad (3.6)$$

Die Auswertung der SAR_{CS} -Werte wurde mit einem Excel-Programm durchgeführt, welches Wildeboer et. al. gemeinsam mit ihrer Bewertung verschiedener SAR-Berechnungsmethoden zur Verfügung gestellt hatten [18].

Fehlerberechnung

Die Fehler der berechneten SAR-Werte wurden nicht nur aus den Fehlern des Fits bestimmt, sondern um weitere Fehlerterme erweitert. Diese Fehlerterme sollen die systematischen Fehler des Experiments berücksichtigen.

Die Temperaturmessung hat eine Genauigkeit von ca. $\sigma_T = 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Dadurch sind Messungen bei geringen Heizleistungen deutlich ungenauer als bei hohen, weil σ_T relativ zur Erwärmung größer ist. Dieser Einfluss wurde mit einem Fehlerterm der Form $\frac{\sigma_T}{T_{max} - T_{start}}$ berücksichtigt, mit der maximalen Temperatur T_{max} und der Anfangstemperatur T_{start} .

Während der gesamten Messung ereignen sich Verdunstungsprozesse, wodurch sich das Verhältnis von flüssiger zur disperser Phase verändert. Dieses Verhältnis beeinflusst wiederum den SAR-Wert. Ferner ist der Verdunstungsprozess temperaturabhängig, weshalb in den Fehlerterm ein Boltzmann-Faktor eingeht. Der Fehlerterm wurde als $C \cdot \exp\left(-\frac{373K-T_{max}[K]}{T_{max}[K]}\right)$ angenommen mit der Konstanten C. Diese Konstante wurde so gewählt, dass sich bei 60 °C ein Fehler von 5% ergibt.

Zuletzt wurde noch die Position des Thermometers berücksichtigt. Diese ist relevant, weil nach Wildeboer et al. [18] bei nicht adiabatischen Messungen Konvektionsströme auftreten, wodurch sich eine Temperaturverteilung in der Flüssigkeit bildet. Da das Thermometer nicht bei jeder Messung an der gleichen Stelle in der Flüssigkeit ist, wurde ein weiterer systematischer Fehler von 2,5 % angenommen.

3.3. Kristallitgrößenbestimmung mit XRD

Die mittlere Kristallitgröße der magnetischen Nanopartikel D_{XRD} wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bestimmt. Dafür werden zuerst die Beugungspeaks des Materials im Diffraktogramm identifiziert und deren Halbwertbreite (FWHM) bestimmt. Aus der Halbwertbreite $\Delta(2\theta)$ wurde dann mit der Scherrer-Gleichung

$$D_{XRD} = \frac{K \cdot \lambda}{\cos(\theta_0) \cdot \Delta(2\theta)} \quad (3.7)$$

die mittlere Kristallitgröße berechnet, wobei K der Scherrer-Formfaktor, λ die Röntgenwellenlänge und θ_0 die Peakposition ist.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Proben und Morphologie

In der vorliegenden Arbeit wurden zehn verschiedene Proben ferromagnetischer Nanopartikel mit folgenden Zusammensetzungen untersucht: FeNi, Fe₃Ga, Co₂FeGa, NiCu und NiCr. Die Nanopartikel sind in Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs, Carbon Nanotubes) gefüllt, damit die Partikel vor Oxidation geschützt sind. Die verwendeten CNTs sind mehrwandig und vom Typ PR-24-XT-HHT der Marke Pyrograf products. In Tabelle 4.1 sind Syntheseverfahren, Füllrate der CNTs und die exakte chemische Zusammensetzung für jede Probe aufgeführt. Die Proben selbst, sowie jegliche Daten zur Morphologie und Röntgendiffraktometrie, wurden von Frau Rasha Ghunaim am IFW Dresden bereitgestellt.

Im Folgenden werden kurz die beiden Syntheseverfahren 'melt' und 'sol' beschrieben, welche in Tabelle 4.1 als Zusätze der Probennamen angegeben sind.

Für das 'sol'-Verfahren wird eine wässrige Lösung aus Nitraten der jeweiligen Metalle angesetzt, mit den CNTs verrührt und bei Raumtemperatur im Ultraschallbad behandelt. Nach einer Vakuumfiltration wird das Zwischenprodukt mit einer Lösung aus destilliertem Wasser und Aceton gewaschen, danach getrocknet und in einer Argon-Wasserstoff-Atmosphäre reduziert. In Tabelle 4.1 sind alle auf diese Weise hergestellten Proben aufgelistet. Zusätzliche Angaben (wie z.B. 12h, 500) bedeuten, dass die Proben bei den jeweiligen Temperaturen für mehrere Stunden nachbehandelt wurden. Diese Nachbehandlung wird als Tempern bezeichnet.

Im melt-Verfahren werden die Metallnitratre direkt mit den CNTs vermischt und unter Zugabe von wenigen Tropfen destillierten Wassers im Kolben versiegelt. Der Kolben wird in einem Ölbad für vier Stunden erwärmt. Das abgekühlte Zwischenprodukt wird dann ähnlich wie im sol-Verfahren mit einer Lösung aus destilliertem Wasser und Aceton gewaschen, getrocknet und reduziert.

In Abbildung 4.1 ist links eine SEM (Scanning Electron Microscopy) Aufnahme und rechts eine TEM (Transmission Electron Microscopy) Aufnahme von Probe 72 zu sehen, welche die grundsätzliche Morphologie der Probe verdeutlichen. Das SEM Bild zeigt eine Aufnahme bei kleinerer Vergrößerung, wobei die hellen Fäden die CNTs darstellen und die weißen Punkte die magnetischen Nanopartikel. Des Weiteren sind vereinzelt größere weiße Punkte zu sehen, welche vermutlich auf Agglomerationen außerhalb der CNTs zurückzuführen sind. Das TEM Bild zeigt eine detailliertere Aufnahme der Probe, in welcher deutlich die einzelnen CNTs und die darin eingeschlossenen Nanopartikel zu erkennen sind.

TEM Aufnahmen wie in Abbildung 4.1 rechts können für das Erstellen einer Größenverteilung verwendet werden. Jedoch gilt es zu beachten, dass TEM Aufnahmen keine

Probe	Chem. Bezeichnung	Zusammensetzung	Füllrate [%]
68	FeNi-12-sol	Fe:Ni (1:1)	8,83
69	FeNi-12-sol (12h, 500)	Fe:Ni (1:1)	5,26
70	FeNi-22-melt (12h, 500)	Fe:Ni (2:1)	7,4
71	Fe ₃ Ga-8-sol	Fe:Ga (3:1)	7,1
72	Fe ₃ Ga-7-melt (48h, 680)	Fe:Ga (3:1)	11,2
73	Co ₂ FeGa-19-sol	Co:Fe:Ga (2:1:1)	1,1
74	Co ₂ FeGa-19-sol (40h, 500)	Co:Fe:Ga (2:1:1)	1,1
75	NiCu-2-sol	Ni:Cu (2:1)	5,9
76	NiCr-29-sol	Ni:Cr (15:1)	7,4
77	NiCr-29-sol (48h, 700)	Ni:Cr (15:1)	7,4

Tabelle 4.1.: Übersicht und Zusammensetzung der behandelten Proben

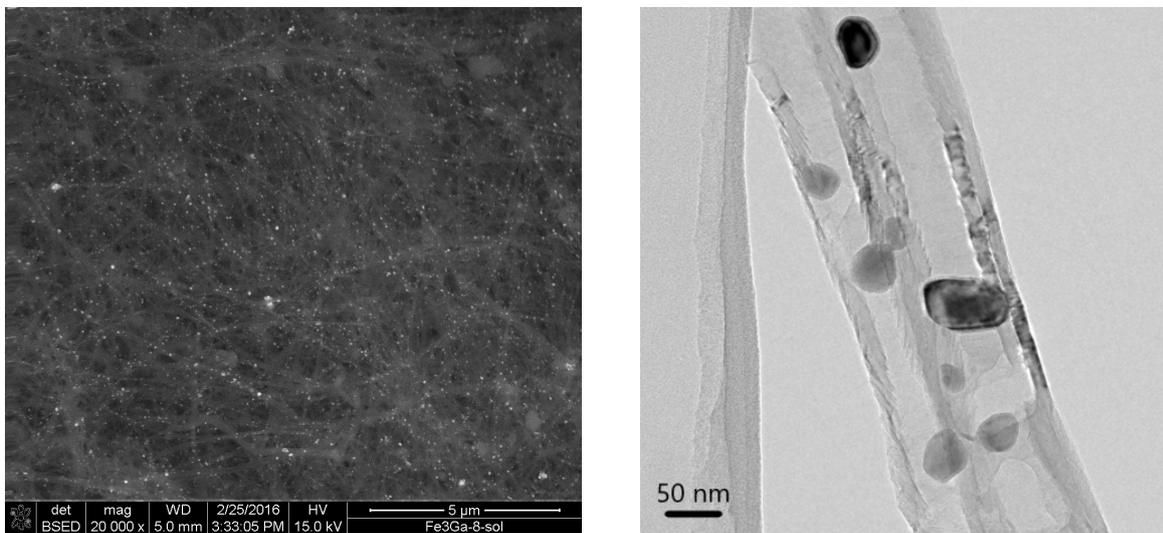


Abbildung 4.1.: SEM (links) und TEM (rechts) Aufnahme von Fe₃Ga-7-melt (48h, 680)

einzelnen Kristallite auflösen können, weshalb der Durchmesser D_{TEM} eines Partikels auf einer TEM Aufnahme durchaus der mehrerer eng aneinander anliegender Nanopartikel sein kann. Aus den TEM-Aufnahmen von Fe₃Ga-7-melt (48h, 680) ergibt sich für den mittleren Durchmesser $D_{TEM,72} = 40 \pm 10$ nm.

Eine alternative Methode ist die Scherrer-Analyse. Mit dieser Methode kann aus einem XRD-Diffraktogramm einer Probe der mittlere Durchmesser D_{XRD} eines Kristallits bestimmt werden. Die Auswertung des Diffraktogrammes von FeNi-12-sol ist in Abbildung 4.2 zu sehen. In dem Diffraktogramm wurden die verschiedenen Peaks mit Hilfe von Referenzdaten eindeutig hinsichtlich der Phase und Netzebenen identifiziert. Für die Berechnung des Durchmessers wurde jeweils die Halbwertsbreite des größten und am besten aufgelösten Peaks bestimmt. Außerdem wurde die Dichte der Nanopartikel aus den Referenzdaten ausgelesen, welche noch zusätzliche Informationen zur Kristallstruktur beinhalten. Hierbei ist zu beachten, dass die Dichte nur eine Näherung des realen Wertes ist.

Die durch die Scherrer-Analyse mit Gleichung 3.7 ermittelten Durchmesser und die Dichten aus den Strukturdaten sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Für NiCr-29-sol kann-

te kein Durchmesser bestimmt werden, da kein geeigneter Peak im Diffraktogramm vorhanden ist. Die für diese Probe angenommene Dichte wurde von NiCr-29-sol (48h, 700) übernommen, da das Tempern die Dichte nicht signifikant ändern sollte. Bei den beiden Co_2FeGa konnte die Dichte nicht bestimmt werden aufgrund fehlender Strukturdaten. Die berechneten Durchmesser liegen im Bereich zwischen 8 nm und 40 nm. Dies entspricht der zu erwartenden Größenordnung der magnetischen Nanopartikel. Bei genauerer Betrachtung der einzelnen Durchmesser fällt auf, dass das Syntheseverfahren vermutlich keine Auswirkungen auf den Durchmesser hat. So zeigen die unbehandelten und getemperten Proben von FeNi-12-sol und Co_2FeGa -19-sol keine signifikanten Unterschiede in ihren Durchmessern. Dies gilt auch für die Fe_3Ga Proben, welche mit den verschiedenen Synthesemethoden 'sol' und 'melt' hergestellt wurden. Bei den berechneten Werten für die Durchmesser gilt es jedoch zu beachten, dass die Scherrer-Analyse nur eine Abschätzung ist (z. B. wegen des empirisch gewonnenen Formfaktors K). Des Weiteren ist die Auflösung der Diffraktometrie begrenzt und der Untergrund sehr hoch (vgl. Abbildung 4.2), weshalb die Halbwertsbreite sowie deren Fehler vermutlich unterschätzt wurden.

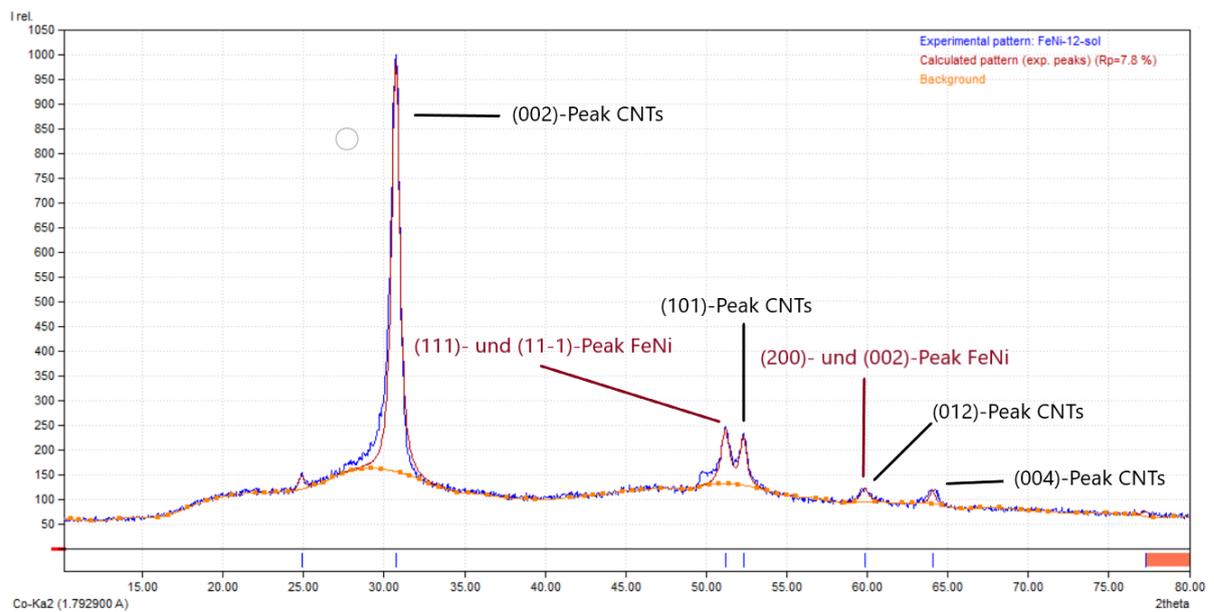


Abbildung 4.2.: XRD-Diffraktogramm von FeNi-12-sol mit eingezeichneten Indizes (hkl)

Probe	Chem. Bezeichnung	D_{XRD} [nm]	ρ_{XRD} [g/cm ³]
68	FeNi-12-sol	12,8±0,5	8,26
69	FeNi-12-sol (12h, 500)	13,9±0,9	8,26
70	FeNi-22-melt (12h, 500)	15,2±1,1	8,00
71	Fe ₃ Ga-8-sol	26,2±0,7	7,77
72	Fe ₃ Ga-7-melt (48h, 680)	27,2±0,4	7,77
73	Co ₂ FeGa-19-sol	38±4	-
74	Co ₂ FeGa-19-sol (40h, 500)	39±5	-
75	NiCu-2-sol	8,2±1,2	8,99
76	NiCr-29-sol	-	8,78
77	NiCr-29-sol (48h, 700)	40±5	8,78

Tabelle 4.2.: Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung bestimmte Durchmesser der Nanopartikel und zugehörige Dichten

4.2. SQUID-Magnetometrie

Das folgende Kapitel zeigt und diskutiert die mit dem SQUID-Magnetometer gemessenen Daten. Außerdem werden mit Hilfe dieser Daten weitere Größen berechnet und diskutiert.

Alle in der weiteren Auswertung nicht gezeigten Graphen und Messwerte befinden sich im Anhang.

Mit Hilfe des SQUID-Magnetometers wurden $M(T)$ und $M(H)$ Messungen, wie in Kapitel 3 beschrieben, durchgeführt. Die aus diesen Messungen erhaltenen Daten wurden zuerst um das diamagnetische Moment der Polycarbonatkapsel korrigiert und im Anschluss auf die Masse normiert.

4.2.1. Blocking-Temperatur

Die gemessenen $M(T)$ Werte der Zero-Field Cooled- (ZFC) und Field-Cooled Cooling-Messung (FCC) werden zusätzlich durch das Feld geteilt, um die statische Suszeptibilität $\chi = \frac{M}{H}$ zu erhalten. In Abbildung 4.3 sind beide Messungen über die Temperatur aufgetragen, wobei die ZFC-Messwerte blau und die FCC-Messwerte rot sind. Beide Kurven zeigen einen charakteristischen Verlauf, die ZFC-Kurve steigt zu Beginn stark mit wachsender Temperatur, da die superparamagnetischen (SPM) Partikel entblockt werden und sich entlang des Feldes ausrichten. Sobald alle SPM Partikel entblockt sind, sinkt die Suszeptibilität erneut aufgrund der wachsenden thermischen Energie. Bei der FCC-Messung steigt die Suszeptibilität mit sinkender Temperatur aufgrund der nun sinkenden thermischen Energie.

Aus diesen beiden Kurven wird dann, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, die Blocking-Temperatur mit $T_B = \max \left[\frac{d(ZFC-FCC)}{dT} \right]$ bestimmt. Dafür werden die Werte des Differentials über die Temperatur aufgetragen und eine Gaußkurve an das Maximum gefittet, da die Teilchengröße normalverteilt sein sollte. Abbildung 4.4 zeigt einen solchen Fit an das Maximum der Ableitung. Außerdem wird die FWHM der Gaußkurve aus dem Fit abgelesen, da dies Aufschluss über die Breite der Durchmesser-Verteilung gibt.

In Tabelle 4.3 sind die Blocking-Temperaturen und der FWHM des Fits aufgelistet. Für $\text{Co}_2\text{FeGa-19-sol}$ (40h, 500) und NiCr-29-sol (48h, 700) konnten keine Blocking-Temperaturen bestimmt werden. Bei $\text{Co}_2\text{FeGa-19-sol}$ (40h, 500) konnte kein Fit gemacht werden, da die ZFC-Kurve mehrere Unebenheiten aufweist (vgl. Appendix A.13), welche vermutlich durch Messfehler des SQUID-Magnetometers verursacht wurden. Diese Wackler führen dazu, dass keine eindeutiges normalverteiltes Maximum im Differential zu erkennen ist. Im Gegensatz dazu ist bei NiCr-29-sol eindeutig ein normalverteiltes Maximum zu sehen, jedoch liegt dies unterhalb der minimal gemessenen Temperatur (vgl. Appendix A.19) und kann deshalb nicht bestimmt werden. Dies ist auch anhand des $M(T)$ Graphen zu erkennen, da FCC- und ZFC-Kurve schon ab ca. 25 K identisch sind (vgl. Appendix A.19). Die Blocking-Temperaturen liegen zwischen 9 K und 51 K, weshalb alle Proben bei Raumtemperatur vollkommen entblockt sein sollten. Die Halbwertsbreiten liegen zwischen 17 K und 52 K.

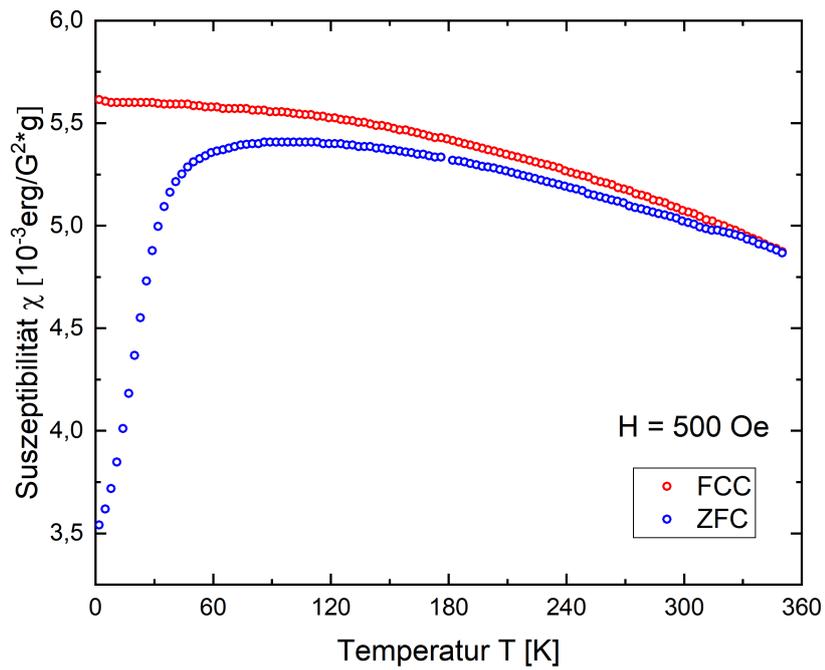


Abbildung 4.3.: ZFC- und FCC- $\chi(T)$ -Kurve bei 500 Oe von FeNi-12-sol (12h, 500)

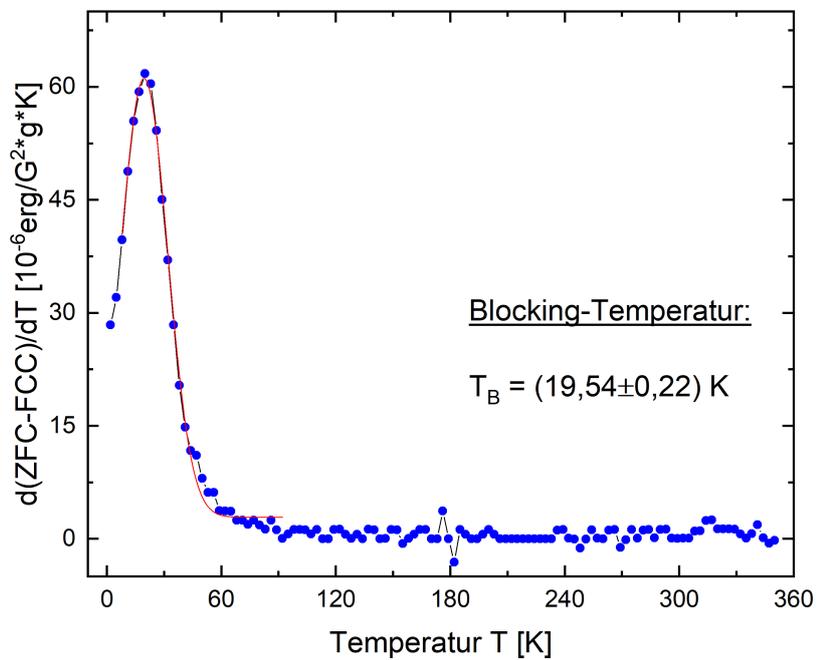


Abbildung 4.4.: Bestimmung der Blocking-Temperatur T_B aus dem Maximum des Differential der Differenz von ZFC und FCC von FeNi-12-sol (12h, 500)

Probe	Chem. Bezeichnung	T_B [K]	FWHM(T_B) [K]
68	FeNi-12-sol	$31,2\pm 0,2$	$31,7\pm 0,7$
69	FeNi-12-sol (12h, 500)	$19,5\pm 0,2$	$29,0\pm 0,6$
70	FeNi-22-melt (12h, 500)	$20,9\pm 0,5$	$39,9\pm 1,2$
71	Fe ₃ Ga-8-sol	$13,0\pm 0,5$	$42,9\pm 1,6$
72	Fe ₃ Ga-7-melt (48h, 680)	$9,3\pm 0,2$	$29,2\pm 0,6$
73	Co ₂ FeGa-19-sol	$50,1\pm 0,3$	$51,3\pm 0,8$
74	Co ₂ FeGa-19-sol (40h, 500)	-	-
75	NiCu-2-sol	$16,2\pm 0,2$	$17,3\pm 1,1$
76	NiCr-29-sol	$30,9\pm 0,1$	$30,5\pm 0,4$
77	NiCr-29-sol (48h, 700)	-	-

Tabelle 4.3.: Blocking-Temperatur T_B und FWHM des Gaußfit

4.2.2. Koerzitivfelder und Sättigungsmagnetisierung

Abbildung 4.5 zeigt die $M(H)$ -Messung von FeNi-12-sol (12h, 500) bei $T=5$ K, welche exemplarisch für die anderen $M(H)$ -Messungen steht. In der hier gezeigten Messung ist eine klare Hysterese in der Magnetisierung sichtbar. Bei Proben mit nicht verschwindender Koerzitivfeldstärke ist der Bereich um den Nulldurchgang der Feldstärke in einem Inset jeweils nochmals dargestellt (vgl. Abbildung 4.5). Aus den $M(H)$ -Messungen bei 5 K und 300 K wird jeweils die Sättigungsmagnetisierung M_s und Koerzitivfeldstärke H_C abgelesen.

In Abbildung 4.5 ist außerdem zu erkennen, dass die Hystereseschleife etwas entlang der Abszisse verschoben ist, womit sich unterschiedliche Werte für die auf- und absteigende Koerzitivfeldstärke ergeben. Dieser Effekt wird Exchange Bias H_E genannt und resultiert aus der Wechselwirkung zwischen antiferromagnetischen oder ferrimagnetischen und ferromagnetischen Materialien an einer Grenzschicht [10]. Der Exchange Bias ist ebenfalls bei den 5 K $M(H)$ -Messungen von Proben 68, 70, 71, 73 und 76 zu beobachten und liegt in einem Intervall von -280 Oe bis 390 Oe ($H_E = \frac{|H_{C,up}| - |H_{C,down}|}{2}$). Dieser Effekt ist vermutlich auf Oxide der Metalle aus den Proben zurückzuführen, da diese mehrheitlich antiferromagnetische und ferrimagnetische Ordnung aufweisen. Des Weiteren würde dies erklären, warum bei keiner der 300 K Messungen ein Exchange Bias zu beobachten ist, da die Néel-Temperaturen von FeO, NiO und CoO unter 300 K aber über 5 K liegen [10]. Der Wert für die Koerzitivfeldstärke der jeweiligen Probe wird daher um den Exchange Bias korrigiert mit $H_C^{kor} = \frac{|H_{C,up}| + |H_{C,down}|}{2}$.

Die korrigierten Werte der Koerzitivfeldstärke, sowie die auf 100 % Füllrate normierten Sättigungsmagnetisierungen für 5 K und 300 K sind in Tabelle 4.4 aufgetragen. Bei den Fehlern ist zu beachten, dass sich diese nur aus den Ablesefehlern ergeben. Die Betrachtung der Sättigungsmagnetisierung bei 5 K und 300 K ergibt, dass diese bei Proben 68 bis 72 mit Werten zwischen ca. 100 erg/Gg und 180 erg/Gg signifikant höher als die restlichen Proben liegen, welche teilweise Sättigungsmagnetisierungen von weniger als 20 erg/Gg haben. Einzig Probe 73 hat mit 46 erg/Gg respektive 33 erg/Gg einen noch etwas höheren Wert als die schwachen Proben. Des Weiteren zeigt der Vergleich der Werte beider Temperaturen, dass wie zu erwarten die Sättigungsmagnetisierungen bei 300 K aufgrund der höheren thermischen Energie kleiner als die bei 5 K sind.

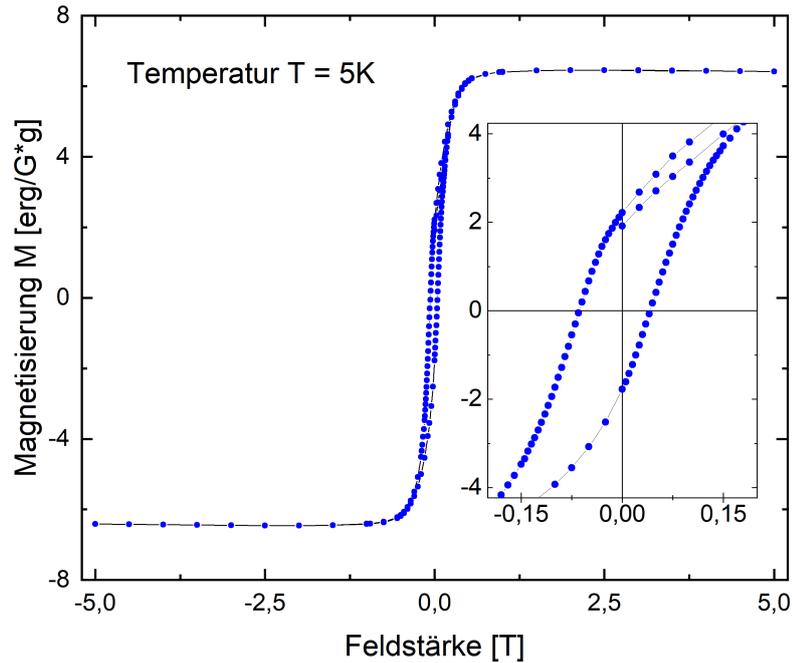


Abbildung 4.5.: M(H)-Messung bei 5 K von FeNi-12-sol (12h, 500)

Für die Koerzitivfeldstärken zeigt sich ebenfalls, dass diese bei 300 K kleiner als die bei 5 K sind. Dies resultiert hier jedoch daraus, dass bei höheren Temperaturen mehr Nanopartikel entblockt sind, wodurch die Koerzitivfeldstärke abnimmt. Bei 5 K haben die meisten Proben Koerzitivfeldstärken zwischen 450 Oe und 730 Oe. Die Co_2FeGa Proben (Probe 73 und 74) haben jedoch Werte um die 2000 Oe für H_C und sind somit deutlich größer als die restlichen. Außerdem hat NiCr-29-sol (48h, 700) (Probe 77) mit $H_C = 159 \pm 14$ Oe eine signifikant kleinere Koerzitivfeldstärke. Bei 300 K fallen besonders die Proben 75 bis 77 auf, welche eine komplett geschlossene Hysterese haben und deshalb eine verschwindende Koerzitivfeldstärke. Dies weist auf superparamagnetisches Verhalten dieser Proben hin. Außerdem hat Co_2FeGa -19-sol (Probe 73) mit 36 ± 7 Oe ebenfalls einen geringen Wert für H_C . Von den Proben mit hoher Magnetisierung hat FeNi-12-sol (12h, 500) (Probe 68) die niedrigste Koerzitivfeldstärke und FeNi-12-sol die höchste.

4.2.3. Anisotropiekonstanten

Die effektive Anisotropiekonstante K_{eff} wurde auf zwei Arten bestimmt, die im Weiteren als $K_{\text{eff}}^{\text{I}}$ und $K_{\text{eff}}^{\text{II}}$ bezeichnet werden. Die erste Methode (I) die effektive Anisotropiekonstante zu berechnen, erfolgt über die Beziehung zwischen Volumen und Blocking-Temperatur, welche durch Gleichung 2.11 beschrieben wird. Das Volumen eines Nanopartikels wird als sphärisch mit $V_{\text{sph}} = \alpha D^3$ und $\alpha = \frac{\pi}{6}$ genähert, womit sich für die effektive Anisotropiekonstante $K_{\text{eff}}^{\text{I}} = \frac{23,6k_B T_B}{\alpha D^3}$ ergibt. Die zweite Methode (II) verwendet den Zusammenhang von Blocking-Temperatur und Koerzitivfeldstärke,

Probe	$M_{s,5}^{100\%}$ [erg/Gg]	$H_{C,5}^{\text{kor}}$ [Oe]	$M_{s,300}^{100\%}$ [erg/Gg]	$H_{C,300}^{\text{kor}}$ [Oe]
68	113,1±0,8	668±14	99,0±0,8	353±14
69	122,4±1,3	526±14	107,4±1,3	129±14
70	155,5±0,9	555±14	129,3±0,9	250±14
71	181,7±1,0	578±14	167,9±1,0	220±14
72	118±0,6	454±14	110,9±0,6	203±14
73	46±5	1821±35	33±3	36±7
74	18±5	2170±35	11±3	181±14
75	14,8±0,8	509±14	7,1±0,5	0±7
76	15,9±0,7	722±14	8,1±0,7	0±7
77	26,4±0,9	159±14	15,4±0,7	0±7

Tabelle 4.4.: Sättigungsmagnetisierung und Koerzitivfeldstärke der M(H)-Messungen bei 5 K und 300 K

welcher sich aus Gleichung 2.14 und 2.11 ergibt. Dies führt zu $K_{\text{eff}}^{\text{II}} = \frac{0,5\mu_0 H_C M_s}{1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{1/2}}$.

Die berechneten effektiven Anisotropiekonstanten sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Für die Proben 74 und 77, sowie $K_{\text{eff}}^{\text{II}}$ von Probe 73 und $K_{\text{eff}}^{\text{I}}$ von Probe 76, konnten keine Werte berechnet werden, da entweder die Blocking-Temperatur oder die Dichte nicht bekannt ist. Die Dichte wird benötigt um die Sättigungsmagnetisierung von der Massen- in die Volumenmagnetisierung umzurechnen.

Der Vergleich beider effektiven Anisotropiekonstanten zeigt, dass bis auf die Werte für NiCu-2-sol die Werte für $K_{\text{eff}}^{\text{II}}$ um ein bis drei Größenordnungen größer sind als die für $K_{\text{eff}}^{\text{I}}$. Die mit Methode I berechneten Werte liegen im Bereich von 10^2 J/m³ bis 10^3 J/m³, während die Werte von Methode II zwischen 10^4 J/m³ und 10^5 J/m³ liegen. Bei NiCu-2-sol unterscheiden sich die Anisotropiekonstanten nicht so deutlich wie bei den anderen Proben. Außerdem ist bei dieser Probe der Wert von Methode I etwas größer.

Referenzdaten aus anderen Arbeiten geben für die Anisotropiekonstante von FeNi $2,6 \cdot 10^5$ J/m³ [19] und $5,6 \cdot 10^5$ J/m³ an [20]. Diese Referenzwerte sind ungefähr eine Größenordnung größer als die Werte die mit Methode II berechnet wurden. Die Abweichung ist vermutlich damit zu erklären, dass die Fehler der berechneten Werte unterschätzt wurden, weil beide Methoden Gleichungen verwenden - welche nur Näherungen darstellen. Des Weiteren beziehen sich die Referenzwerte auf FeNi-Partikel die vermutlich nicht die gleiche Morphologie haben. Dadurch kann die Anisotropiekonstante durchaus etwas variieren und die Werte sollten nur als Referenz für die Größenordnung betrachtet werden.

Für die Fe₃Ga Proben findet sich nur ein Referenzwert von Fe₄Ga mit einer Anisotropiekonstante von $1,5 \cdot 10^4$ J/m³ [21]. Dieser Referenzwert ist etwa eine Größenordnung kleiner als die mit Methode II berechneten Konstanten. Die Werte aus Methode I sind zwei Größenordnungen kleiner als der Referenzwert. Außerdem ist in der Arbeit von S. Rafique et al. [21] zu erkennen, dass die Anisotropiekonstante mit höheren Verhältnissen von Gallium zu Eisen steigt. Dies spricht dafür, dass der mit Methode II berechnete Wert der genauere ist.

Ein Vergleich der Anisotropiekonstanten von NiCu-2-sol ist nur mit einem Referenzwert für NiCu-Cu-Multilayers möglich. In dieser Publikation wird für die Anisotropie einer Schicht ein Wert von ca. $6,0 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$ angegeben [22]. Dies stimmt unter der Beachtung der Ungenauigkeit der Werte gut mit den berechneten Werten beider Methoden überein.

Für Co_2FeGa wurde von J. Körner et al. [23] eine Sättigungsmagnetisierung und Anisotropiefeldstärke bestimmt, woraus sich eine Anisotropiekonstante von $4,0 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ ergibt. Diese ist um zwei Größenordnungen größer als die mit Methode I berechnete Konstante.

Als Referenzwert für die Anisotropiekonstante von NiCr fand sich in der Literatur $4,9 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$ [24]. Dieser Wert stimmt vergleichsweise gut mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert überein.

Probe	Chem. Bezeichnung	$K_{\text{eff}}^{\text{I}} [10^3 \text{ J/m}^3]$	$K_{\text{eff}}^{\text{II}} [10^3 \text{ J/m}^3]$
68	FeNi-12-sol	$9,2 \pm 1,4$	$52,1 \pm 1,2$
69	FeNi-12-sol (12h, 500)	$4,5 \pm 0,7$	54 ± 2
70	FeNi-22-melt (12h, 500)	$3,6 \pm 0,6$	68 ± 2
71	Fe_3Ga -8-sol	$0,44 \pm 0,07$	108 ± 4
72	Fe_3Ga -7-melt (48h, 680)	$0,28 \pm 0,04$	78 ± 4
73	Co_2FeGa -19-sol	$0,59 \pm 0,09$	-
74	Co_2FeGa -19-sol (40h, 500)	-	-
75	NiCu-2-sol	18 ± 3	$7,5 \pm 0,5$
76	NiCr-29-sol	-	$8,5 \pm 0,4$
77	NiCr-29-sol (48h, 700)	-	-

Tabelle 4.5.: Berechnung der Anisotropiekonstanten $K_{\text{eff}}^{\text{I}}$ und $K_{\text{eff}}^{\text{II}}$

Im Allgemeinen sind die mit Methode II berechneten Anisotropiekonstanten deutlich näher an den Referenzwerten, wohingegen die Werte von Methode I bis auf bei NiCu-2-sol große Abweichungen aufzeigen. Dies könnte auf die zur Berechnung verwendeten Werte zurückzuführen sein, da bei Methode I der mit Hilfe der XRD-Diffraktometrie bestimmte Durchmesser verwendet wurde. Dieser ist, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, sehr ungenau. Des Weiteren fließt der Durchmesser mit der dritten Potenz in die Anisotropiekonstante ein, wodurch eine Abweichung noch verstärkt wird. Im Gegensatz dazu werden für die Berechnung von $K_{\text{eff}}^{\text{II}}$ zusätzlich zur Blocking-Temperatur nur die Koerzitivfeldstärke und die Sättigungsmagnetisierung verwendet, welche viel genauer bestimmt wurden und nur linear in den Wert eingehen. Aus diesen Gründen wurde ausschließlich $K_{\text{eff}}^{\text{II}}$ für weitere Berechnungen verwendet.

4.2.4. Korrigierte Teilchendurchmesser

Mit Hilfe von $K_{\text{eff}}^{\text{II}}$ und der Blocking-Temperatur wurde ein korrigierter Durchmesser mit $D_{\text{kor}} = \left(\frac{23,8T_B k_B}{\alpha K_{\text{eff}}^{\text{II}}} \right)^{1/3}$ berechnet. Dieser ergibt sich aus Gleichung 2.11 und dem Volumen für ein sphärisches Teilchen. Außerdem wurde aus der Halbwertsbreite der Blocking-Temperatur die Breite der Durchmesser-Verteilung ΔD_{kor} abgeschätzt. Dafür

wurde zuerst der Durchmesser bei $T = T_B + \text{FWHM}(T_B)/2$ berechnet und danach die Differenz mit dem korrigierten Durchmesser bestimmt. Des Weiteren wurde mit Gleichung 2.12 der kritische superparamagnetische Durchmesser berechnet. Zuletzt wurde die Néel-Relaxationsdauer mit $\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{23,8T_B}{T}\right)$ bei 300 K berechnet, wobei sich diese Gleichung aus Gleichung 2.9 und 2.11 ergibt.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind gemeinsam mit den Durchmessern aus der Scherrer-Analyse in Tabelle 4.6 dargestellt. Die fehlenden Werte entstehen erneut aufgrund nicht vorhandener Blocking-Temperaturen oder Anisotropiekonstanten. Der Vergleich des korrigierten Durchmessers mit dem Durchmesser aus der Scherrer-Analyse zeigt signifikante Abweichungen beider Werte voneinander. So sind die korrigierten Durchmesser für Proben 68 bis 72 deutlich kleiner als die aus der Scherrer-Analyse. Einzig für NiCu-2-sol (Probe 75) stimmen die Durchmesser innerhalb der Fehler überein. Auffällig ist, dass diese Abweichungen bei den Proben auftreten, deren XRD-Durchmesser nahe bei $D_{\text{crit}}^{\text{spm}}$ oder darüber liegt. Somit haben diese Proben wenigstens teilweise Partikel, welche nicht im superparamagnetischen Regime sind. Dies könnte ein Grund für die Abweichungen sein, weil sich D_{kor} aus $K_{\text{eff}}^{\text{II}}$ ergibt, welche aus der Blocking-Temperatur und der Koerzitivfeldstärke berechnet wurde. Beide Größen werden durch superparamagnetische Teilchen beeinflusst, wobei besonders T_B nur von superparamagnetischen Partikeln abhängig ist. Daraus kann man folgern, dass $K_{\text{eff}}^{\text{II}}$ maßgeblich die mittlere Anisotropie der superparamagnetischen Teilchen beschreibt. Dies würde bedeuten, dass D_{kor} nicht der mittlere Durchmesser aller Teilchen, sondern der mittlere Durchmesser der superparamagnetischen Teilchen ist. D_{XRD} hingegen ist der mittlere Durchmesser aller Teilchen, womit D_{XRD} und D_{kor} unterschiedliche Teilchengruppen beschreiben würden. Dies würde dann auch für $K_{\text{eff}}^{\text{I}}$ und $K_{\text{eff}}^{\text{II}}$ gelten, da $K_{\text{eff}}^{\text{I}}$ aus D_{XRD} berechnet wurde. Ein weiterer Indikator für diese Theorie ist, dass die Koerzitivfeldstärken dieser Proben bei 300 K nicht verschwinden (vgl. Tabelle 4.4). Dies deutet daraufhin, dass die Proben bei Raumtemperatur vermutlich aus superparamagnetischen und ferromagnetischen Partikeln bestehen. Bei NiCu-2-sol (Probe 75) hingegen ist $D_{\text{crit}}^{\text{spm}}$ deutlich kleiner als D_{XRD} und die Koerzitivfeldstärke Null bei 300 K. Dies deutet daraufhin, dass alle Partikel superparamagnetisch sind. Außerdem sind die bestimmten Durchmesser innerhalb der Fehler verträglich. Dies spricht ebenfalls für diese Theorie, welche die große Abweichung von $K_{\text{eff}}^{\text{I}}$ und $K_{\text{eff}}^{\text{II}}$, sowie D_{XRD} und D_{kor} , erklären würde.

4.2.5. Weitere Besonderheiten

Die Néel-Relaxationsdauer der Proben ist in Tabelle 4.6 zu sehen und liegt im Bereich von 2 ns bis 12 ns. In der Literatur findet sich für FeNi-Nanopartikel eine Relaxationsdauer von $3 \cdot 10^{-5}$ s [19]. Dieser Wert weicht um 4 bis 5 Größenordnungen von den in dieser Arbeit berechneten Werten ab. Ein möglicher Grund dafür könnte die um eine Größenordnung höhere Anisotropiekonstante sein, welche von E. M. M. Ibrahim et al. verwendet wurde um τ_N zu bestimmen, da diese im Exponenten steht. Des Weiteren wurde in dieser Arbeit die Brown-Relaxation nicht berücksichtigt, welche ebenfalls einen Einfluss haben könnte.

Einige der Proben zeigen in ihren $M(T)$ -Messungen weitere Besonderheiten. Probe 72 weist bei ca. 324 K einen flachen Peak in der ZFC-Kurve auf (vgl. Abbildung 4.6). Diese

Probe	D_{kor} [nm]	ΔD_{kor} [nm]	D_{XRD} [nm]	$D_{\text{crit}}^{\text{spm}}$ [nm]	τ_N [ns]
68	$7,19 \pm 0,06$	$1,39 \pm 0,09$	$12,8 \pm 0,5$	$15,35 \pm 0,11$	$11,84 \pm 0,03$
69	$6,09 \pm 0,06$	$1,80 \pm 0,11$	$13,9 \pm 0,9$	$15,2 \pm 0,2$	$4,71 \pm 0,03$
70	$5,77 \pm 0,07$	$2,05 \pm 0,11$	$15,2 \pm 1,1$	$14,07 \pm 0,14$	$5,23 \pm 0,08$
71	$4,22 \pm 0,08$	$2,66 \pm 0,12$	$26,2 \pm 0,7$	$12,1 \pm 0,2$	$2,80 \pm 0,11$
72	$4,20 \pm 0,07$	$3,14 \pm 0,14$	$27,2 \pm 0,4$	$13,4 \pm 0,2$	$2,09 \pm 0,07$
73	-	-	38 ± 4	-	$5,34 \pm 0,07$
74	-	-	39 ± 5	-	-
75	$11,1 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,4$	$8,2 \pm 1,2$	$29,3 \pm 0,6$	$3,60 \pm 0,04$
76	$13,1 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,3$	-	$28,1 \pm 0,4$	$11,59 \pm 0,02$
77	-	-	40 ± 5	-	-

Tabelle 4.6.: Berechnete korrigierte Durchmesser, Breiten der Größenverteilung, kritische superparamagnetische Durchmesser, sowie Durchmesser aus der Scherrer-Analyse und Néel-Relaxationsdauern τ_N

könnte auf eine zweigeteilte Größenverteilung zurückzuführen sein, welche durch unterschiedliche Blocking-Temperaturen den Peak verursachen. Eine andere Möglichkeit wären Effekte von Multidomänenteilchen. Außerdem ist in Abbildung 4.6 bei ungefähr 42 K eine Stufe in der ZFC- und FCC-Kurve von Fe₃Ga-7-melt (48h, 680) zu beobachten. Dieser könnte durch den Phasenübergang vom antiferromagnetischen zum paramagnetischen Regime der Oxide von Eisen verursacht werden, da die Ordnungstemperaturen von Nanopartikeln im Vergleich zu den entsprechenden Bulk-Materialien deutlich sinken können [25][26][27]. Diese Oxide können sich aus Nanopartikeln bilden, welche nicht innerhalb der CNTs liegen. FeNi-12-sol (Probe 68) und NiCr-29-sol (Probe 76) weisen ebenfalls einen flachen Peak auf, welcher bei ungefähr 290 K und 7 K zu erkennen ist. Des Weiteren ist bei Proben 68, 70 und 73 auch eine Stufe in M(T) zu erkennen, welche bei ungefähr 10 K, 52 K und 6 K liegt und vermutlich ebenfalls auf Phasenübergänge hindeutet.

4.2.6. Fazit

Zusammenfassend ist zu erkennen, dass nur wenige Proben ein reines superparamagnetisches Verhalten aufweisen. Die FeNi-Proben bestehen vermutlich zum Teil aus ferromagnetischen Partikeln, da die Nanopartikel einen mittleren Durchmesser besitzen, welcher in der Nähe von $D_{\text{crit}}^{\text{spm}}$ liegt. Dadurch ist vermutlich ein Teil der Partikel nicht im superparamagnetischen Regime, worauf auch die nicht verschwindende Koerzitivfeldstärke bei 300 K hinweist (vgl. Tabelle 4.4).

Bei den Fe₃Ga-Proben scheint es sich ebenfalls um eine Mischung aus ferro- und superparamagnetischen Partikeln zu handeln. Zwar liegt der mittlere Durchmesser der Teilchen deutlich über $D_{\text{crit}}^{\text{spm}}$, jedoch zeigen beide Proben in ihren ZFC-Kurven den für Superparamagneten typischen Anstieg der Suszeptibilität beim Erhöhen der Temperatur (vgl. Abbildung 4.7 und 4.6). Des Weiteren handelt es sich bei der Fe₃Ga-7-melt (48h, 680)-Probe um eine der Proben, welche eventuell eine zweigeteilte Größenverteilung hat. Diese könnte ebenfalls zu dem hohen mittleren Durchmesser beitragen und würde für ein Vorhandensein zweier unterschiedlicher Größen magnetischer Partikel

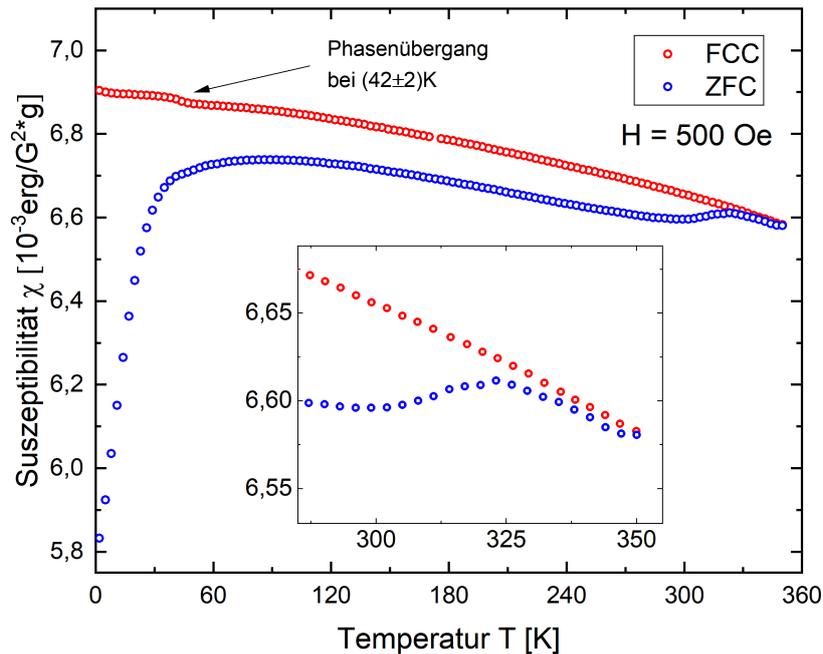


Abbildung 4.6.: ZFC- und FCC-Kurve bei 500 Oe von $\text{Fe}_3\text{Ga-7-melt}$ (48h, 680)

sprechen.

Zu den Co_2FeGa -Proben lässt sich aufgrund der meist fehlenden Werte wenig Spezifisches sagen. Einzig anhand der Koerzitivfeldstärke bei 300 K ist zu erkennen, dass es sich bei Probe 73 vermutlich um größtenteils superparamagnetische Partikel handelt (vgl. Tabelle 4.4).

Die NiCr-Proben und die NiCu-Probe bestehen mit hoher Wahrscheinlichkeit komplett aus superparamagnetischen Partikeln, da deren Koerzitivfeldstärke jeweils Null bei 300 K ist (vgl. Tabelle 4.4). Des Weiteren liegt, wie zuvor erwähnt, der mittlere Durchmesser von NiCu deutlich unterhalb des kritischen Durchmessers.

In Hinsicht auf die Nützlichkeit für die magnetische Hyperthermie haben die drei vermutlich reinen superparamagnetischen Proben wahrscheinlich keine Relevanz, da diese nur über sehr geringe bereits auf 100 % Füllrate normierte Sättigungsmagnetisierungen verfügen. Von den Proben mit hohen Sättigungsmagnetisierung ist die vielversprechendste vermutlich die FeNi-12-sol (12h, 500)-Probe, da diese die geringste Koerzitivfeldstärke bei 300 K aufweist und somit vermutlich den größten Anteil an superparamagnetischen Partikeln besitzt. Des Weiteren könnte noch Probe 71 relevant sein, da diese die höchste Sättigungsmagnetisierung aufweist.

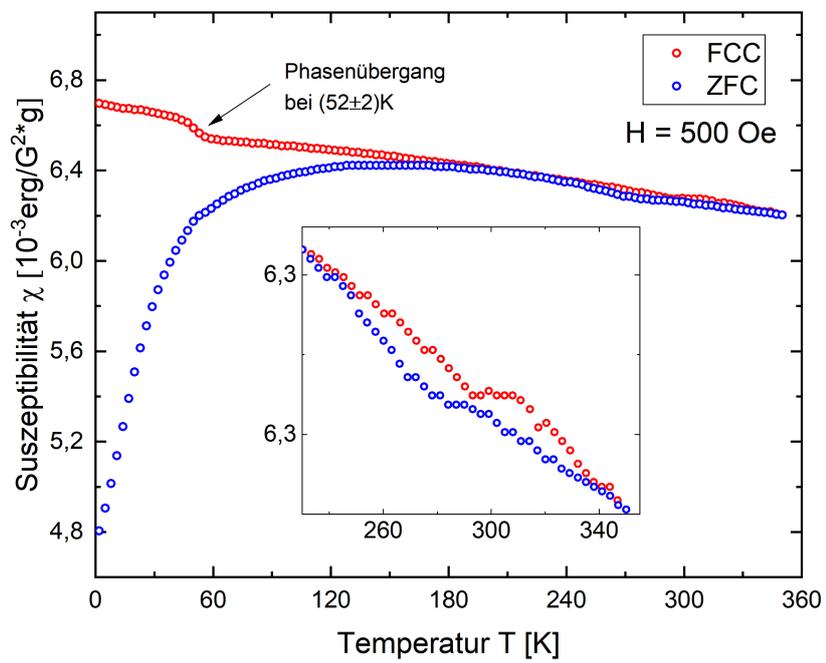


Abbildung 4.7.: ZFC- und FCC-M(T)-Kurve bei 500 Oe von $\text{Fe}_3\text{Ga-8-sol}$

4.3. Hyperthermie Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen dargestellt und deren Bedeutung diskutiert. Die aus den drei in Kapitel 3 beschriebenen Methoden (Box-Lucas, Corrected-Exponential und Corrected-Slope) bestimmten SAR-Werte werden verglichen und die Feldabhängigkeit jener Werte ausgewertet. Des Weiteren werden die Proben und besonders die einzelnen Legierungen verglichen, sowie die Gültigkeit der Linear Response Theory (LRT) für dieses Experiment besprochen. Zuletzt wird noch kurz die medizinische Tauglichkeit, sowie die Relevanz der Proben für die magnetische Hyperthermie diskutiert.

4.3.1. SAR-Bestimmung

Für die Bestimmung der SAR-Werte wurden zuerst die Temperaturmessungen ausgewertet. Dafür wurde aus den Messungen die relative Temperaturänderung ΔT mit Hilfe der Start- und Endtemperatur bestimmt. Danach wurden die Heiz- und Kühlkurven um eine für die jeweilige Feldstärke aufgenommene Untergrundmessung von Wasser und CMC korrigiert. Die Heiz- und Kühlkurven von Fe₃Ga-7-melt (48h, 680) sind exemplarisch in Abbildung 4.8 zu sehen. In dieser Abbildung ist die Temperaturänderung über die Zeit aufgetragen.

Eine Betrachtung der Heiz- und Kühlkurven zeigt den jeweils zu erwartenden charakteristischen Verlauf dieser Kurven - einen Anstieg mit schwächer werdender Steigung mit höherer Temperatur, sowie einen exponentiellen Abfall der Temperatur nach Abschalten des Feldes. Außerdem sind anhand der Kurven einige Fehlerquellen zu beobachten, welche noch nicht explizit erwähnt wurden. Bei den Heizkurven sind teilweise kleine Knicke zu erkennen, wie z. B. bei ungefähr 1000 s in den 80 kA/m und 90 kA/m Kurven. Bei diesen wird die Temperaturkurve zunächst flacher und dann für eine kurze Zeit deutlich steiler. Dies könnte auf eine Veränderung der Feldstärke des Wechselfeldes hindeuten. Des Weiteren ist in manchen Kühlkurven eine Abweichung vom exponentiellen Verlauf zu beobachten, wie beispielsweise bei ca. 3200 s in der 90 kA/m Messung. Dort ist eine leichte Veränderung der Steigung zu beobachten, welche zu einer Art 'Buckel' führt. Dies könnte auf das Kühlwasser zurückzuführen sein, da dieses vermutlich Temperaturschwankungen unterliegt. Diese Schwankungen der Temperatur des Kühlwassers könnten ebenfalls ein Grund für die leichten Abweichungen vom Box-Lucas-Verlauf der Heizkurven sein.

Aus den Heiz- und Kühlkurven wurden dann mithilfe der BL-, CE- und CS-Verfahren die SAR-Werte der Proben für Feldstärken im Bereich von 30 kA/m bis 100 kA/m bestimmt. Abbildung 4.9 zeigt einen Vergleich der durch die drei Anpassungsmethoden errechneten SAR-Werte für FeNi-12-sol (12h, 500) (Probe 69). In der Abbildung sind die berechneten SAR-Werte über die Feldstärke aufgetragen, wobei auf der linken Ordinate die SAR-Werte der Probe stehen und auf der rechten die normierten SAR-Werte für eine Probe mit 100% Füllrate. Der Vergleich zeigt eindeutig, dass die berechneten SAR-Werte innerhalb ihrer Fehlergrenzen übereinstimmen. Des Weiteren ist zu erkennen, dass besonders die Werte der BL- und CE-Methode übereinstimmen, während die mit der CS-Methode bestimmten Werte tendenziell etwas niedriger sind. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Werte und der Tatsache, dass die verschiedenen Metho-

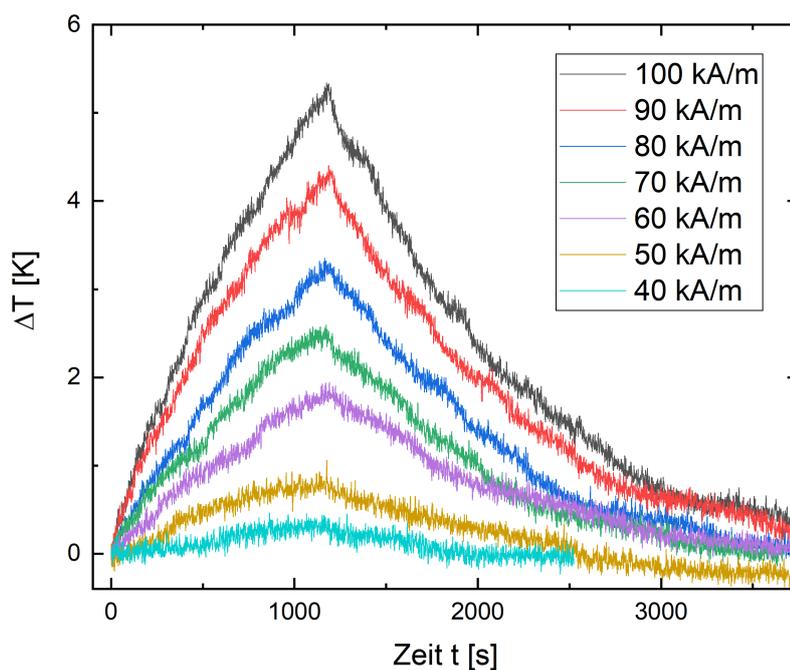


Abbildung 4.8.: Heiz- und Kühlkurven von Fe_3Ga -7-melt (48h, 680)

den bereits in einer früheren Arbeit verglichen und diskutiert wurden [28], werden im Folgenden nur noch die durch die BL-Methode bestimmten SAR-Werte angegeben.

4.3.2. Vergleich der Proben

Vier der zehn Proben zeigen nur sehr geringe Heizleistungen. Dabei handelt es sich um beide NiCr-Proben, die NiCu-Probe und die zweite Co_2FeGa -Probe (Proben 74/75/76 und 77). Ihre korrigierten SAR-Werte sind im Vergleich zu den der anderen Proben sehr gering. Dies war, wie auch schon in Kapitel 4.2 erwähnt, durchaus zu erwarten aufgrund der sehr geringen Sättigungsmagnetisierungen dieser vier Proben. Abbildung 4.10 zeigt die auf 100% Füllrate korrigierten SAR-Werte bei 100 kA/m für alle zehn Proben. Die Fehler der Werte ergeben sich, wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, aus den Fitfehlern der BL-Methode und den beachteten systematischen Fehlerquellen der Messungen. Für die schwach heizenden Proben wird der Fehler vermutlich unterschätzt, weil dort der Fehler auf die Temperaturmessung dominiert. Nichtsdestotrotz ist zu erkennen, dass die Heizleistung der Proben 74 bis 77 sehr klein im Vergleich zu den anderen ist, weshalb diese Proben von geringerem Interesse sind. Außerdem ist bei genannten Proben nach Abzug der Referenzmessung des Wassers zumeist nur eine Erwärmung von unter einem Grad Celsius zu verzeichnen. Daher ist das Signal-Rausch-Verhältnis dieser Messung sehr gering und Messungen bei Feldstärken von 80 kA/m und weniger zeigen keine signifikante Erwärmung mehr, da das Rauschen des Temperatursignals das eigentliche Signal dominiert (siehe Abbildung 4.11). Das starke Rauschen der Heizkurve entsteht durch die Messungenauigkeit des Thermometers, welche noch zusätzlich

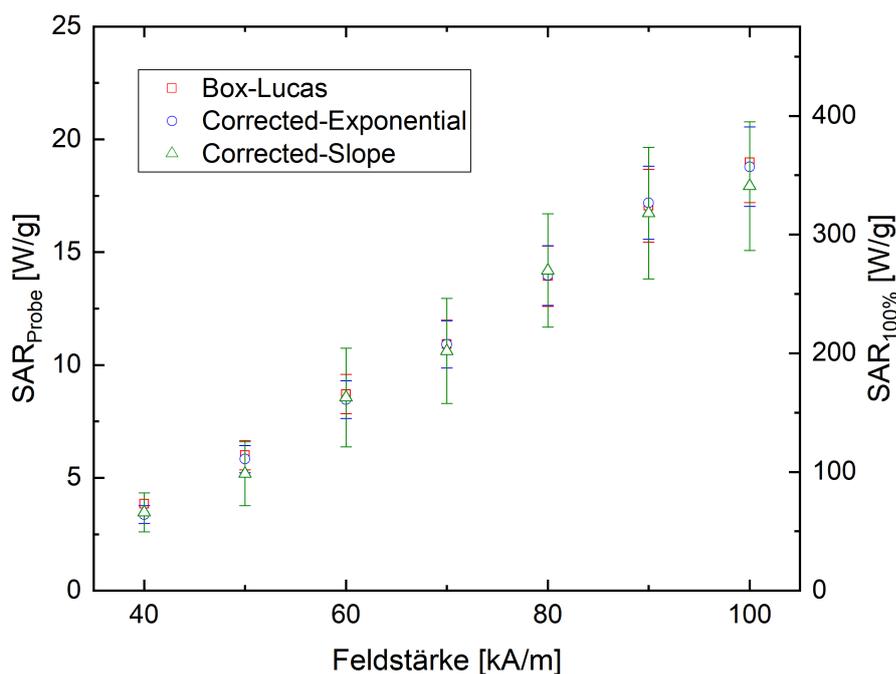


Abbildung 4.9.: SAR-Werte von Probe 69 (FeNi-12-sol (12h, 500)) bestimmt mit BL-, CE- und CS-Methode

durch das Subtrahieren der Wassermessung um Faktor $\sqrt{2}$, nach der gaußschen Fehlerfortpflanzung, verstärkt wird. Diese Proben können daher nicht ausreichend auf ihre Heizleistung und Feldabhängigkeit untersucht werden. Die betreffenden Proben 74 bis 77 werden entsprechend im Folgenden nicht weiter behandelt.

Die verbleibenden sechs Proben weisen eine signifikante Erwärmung auf und wurden jeweils bis zu jener Feldstärke analysiert, bis zu der noch ein Fit an das Signal möglich war. Bei den Messungen mit geringer Feldstärke dominiert erneut das Rauschen des Thermometers. Die FeNi-12-sol-Probe weist die mit Abstand höchste Heizleistung auf (Abbildung 4.10 und Tabelle 4.7). Ihr folgen die anderen beiden FeNi-Proben sowie die Fe₃Ga-8-sol-Probe. Zuletzt kommen die Co₂FeGa-19-sol (40h, 500)- und die Fe₃Ga-7-melt (48h, 680)-Probe.

Ein Einfluss der Synthese auf die Heizleistung ist in den SAR-Werten gut sichtbar. Proben 68 und 69 wurden auf gleiche Art und Weise synthetisiert, jedoch wurde die zweite Probe zusätzlich noch getempert. Die nicht getemperte Probe weist einen deutlich höheren SAR-Wert auf als die andere. Das selbe Bild ergibt sich für die Proben 73 und 74: dort hat die nicht getemperte Probe erneut eine höhere Heizleistung. Nichtsdestotrotz kann Tempern auch die Heizleistung der Proben erhöhen, wie ein Vergleich mit Proben aus Arbeiten von L. Fischer [16] und C. Kobrow [29] zeigt. So ist zum Beispiel die korrigierte Heizleistung von getempertem FeCo-9-melt mit 337 W/g ungefähr doppelt so groß wie die der entsprechenden unbehandelten Probe mit 167 W/g. Die veränderte Heizleistung hat verschiedene Gründe, welche jeweils materialspezifisch sind. Die exakten Veränderungen sind schwer zu benennen, da sie zusätzlich noch von

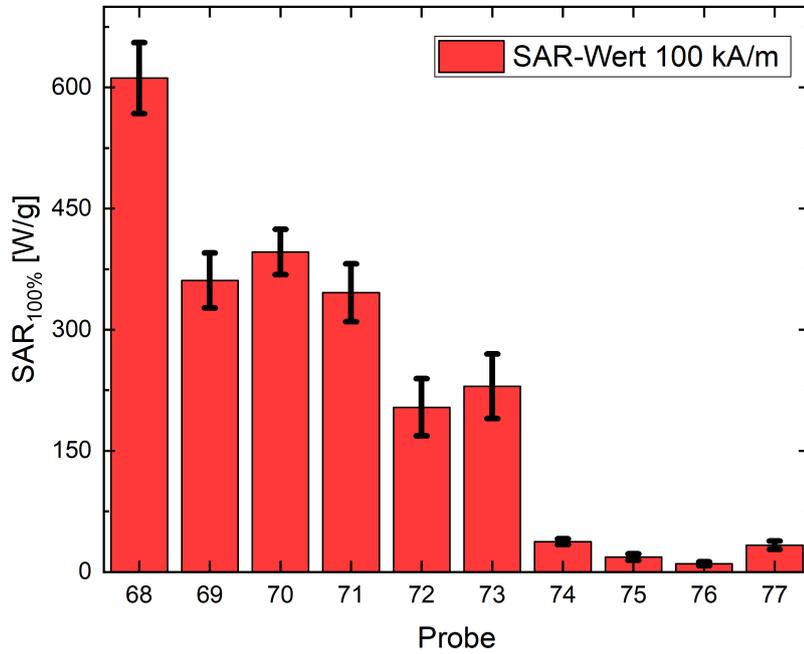


Abbildung 4.10.: Normierte SAR-Wert aller gemessenen Proben bei 100 kA/m

Probe	Chem. Bezeichnung	SAR _{100%} 100 kA/m [W/g]
68	FeNi-12-sol	612±44
69	FeNi-12-sol (12h, 500)	361±34
70	FeNi-22-melt (12h, 500)	396±28
71	Fe ₃ Ga-8-sol	346±36
72	Fe ₃ Ga-7-melt (48h, 680)	204±35
73	Co ₂ FeGa-19-sol	230±40
74	Co ₂ FeGa-19-sol (40h, 500)	38±4
75	NiCu-2-sol	19±4
76	NiCr-29-sol	10±2
77	NiCr-29-sol (48h, 700)	33±5

Tabelle 4.7.: Normierte SAR-Wert aller gemessenen Proben bei 100 kA/m

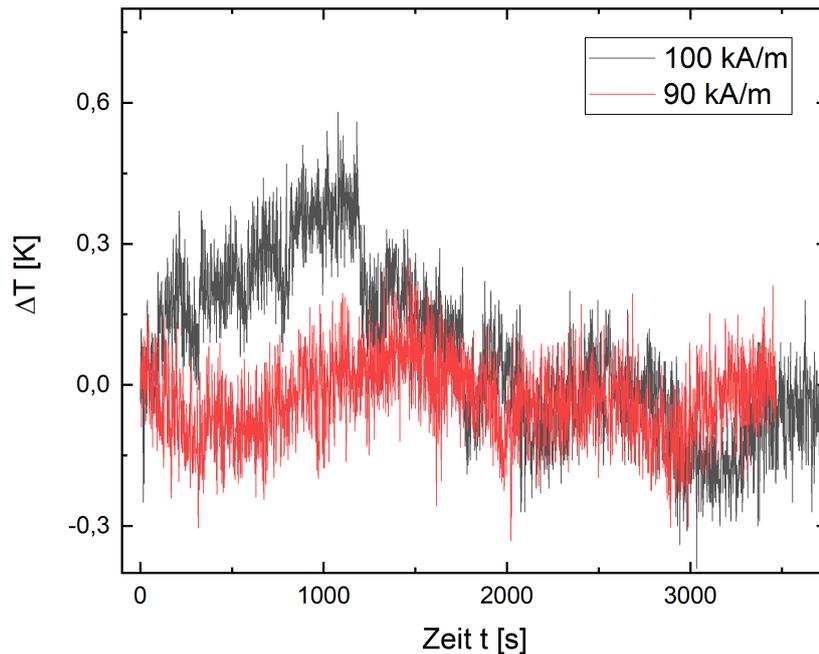


Abbildung 4.11.: korrigierte Heizkurven von Probe 74 ($\text{Co}_2\text{FeGa-19-sol}$ (40h, 500))

Dauer und Temperatur des Temperns abhängen.

Ein Einfluss des Syntheseverfahrens 'sol' oder 'melt' auf den SAR-Wert ist - anhand der im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Daten - nicht möglich. Jedoch zeigen Daten aus früheren Arbeiten, dass diese beiden Verfahren keine Auswirkung auf die Heizleistung haben [16].

4.3.3. Feldabhängigkeit SAR(H)

Als nächstes werden die Proben auf ihr Feldabhängigkeit untersucht. Dafür wurde eine allometrische Anpassung der Form $a \cdot H^b$ an die berechneten SAR-Werte durchgeführt, wobei der Parameter b das Feldverhalten der Heizleistung angibt.

Abbildung 4.12 zeigt einen allometrischen Fit an die bestimmten SAR-Werte. Der blaue Fit ist für eine allometrische Funktion mit festem $b = 3$ durchgeführt worden. Die roten Punkte stehen für Messwerte die nicht in den Fit aufgenommen wurden. Bei diesen Messwerten handelt es sich entweder um Messfehler, wie der Wert bei 90 kA/m in Abbildung 4.12, oder um Werte die eindeutig vom allometrischen Verlauf abweichen wie der Wert bei 100 kA/m in Abbildung 4.12. Die Abweichung vom allometrischen Verlauf tritt nur bei hohen Feldstärken auf, mutmaßlich weil dort die Theorien, die hinter diesem Verlauf stehen, ihre Gültigkeit verlieren. Die Auswahl welche Messpunkte nicht in den Fit aufgenommen werden, führt zu deutlichen Veränderungen in der Feldabhängigkeit b , weshalb der Fitfehler den tatsächlichen Fehler aus den vorhandene Messdaten deutlich unterschätzt.

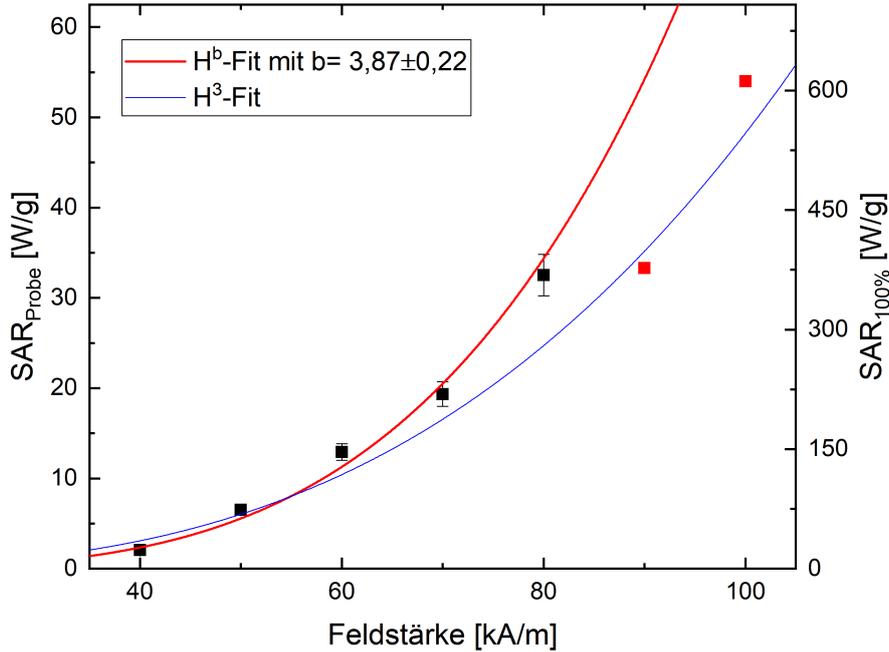


Abbildung 4.12.: Allometrische Anpassungen an die mit der BL-Methode bestimmten SAR-Werte von Probe 68 (FeNi-12-sol)

In Abbildung 4.13 sind die aus den allometrischen Fits ermittelten Werte für den Parameter b von Proben 68 bis 72 aufgetragen. Die drei Punkte pro Probe stehen für die jeweilige Methode (BL, CE und CS) mit der die SAR-Werte berechnet wurden. Es ist erneut zu erkennen, dass die Werte des Parameters b für alle drei gut Methoden übereinstimmen. Für die Co_2FeGa -19-sol Probe (Probe 73) konnte die Feldabhängigkeit nicht bestimmt werden, da aufgrund der großen relativen Fehler der bestimmten SAR-Werte kein sinnvoller Fit möglich war.

Die Betrachtung des Parameters b zeigt, dass nur FeNi-12-sol (12h, 500) (Probe 69) eine eindeutige quadratische Feldabhängigkeit aufweist, welche auf superparamagnetisches Verhalten hindeutet. Ein rein ferromagnetisches Verhalten zeigt sich nur für die FeNi-22-melt (12h, 500) Probe (Probe 70). Die leicht unter $b = 3$ liegenden Werte für diese Probe lassen sich durch die Präsenz sowohl ferromagnetischer als auch superparamagnetischer Nanopartikel - aufgrund der breiten Größenverteilung - erklären. Dies könnte auch der Grund für das Feldverhalten von Fe_3Ga -8-sol (Probe 71) und Fe_3Ga -7-melt (48h, 680) (Probe 72) sein, welche mit $b_{71} \approx 2,5$ und $b_{72} \approx 2,3$ zwischen den beiden Regimen liegen und anhand der SQUID-Daten ebenfalls wohl beide Arten magnetischer Partikel enthalten. Fe_3Ga -7-melt (48h, 680) (Probe 72) kann dabei allerdings innerhalb des Fehlers auch als superparamagnetisches Material verstanden werden. Einzig FeNi-12-sol weicht mit $b = 3,87 \pm 0,22$ deutlich von den nach der Theorie für b zu erwartenden Werten ab. Ein möglicher Grund hierfür könnte sein, dass diese Probe Multidomänenteilchen beinhaltet. Dies könnte dazu führen, dass die Teilchen keine Minor-Rayleigh-Loop mehr durchführen, sondern komplexere Hystere-

seschleifen. Dadurch kann wiederum eine Abhängigkeit zur vierten Potenz des Feldes entstehen [15].

Ein Vergleich der ermittelten Werte mit Daten aus anderen Arbeiten zeigt einige Übereinstimmungen. So wurden für zwei Fe_3Ga -7-melt Proben (Proben 62 und 63) in der Arbeit von L. Fischer [16] ein Exponent von $b_{62} \approx 2,5$ und $b_{63} \approx 2,9$ bestimmt. Der erste Wert stimmt gut mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten $b \approx 2,3$ überein, während der zweite etwas zu hoch ist. Des Weiteren wurden von W. Hergett und S. Spachmann eine FeNi-12-sol (Probe 38) und eine FeNi-22-melt (Probe 41) Probe untersucht, die eine Feldabhängigkeit von $b_{38} \approx 2$ und $b_{41} \approx 2,3$ aufweisen. Der Wert von FeNi-12-sol stimmt gut mit dem Wert der FeNi-12-sol (12h,500) Probe aus dieser Arbeit überein, jedoch weicht er stark vom ermittelten Wert von Probe 68 ab. Dies ist vermutlich erneut dadurch zu erklären, dass bei Probe 68 Multidomänenteilchen vorliegen, während es sich allem Anschein nach bei der von W. Hergett und S. Spachmann gemessenen Probe um Eindomänenteilchen handelt. Bei den Werten für FeNi-22-melt zeigt sich bei der Probe aus dieser Arbeit eher ein ferromagnetisches Verhalten, während die Probe von W. Hergett und S. Spachmann ein eher superparamagnetisches Verhalten zeigt.

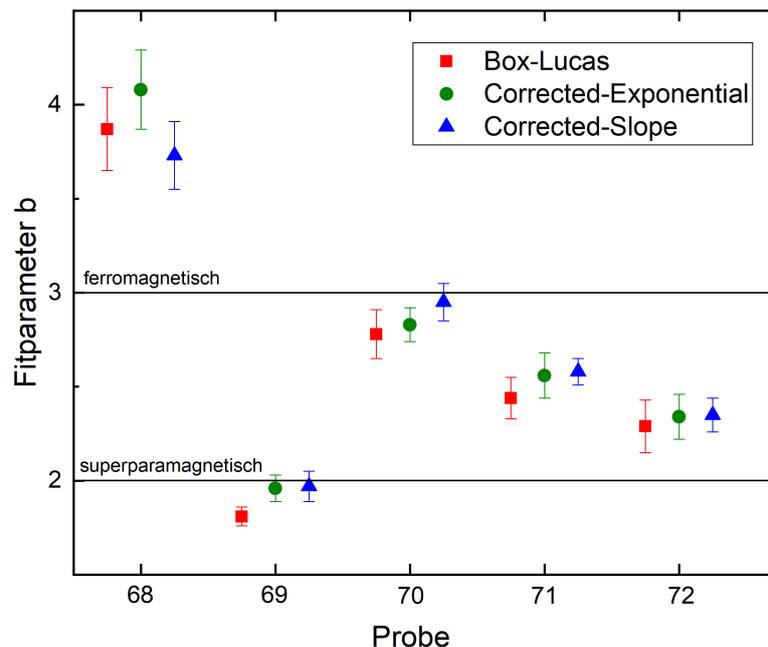


Abbildung 4.13.: Fitparameter b der Proben 68 bis 72 aus den allometrischen Fits für die drei Berechnungsmethoden (BL, CE und CS) der SAR-Werte

4.3.4. Gültigkeit der Linear Response Theorie

Folgend wird die Gültigkeit der LRT für dieses Experiment diskutiert. Dafür wird die in den theoretischen Grundlagen benannte Bedingung für die Gültigkeit dieser Theorie

$\xi = \frac{\mu_0 M_s V}{k_B T} < 1$ nach der Feldstärke umgeformt und mit den Werten aus Tabelle 4.4 und 4.6 die maximale Feldstärke H_{\max} berechnet. In Tabelle 4.8 sind diese Grenzwerte für die Proben 68 bis 72 aufgetragen.

Die Grenzwerte für die Proben 68 bis 70 liegen jeweils unter 35 kA/m, womit einzig der 30 kA/m Messwert von Probe 70 mit der Theorie vereinbar wäre. Für Fe₃Ga-8-sol wäre der letzte gültige Messwert bei 60 kA/m, womit ebenfalls sehr viele Messwerte nicht mit Hilfe der LRT interpretierbar wären. Einzig für Fe₃Ga-7-melt (48h, 680) liegt der Grenzwert hoch genug, sodass nur die Messung bei der höchsten Feldstärke nicht mehr von der Theorie beschrieben würde. Jedoch zeigen die Messwerte meist bis hin zu hohen Feldstärken (80 kA/m, 90 kA/m, 100 kA/m) ein allometrisches Verhalten, wie es die Theorie beschreibt. Der Grund dafür ist vermutlich, dass in der Formel von H_{\max} das Volumen enthalten ist, welches nur sehr ungenau bestimmt werden konnte. Dadurch wird der Fehler vermutlich deutlich unterschätzt und die Werte könnten durchaus größer sein.

Probe	Chem. Bezeichnung	H_{\max} [kA/m]
68	FeNi-12-sol	20,7±0,5
69	FeNi-12-sol (12h, 500)	31,5±1,0
70	FeNi-22-melt (12h, 500)	31,8±1,2
71	Fe ₃ Ga-8-sol	64±4
72	Fe ₃ Ga-7-melt (48h, 680)	99±5

Tabelle 4.8.: Maximale Feldstärke bis zu der die LRT gültig ist für die gemessenen Proben

4.3.5. Relevanz für die medizinische Anwendung

Abschließend wird noch die medizinische Anwendbarkeit der Materialien besprochen. Von den Proben mit hoher Heizleistung zeigt einzig FeNi-12-sol (12h, 500) (Probe 69) ein eindeutiges superparamagnetisches Verhalten, da die Feldabhängigkeit quadratisch ist. Des Weiteren weist diese Probe die geringste Koerzitivfeldstärke der heizenden Proben bei 300 K auf. Sowohl bei FeNi-12-sol, als auch bei den anderen Proben mit hoher Heizleistung ist zu bedenken, dass diese vermutlich aus einer Mischung von ferro- und superparamagnetischen Partikeln bestehen. Aus diesem Grund könnte veränderte Synthese, die zu geringeren Teilchendurchmessern ($< D_{\text{crit}}^{\text{spm}}$) führt, rein superparamagnetische Nanopartikel hervorbringen. Die Relevanz der Proben für die magnetischen Hyperthermie wäre damit jedoch weiterhin aus mehreren Gründen zweifelhaft. Zum einen wurden bei handelsüblichen Eisenoxiden SAR-Werte von umgerechnet ca. 20 W/g bei 10 kA/m gemessen und bei Magnetosomen SAR-Werte bis zu ungefähr 300 W/g bei 10 kA/m [30]. Diese Werte liegen deutlich über denen der in dieser Arbeit untersuchten Proben, welche bei 10 kA/m Heizleistungen im Bereich von 0,1 W/g bis 5 W/g aufweisen. Zum anderen beinhalten die meisten untersuchten Proben entweder Nickel oder Cobalt. Beide Elemente sind toxisch für den menschlichen Körper und deshalb ungeeignet. Des Weiteren ist zu beachten, dass CNTs cytotoxisch sein können [31]. Aus diesen Gründen sind wahrscheinlich keine der behandelten Proben geeignet für die Anwendung in der magnetischen Hyperthermie zur Tumorbekämpfung.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Zehn verschiedene Proben von in Kohlenstoffnanoröhren eingelagerten magnetischen Nanopartikeln (MNP) wurden im Rahmen dieser Arbeit auf ihre Anwendbarkeit in der magnetischen Hyperthermie analysiert. Dafür wurden die MNP auf ihre Morphologie, magnetischen Eigenschaften und ihr Heizverhalten in magnetischen Wechselfeldern untersucht.

Der Teilchendurchmesser der Nanopartikel wurden mittels der Analyse von XRD-Diffraktogrammen bestimmt. Die Magnetisierungsmessungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer durchgeführt und aus den Ergebnissen die Blocking-Temperatur, Sättigungsmagnetisierung und Koerzitivfeldstärke, bestimmt. Mit Hilfe dieser Daten konnten dann die Anisotropiekonstante, ein korrigierter Durchmesser und der kritische superparamagnetische Durchmesser für die Proben berechnet werden. Für die Bestimmung der Heizleistung der MNP wurden kalorimetrische Messungen in Wechselfeldern zwischen 30 kA/m und 100 kA/m durchgeführt und diese mit drei unterschiedlichen Verfahren ausgewertet. Die Feldabhängigkeit der Heizleistung wurde durch einen Fit der Form $a \cdot H^b$ ermittelt.

Aus den kalorimetrischen Messungen ergibt sich, dass die FeNi-Proben die höchste Heizleistung bei hohen Feldstärken aufweisen. Von diesen drei Proben zeigt nur FeNi-12-sol (12h, 500) eine quadratische, rein superparamagnetische Feldabhängigkeit. Die Koerzitivfeldstärke dieser Probe verschwindet jedoch bei 300 K nicht vollständig, weshalb zu vermuten ist, dass sie noch ferromagnetische Teilchen enthält. Diese Vermutung wird durch die Tatsache unterstützt, dass der mittlere Teilchendurchmesser der Nanopartikel in der FeNi-12-sol (12h, 500)-Probe nahe $D_{\text{crit}}^{\text{spm}}$ liegt und so leicht größere Teilchen mit mehreren Domänen und ferromagnetischen Eigenschaften in der Probe enthalten sein können. Die anderen beiden Proben haben ein Feldverhalten proportional zur dritten bzw. vierten Potenz des Magnetfeldes, was vermutlich auf ferromagnetische Teilchen bzw. Multidomäneneffekte zurückzuführen sind.

Die Fe_3Ga -Proben haben ebenfalls eine hohe Heizleistung, welche sich etwas unterhalb der der FeNi-Proben befindet. Beide Fe_3Ga -Proben weisen eine Feldabhängigkeit zwischen zweiter und dritter Potenz auf, welche vermutlich auf den deutlich über $D_{\text{crit}}^{\text{spm}}$ liegenden mittleren Teilchendurchmesser zurückzuführen ist. Die damit zusammenhängende Mischung von ferro- und superparamagnetischen Partikeln würde dieses Verhalten erklären.

Bei den Co_2FeGa -Proben ist für die nicht getemperte Probe eine Heizleistung im Bereich der Fe_3Ga -Proben zu erkennen. Des Weiteren weist die geringe Koerzitivfeldstärke dieser Probe bei 300 K auf ein weitgehendes superparamagnetisches Verhalten hin. Im Gegensatz dazu zeigt die getemperte Probe kaum Heizleistung und ein superparamagnetisches Verhalten ist nicht zu erkennen.

Die NiCr-Proben und die NiCu-Probe lassen anhand der Magnetisierungsmessungen

ein eindeutiges superparamagnetisches Verhalten erkennen, da deren Koerzitivfeldstärke bei 300 K vollständig verschwindet und der mittlere Teilchendurchmesser deutlich kleiner als $D_{\text{crit}}^{\text{spm}}$ ist. Jedoch weisen diese Proben nur sehr schwache Heizleistungen auf. Dies ist vermutlich auf die geringe Sättigungsmagnetisierung zurückzuführen.

Für die medizinische Anwendung eignet sich nach keine der untersuchten Proben, da deren Heizleistungen unterhalb der Heizleistungen gegenwärtig verwendeter Eisenoxide liegen [30]. Des Weiteren ist die mögliche Cytotoxizität der CNTs zu beachten [31], d. h. Zellen und Gewebe schädigend, sowie die Tatsache, dass die meisten Proben die toxischen Elemente Nickel oder Cobalt enthalten.

Weiterführend könnte die Toxizität der Proben untersucht werden. Außerdem könnten die Fe_3Ga und FeNi -Legierungen erneut mit mittleren Teilchendurchmessern kleiner als $D_{\text{crit}}^{\text{spm}}$ synthetisiert und untersucht werden, sodass superparamagnetische Partikel vorliegen. Zuletzt würden zwei Faktoren die Genauigkeit der Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen verbessern: ein Kontrollsystem, das die Kühlwassertemperatur überwacht und konstant hält, sowie Messungen zur Überprüfung der bisher nur berechneten Feldstärke des Wechselfelds.

A. Appendix

A.1. Probenpräparation

Probe	Hyperthermie			SQUID
	$m_{\text{H}_2\text{O}}$ [mg]	m_{CMC} [mg]	m_{MNP} [mg]	m_{MNP} [mg]
68	1000 ± 10	$10,2 \pm 0,1$	$5,1 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,1$
69	999 ± 10	$10,0 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$
70	999 ± 10	$10,1 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,1$
71	1000 ± 10	$10,1 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$
72	1002 ± 10	$10,2 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$
73	1000 ± 10	$10,0 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,1$	$8,9 \pm 0,2$
74	1005 ± 10	$10,1 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,1$
75	1011 ± 10	$10,0 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,1$
76	1006 ± 10	$10,0 \pm 1,5$	$2,6 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,1$
77	1012 ± 10	$10,1 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,1$

Tabelle A.1.: Probenpräparation für die SQUID-Magnetometer und kalorimetrischen Messungen

A.2. SQUID-Magnetometer Messungen

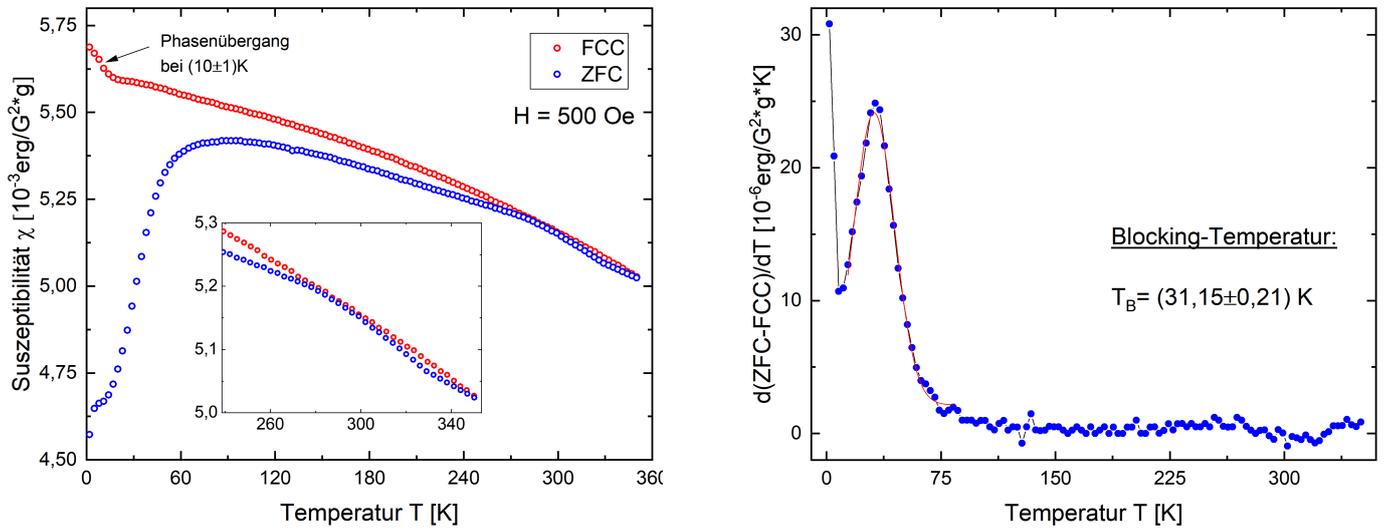


Abbildung A.1.: M(T)-Messung und Bestimmung von T_B von FeNi-12-sol

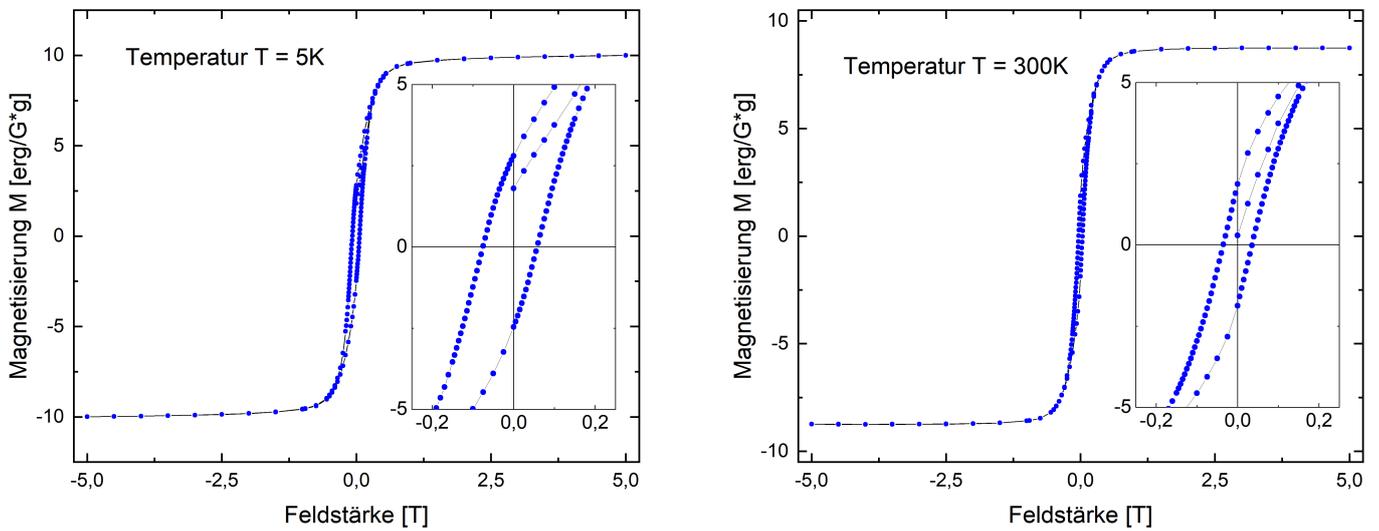


Abbildung A.2.: M(H)-Messungen von FeNi-12-sol

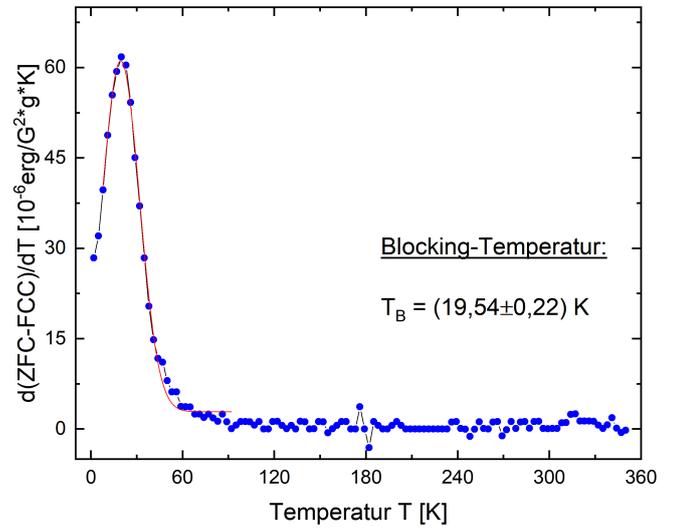
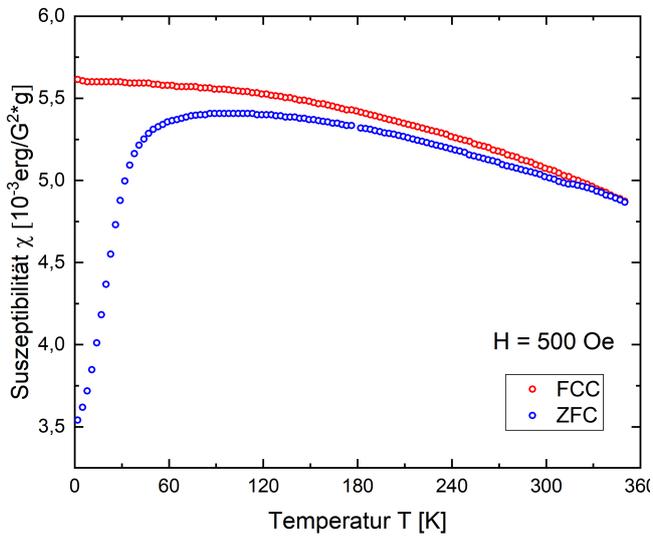


Abbildung A.3.: $M(T)$ -Messung und Bestimmung der Blocking-Temperatur von FeNi-22-melt (12h, 500)

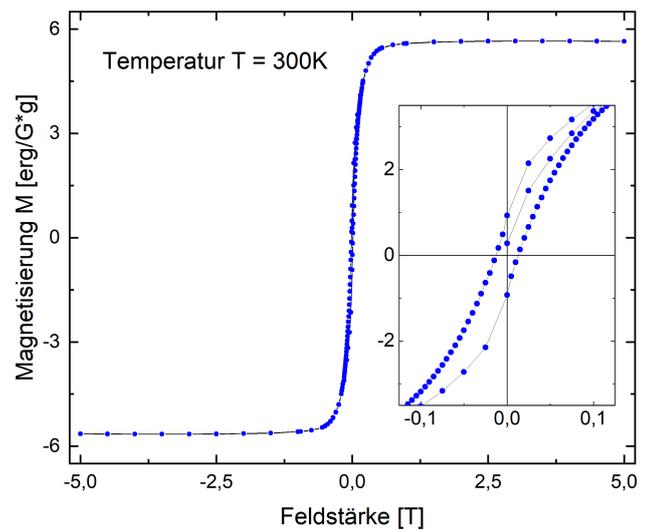
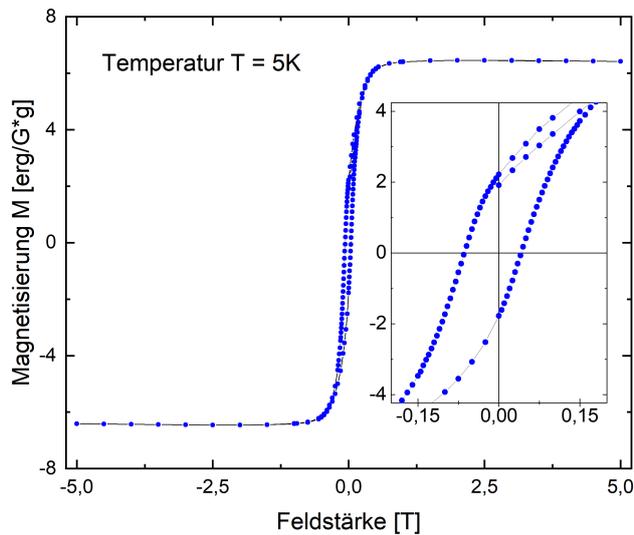


Abbildung A.4.: $M(H)$ -Messungen von FeNi-12-sol (12h, 500)

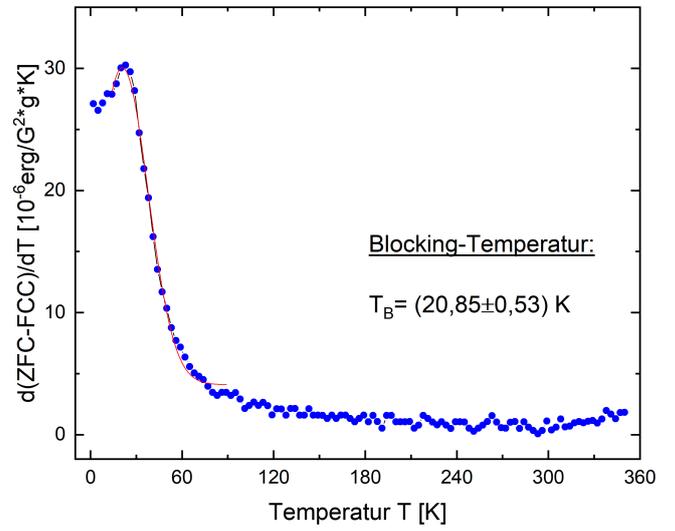
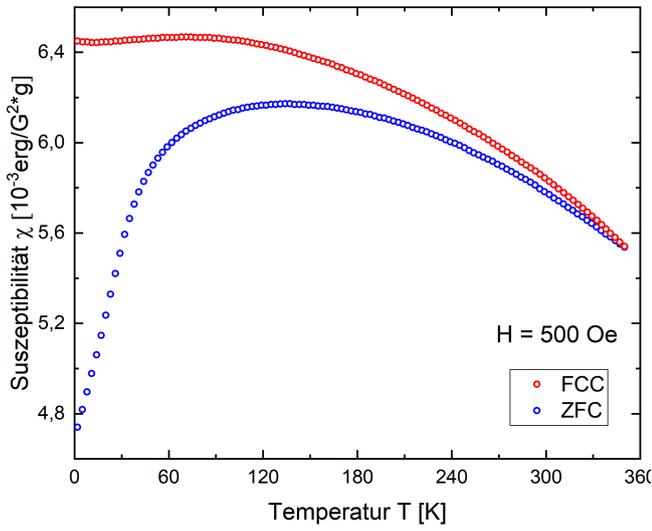


Abbildung A.5.: M(T)-Messung und Bestimmung der Blocking-Temperatur von FeNi-22-melt (12h, 500)

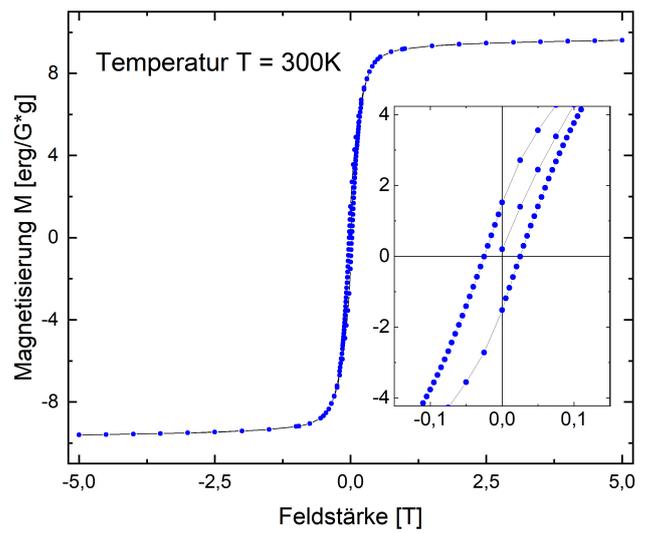
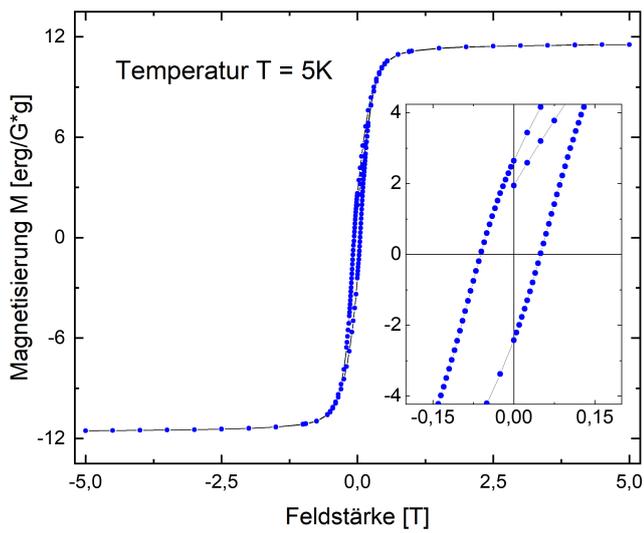


Abbildung A.6.: M(H)-Messungen von FeNi-22-melt (12h, 500)

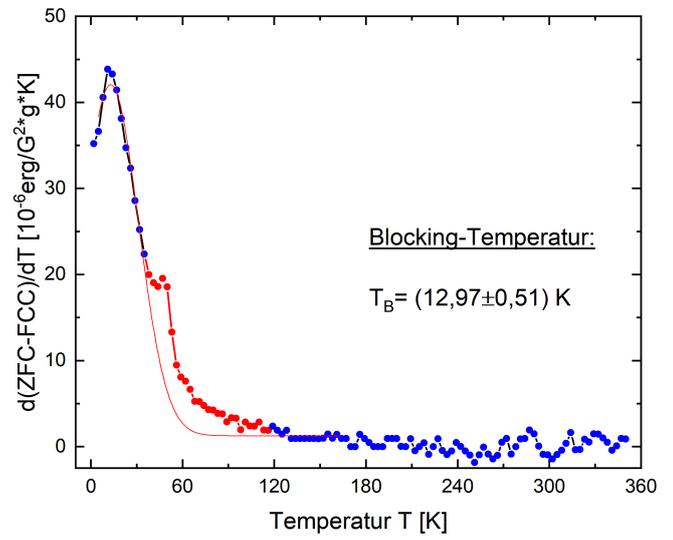
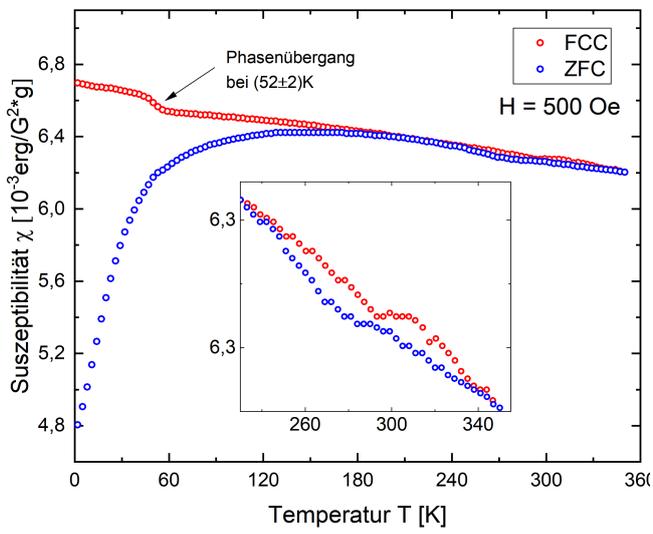


Abbildung A.7.: $M(T)$ -Messung und Bestimmung der Blocking-Temperatur von $\text{Fe}_3\text{Ga-8-sol}$

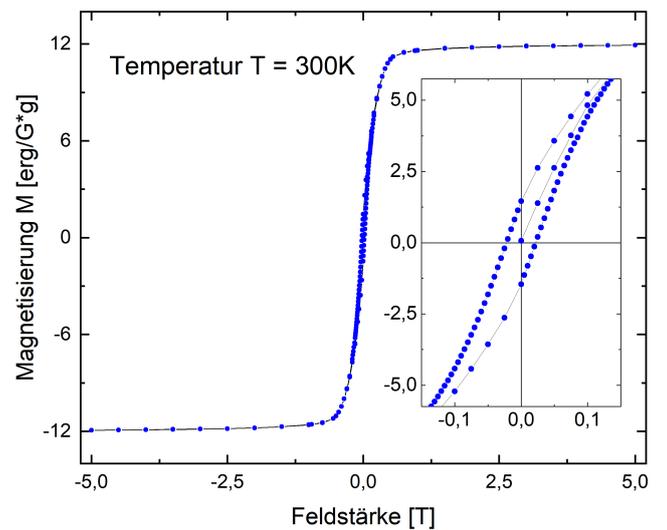
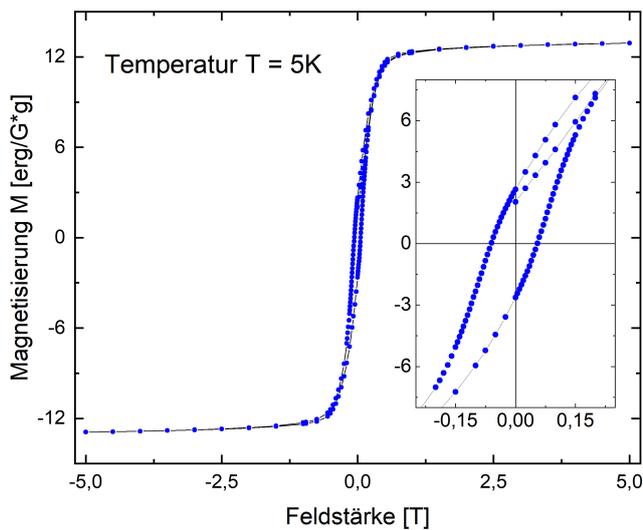


Abbildung A.8.: $M(H)$ -Messungen von $\text{Fe}_3\text{Ga-8-sol}$

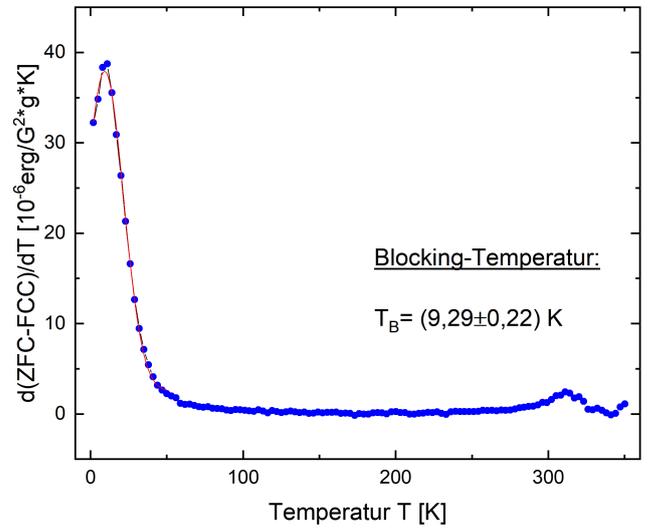
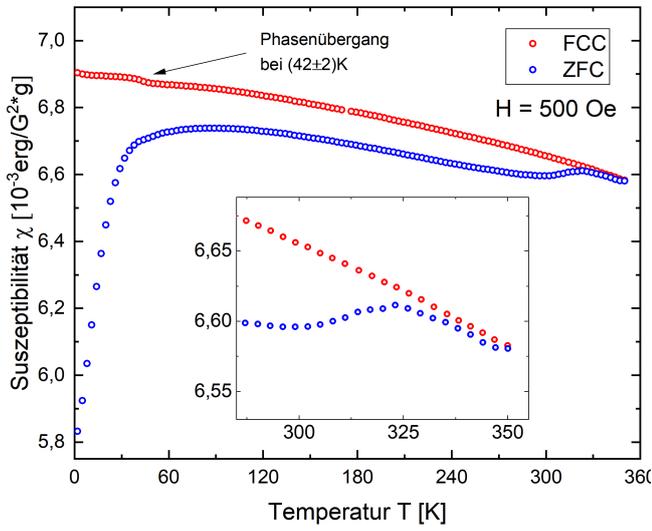


Abbildung A.9.: M(T)-Messung und Bestimmung der Blocking-Temperatur von $\text{Fe}_3\text{Ga-7-melt}$ (48h, 680)

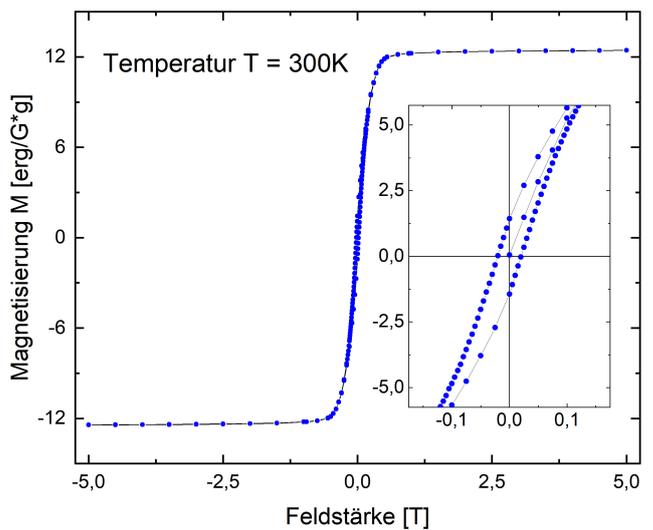
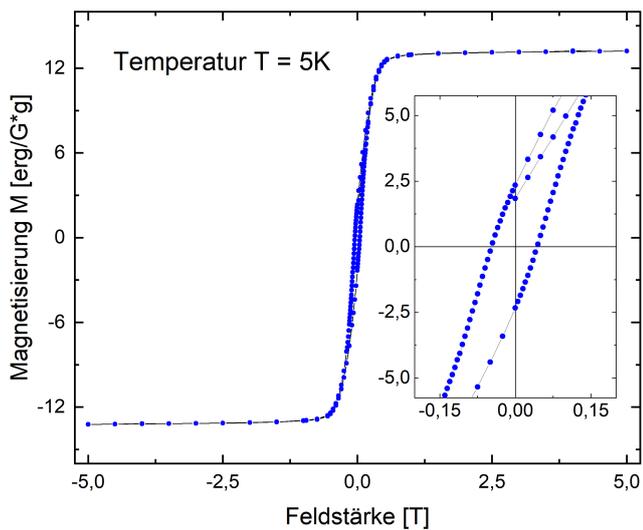


Abbildung A.10.: M(H)-Messungen von $\text{Fe}_3\text{Ga-7-melt}$ (48h, 680)

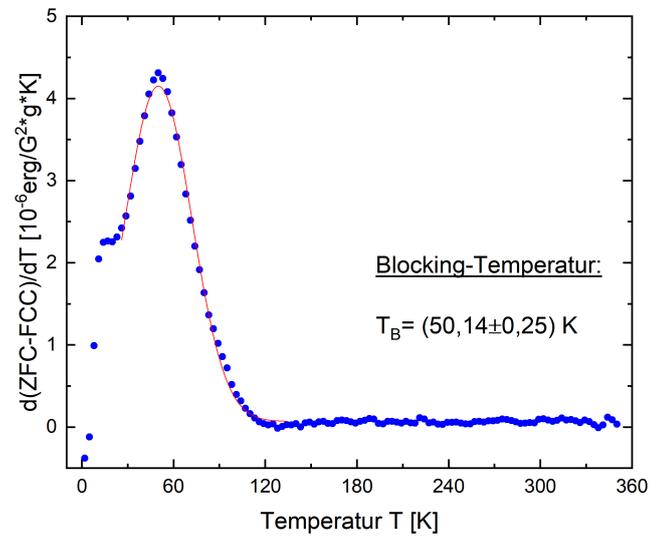
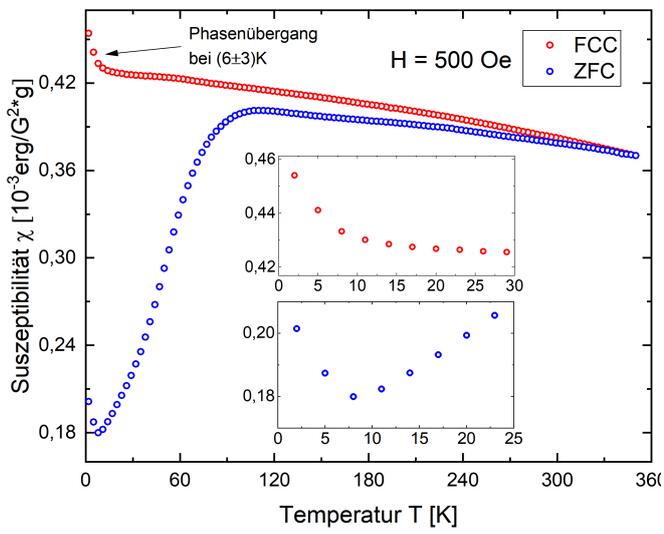


Abbildung A.11.: M(T)-Messung und Bestimmung der Blocking-Temperatur von Co₂FeGa-19-sol

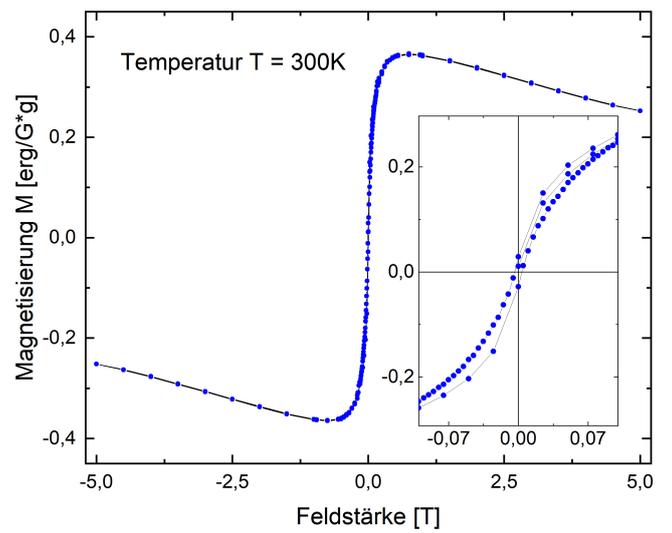
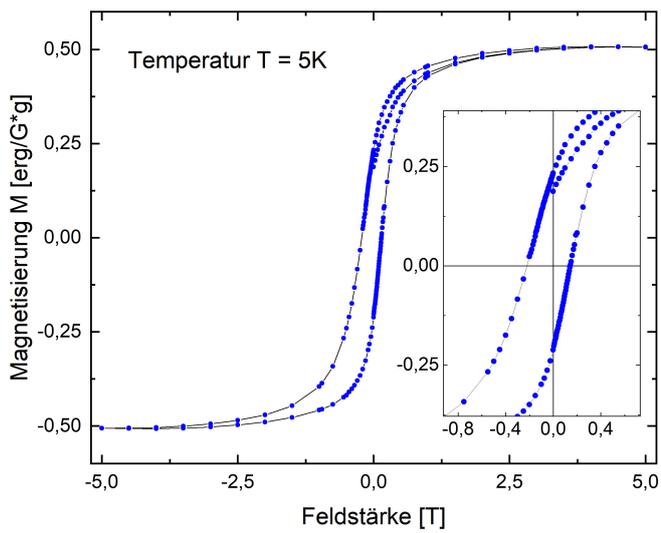


Abbildung A.12.: M(H)-Messungen von Co₂FeGa-19-sol

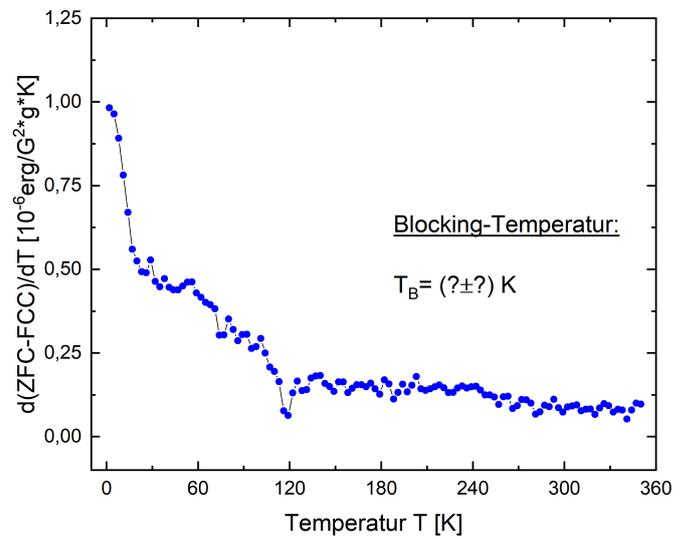
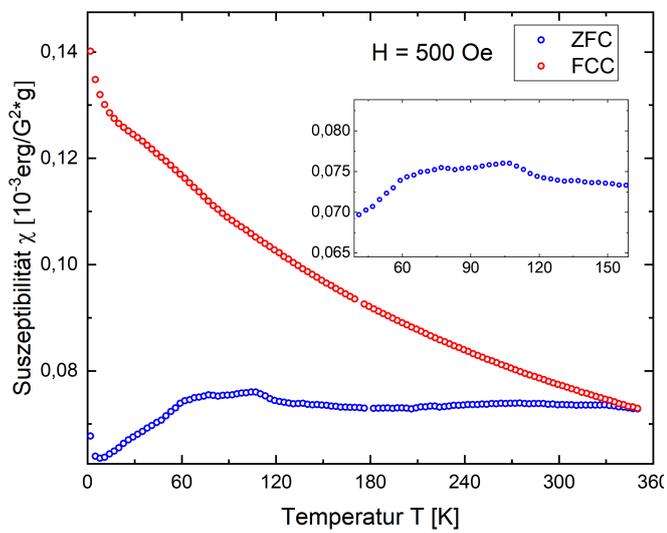


Abbildung A.13.: M(T)-Messung und Bestimmung der Blocking-Temperatur von $\text{Co}_2\text{FeGa-19-sol}$ (40h, 500)

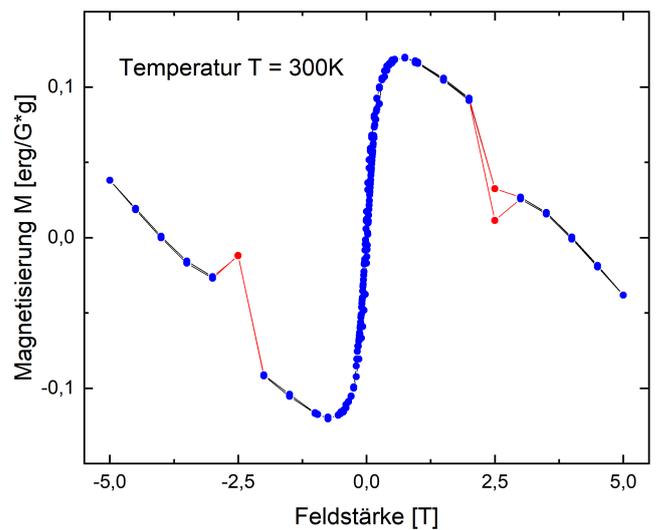
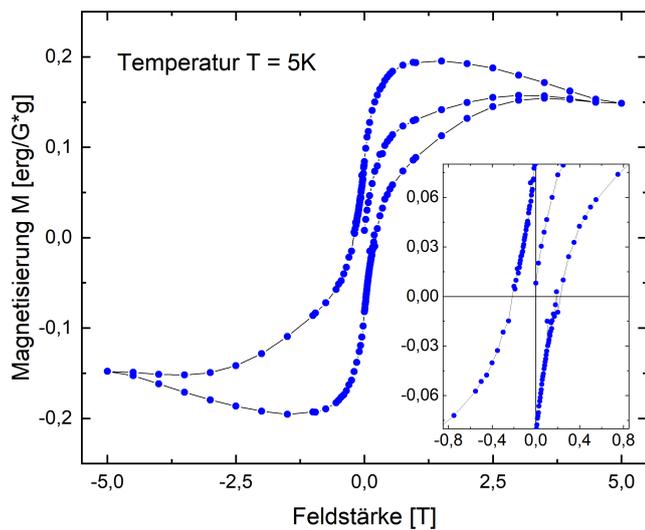


Abbildung A.14.: M(H)-Messungen von $\text{Co}_2\text{FeGa-19-sol}$ (40h, 500)

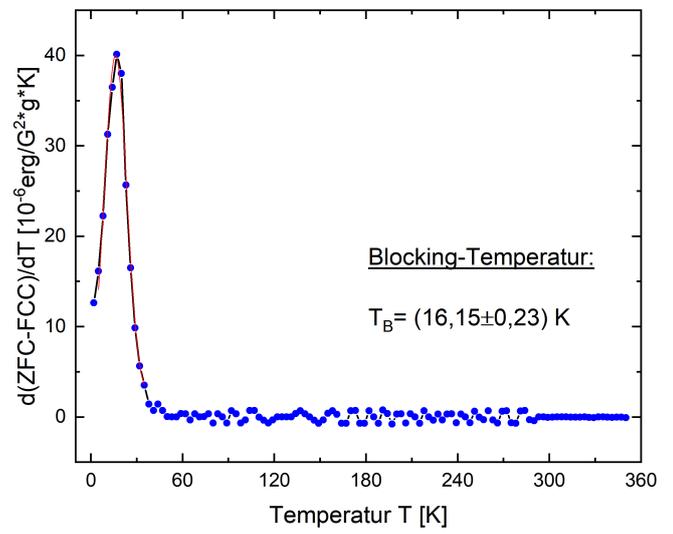
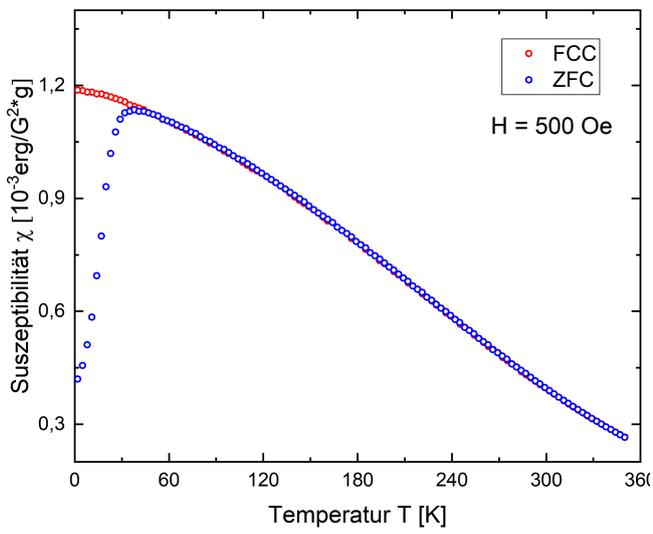


Abbildung A.15.: M(T)-Messung und Bestimmung der Blocking-Temperatur von NiCu-2-sol

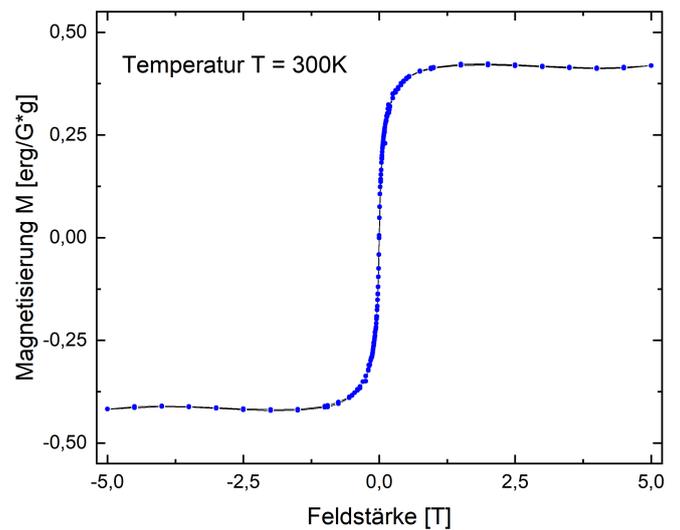
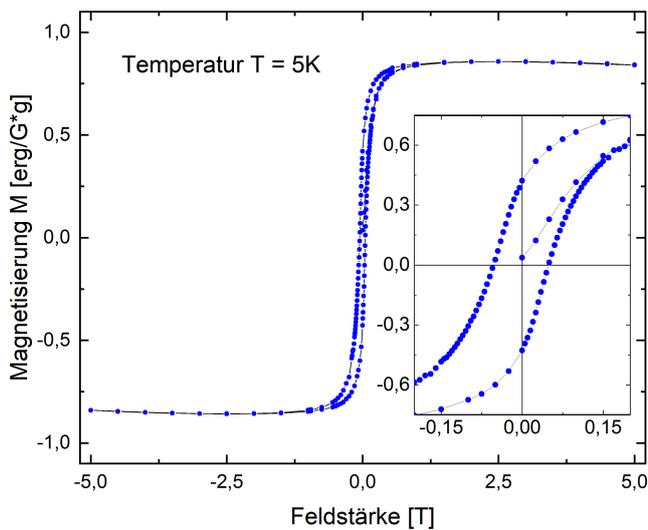


Abbildung A.16.: M(H)-Messungen von NiCu-2-sol

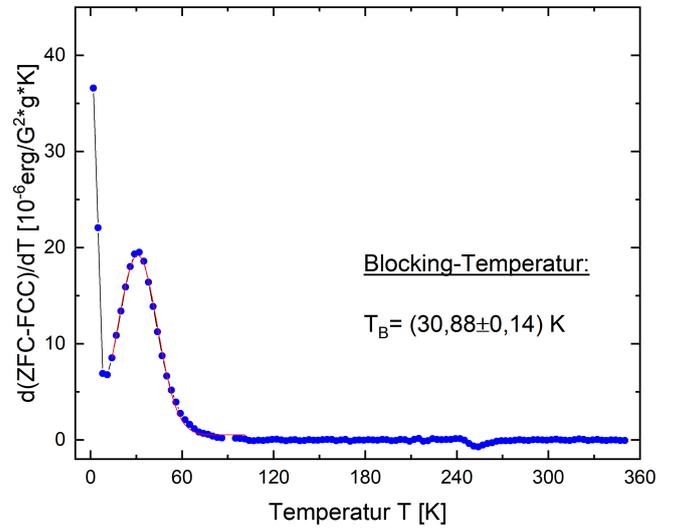
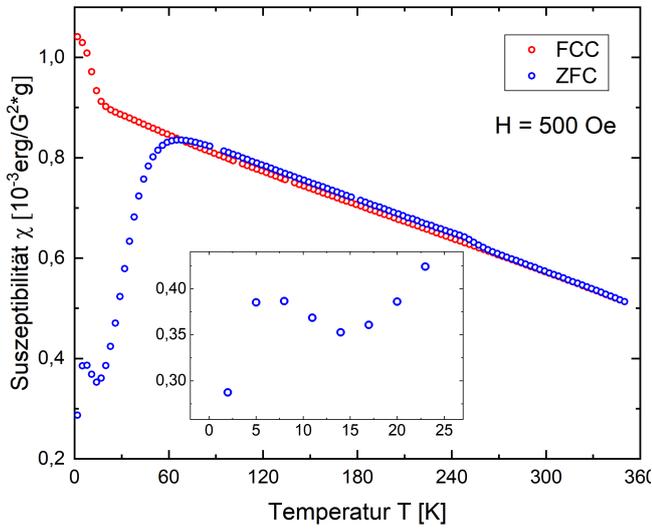


Abbildung A.17.: M(T)-Messung und Bestimmung der Blocking-Temperatur von NiCr-29-sol

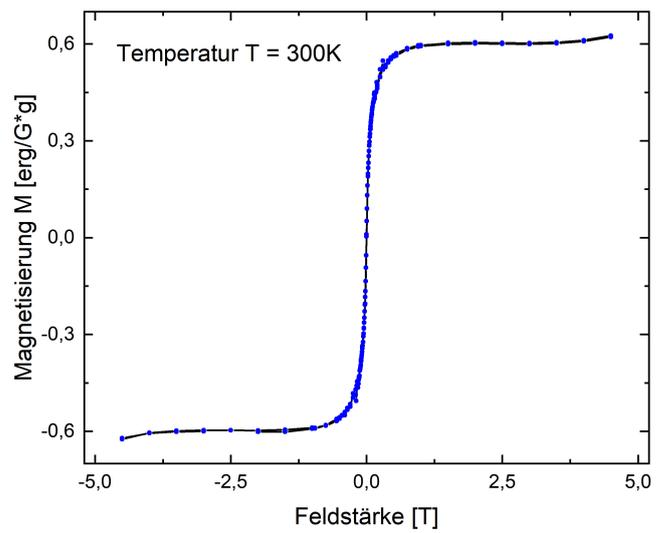
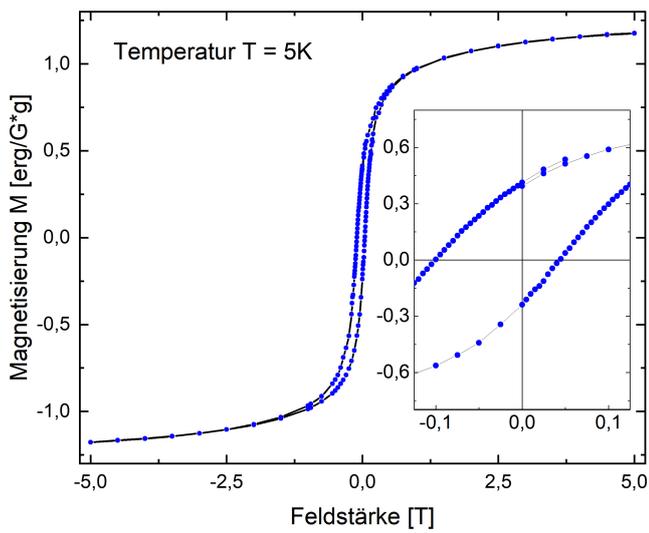


Abbildung A.18.: M(H)-Messungen bei von NiCr-29-sol

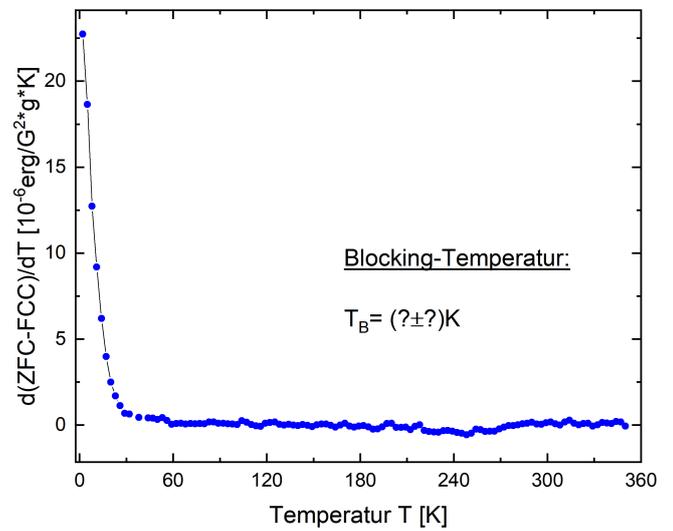
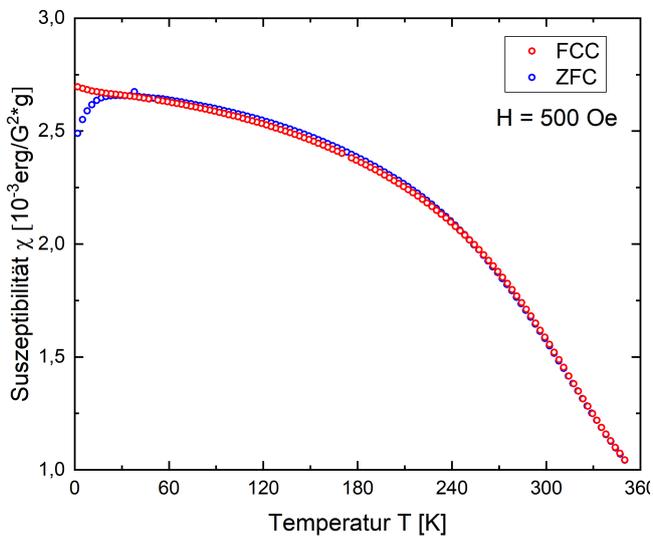


Abbildung A.19.: M(T)-Messung und Bestimmung der Blocking-Temperatur von NiCr-29-sol (48h, 700)

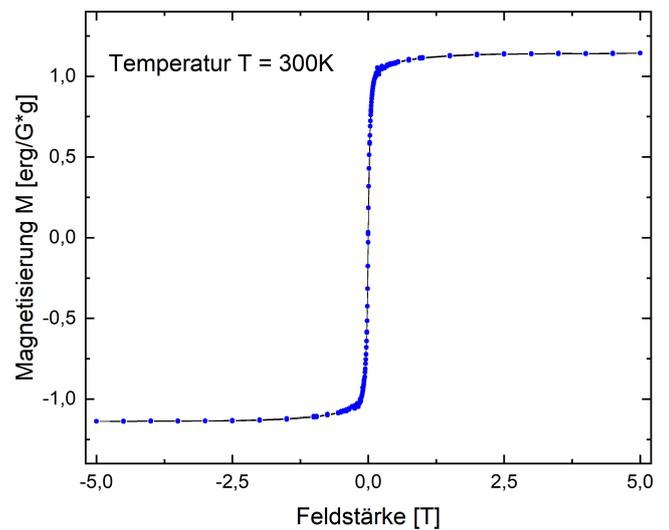
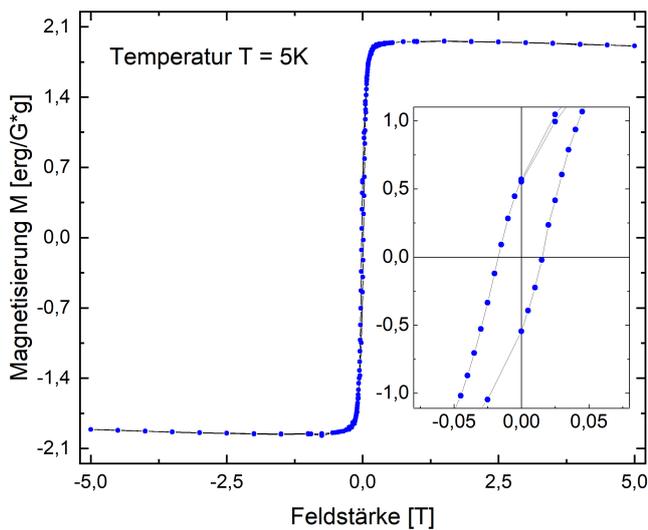


Abbildung A.20.: M(H)-Messungen von NiCr-29-sol (48h, 700)

A.3. Kalorimetrische Messungen

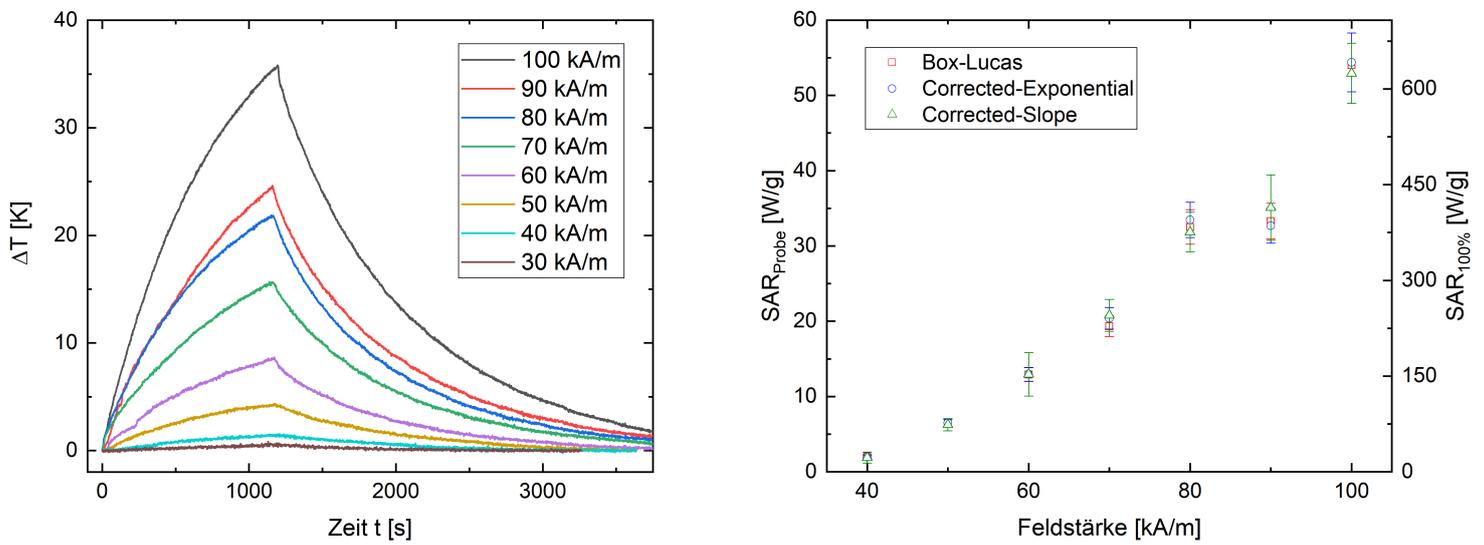


Abbildung A.21.: Temperaturmessungen und SAR-Werte von FeNi-12-sol

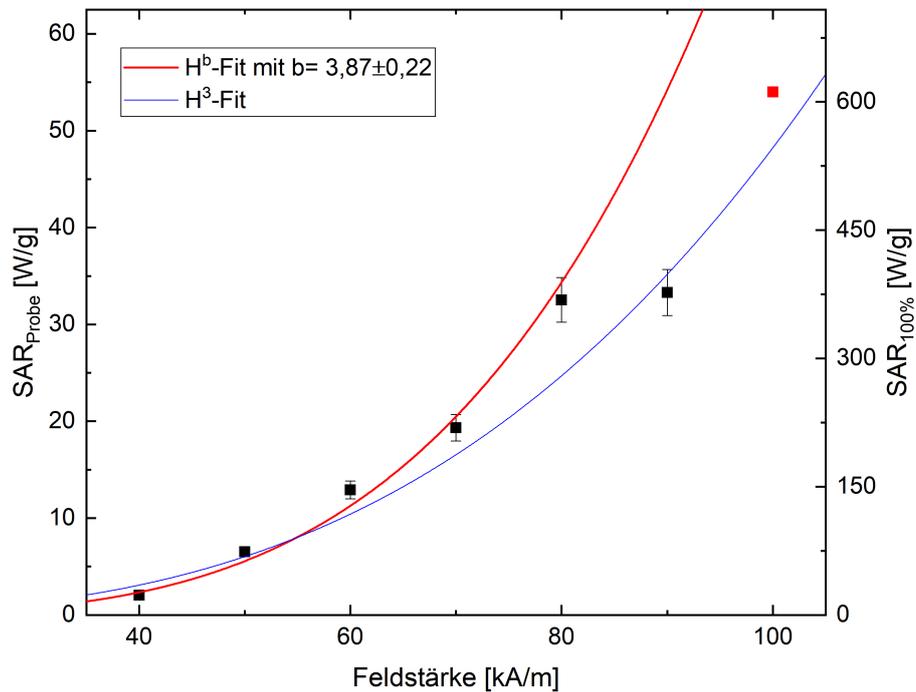


Abbildung A.22.: BL-Methode: SAR-Werte mit allometrischem Fit von FeNi-12-sol

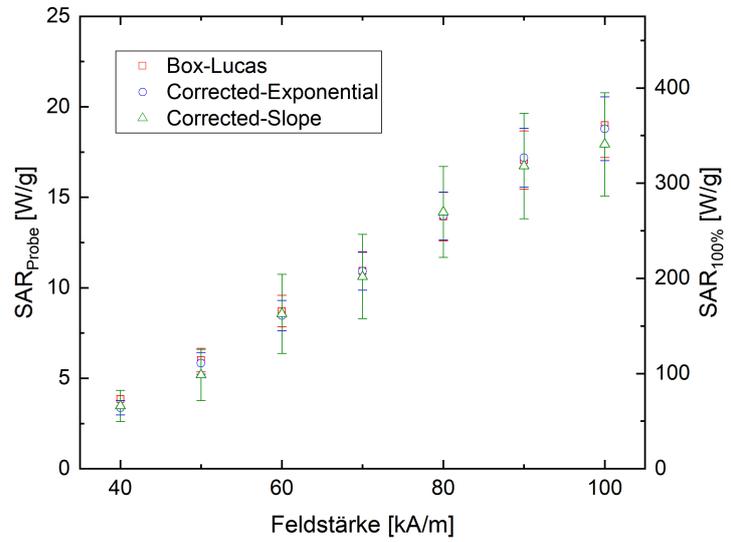
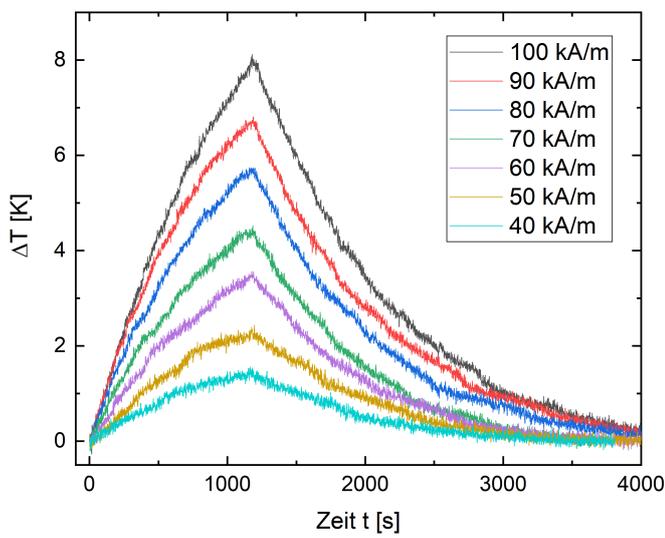


Abbildung A.23.: Temperaturmessungen und SAR-Werte von FeNi-12-sol (12h, 500)

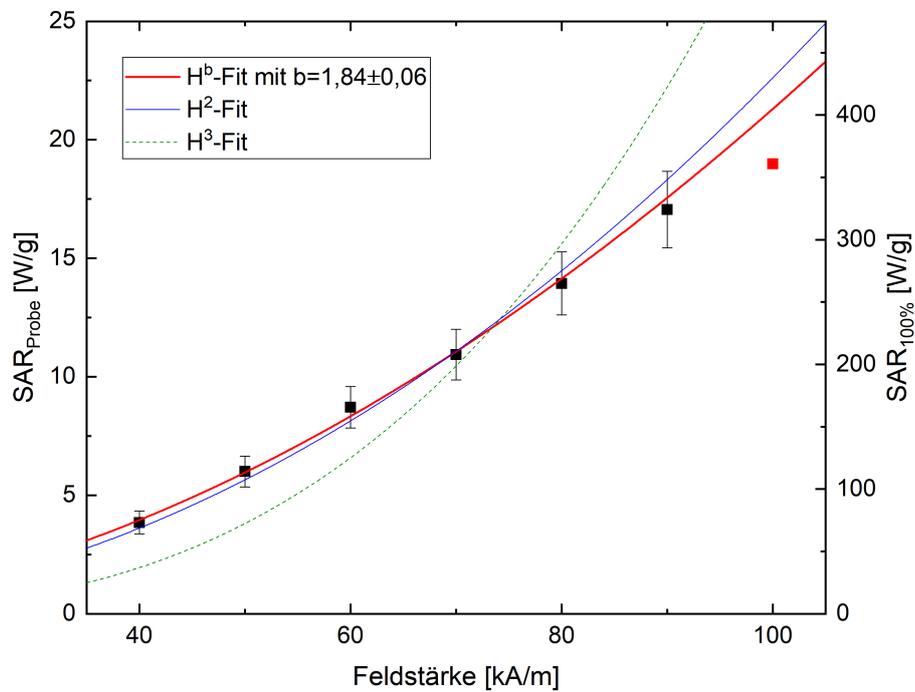


Abbildung A.24.: BL-Methode: SAR-Werte mit allometrischem Fit von FeNi-12-sol (12h, 500)

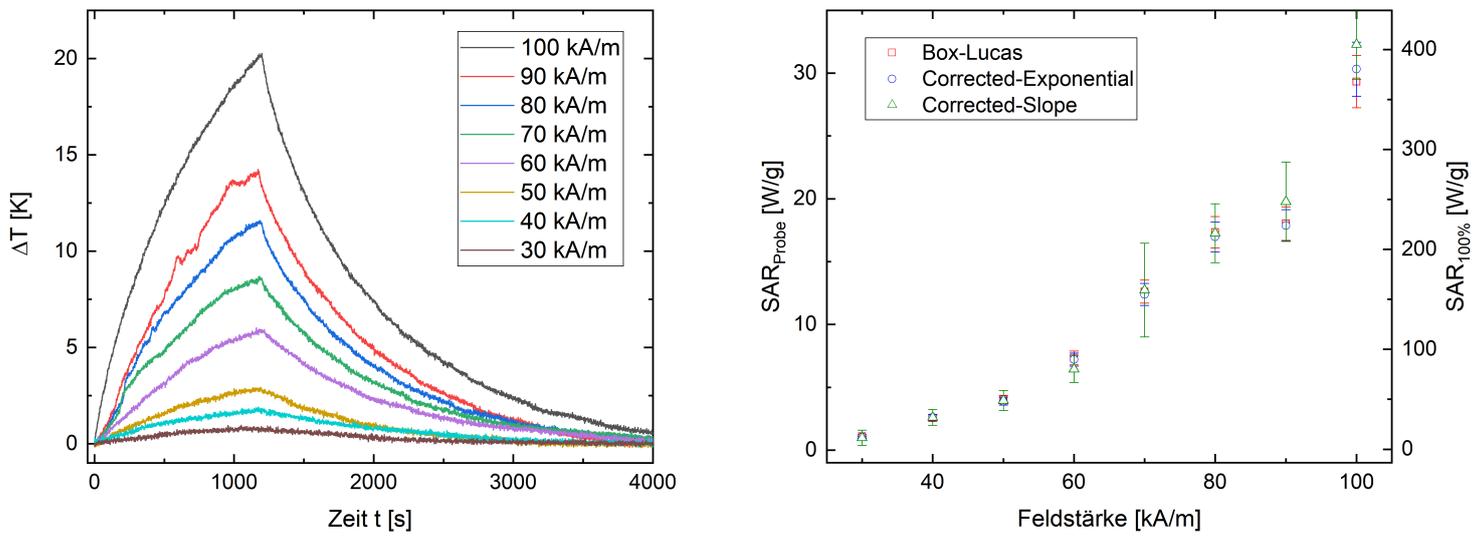


Abbildung A.25.: Temperaturmessungen und SAR-Werte von FeNi-22-melt (12h, 500)

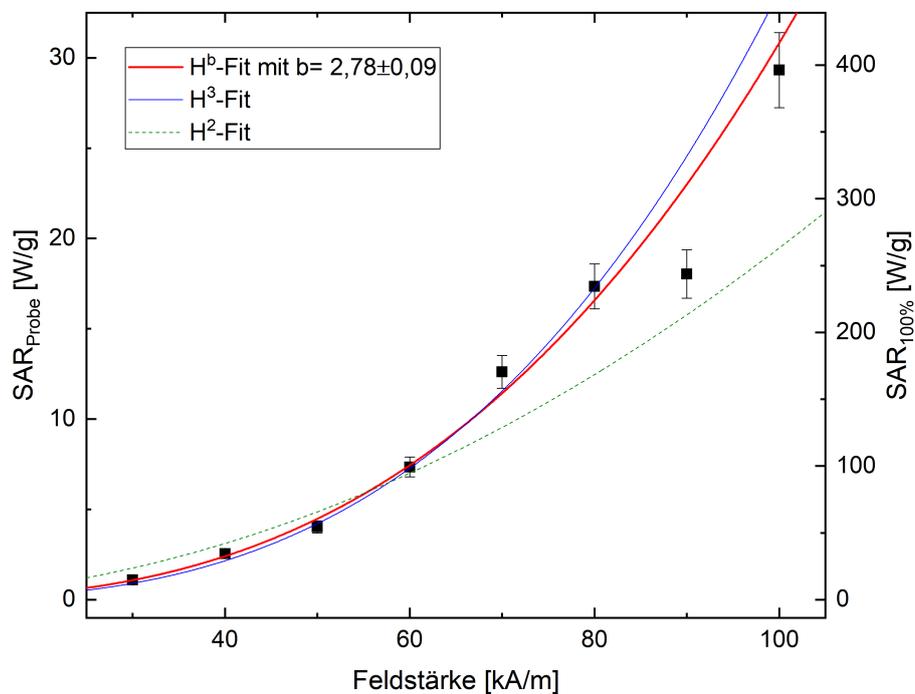


Abbildung A.26.: BL-Methode: SAR-Werte mit allometrischem Fit von FeNi-22-melt (12h, 500)

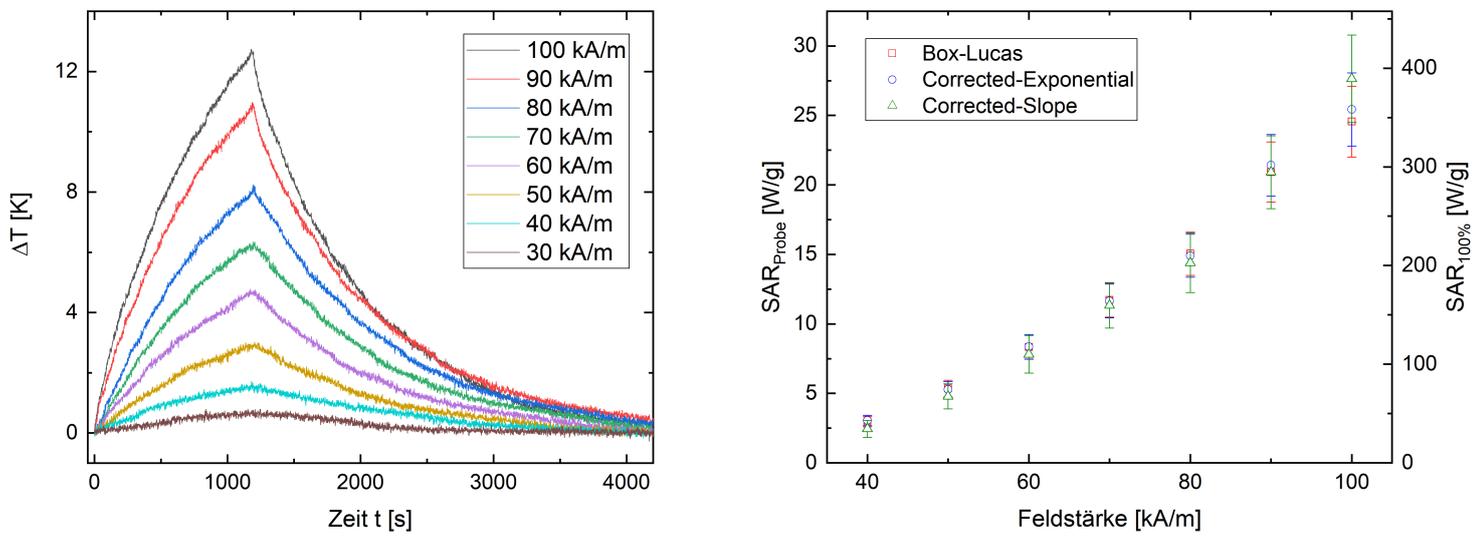


Abbildung A.27.: Temperaturmessungen und SAR-Werte von Fe₃Ga-8-sol

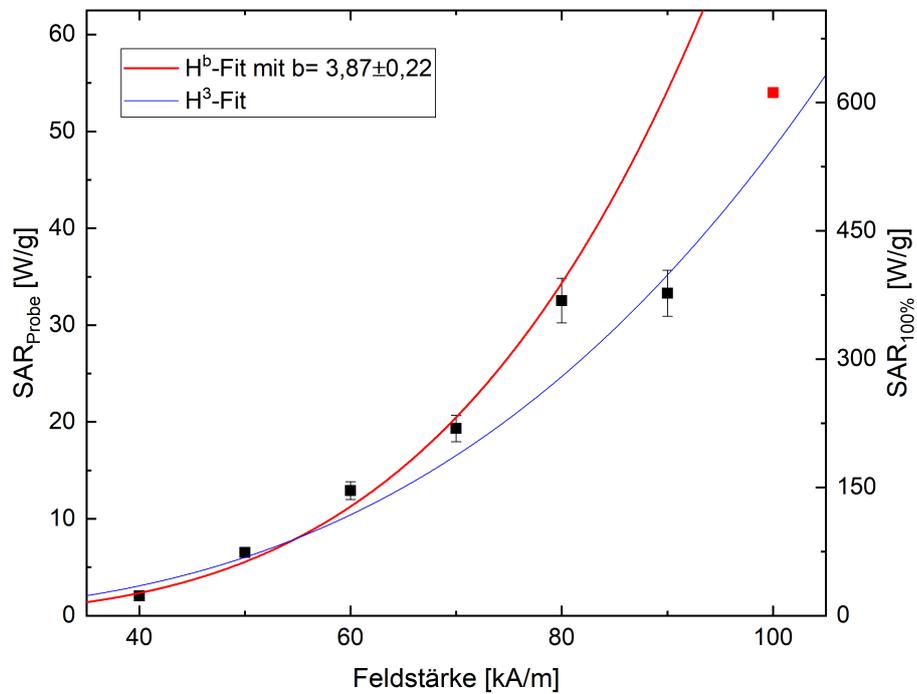


Abbildung A.28.: BL-Methode: SAR-Werte mit allometrischem Fit von Fe₃Ga-8-sol

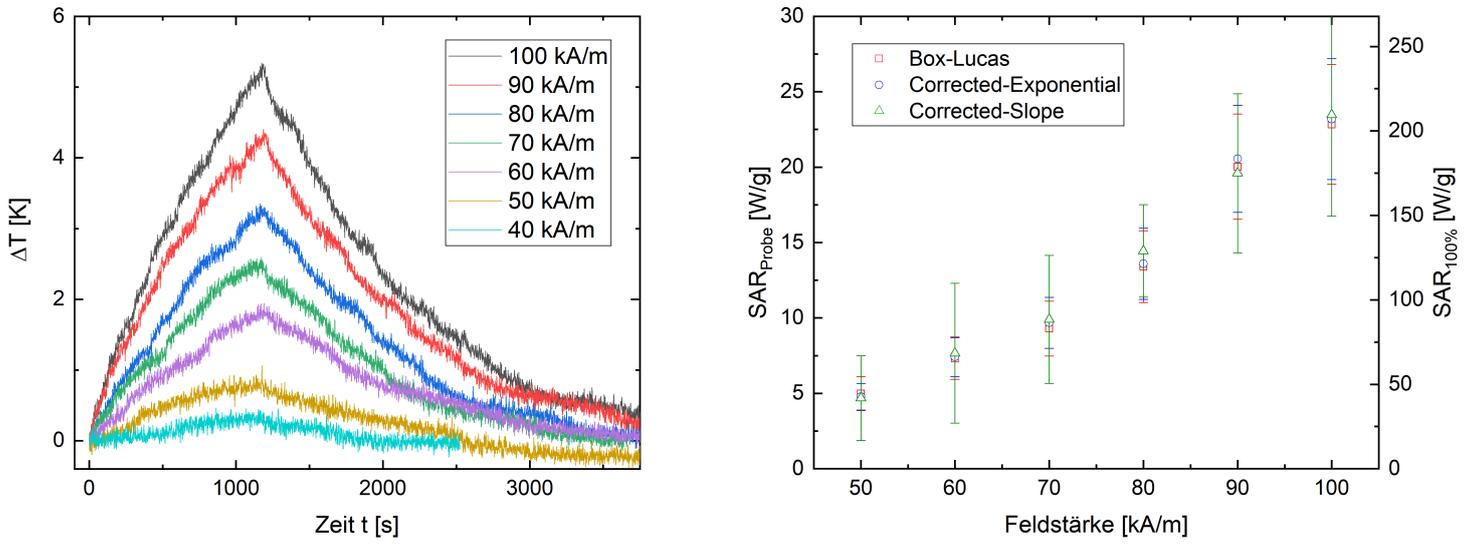


Abbildung A.29.: Temperaturmessungen und SAR-Werte von Fe₃Ga-7-melt (48h, 680)

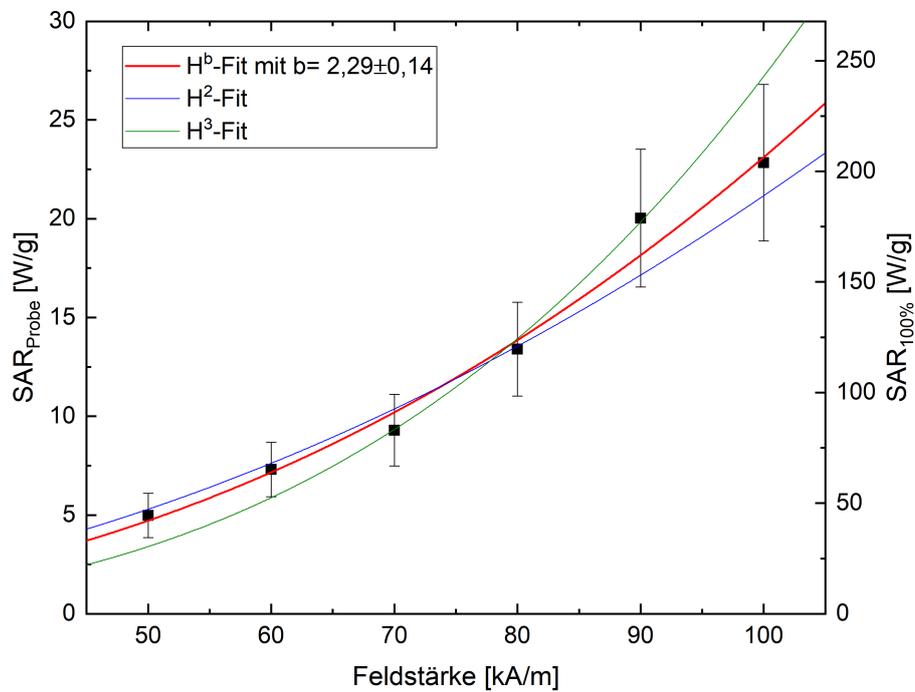


Abbildung A.30.: BL-Methode: SAR-Werte mit allometrischem Fit von Fe₃Ga-7-melt (48h, 680)

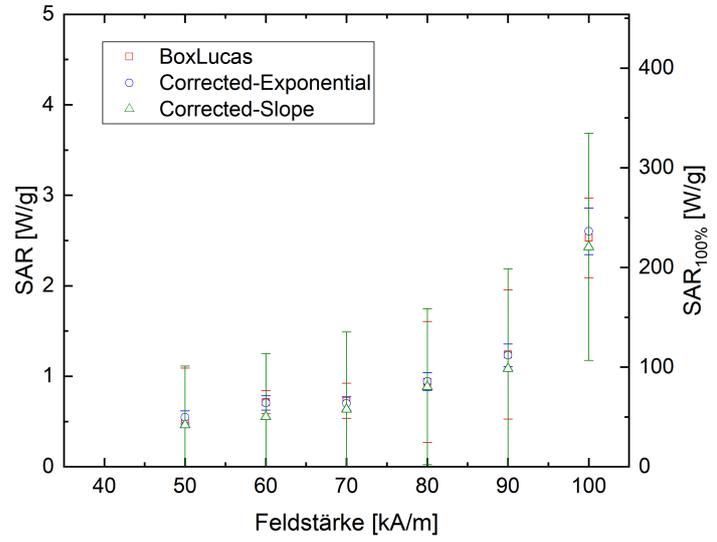
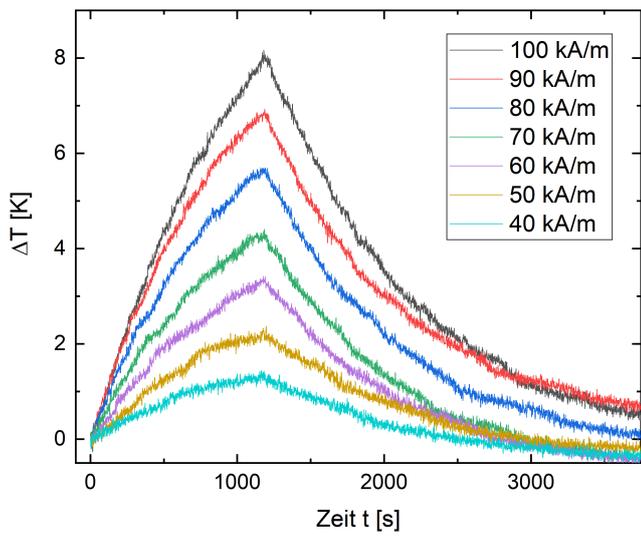


Abbildung A.31.: Temperaturmessungen und SAR-Werte von $\text{Co}_2\text{FeGa-19-sol}$

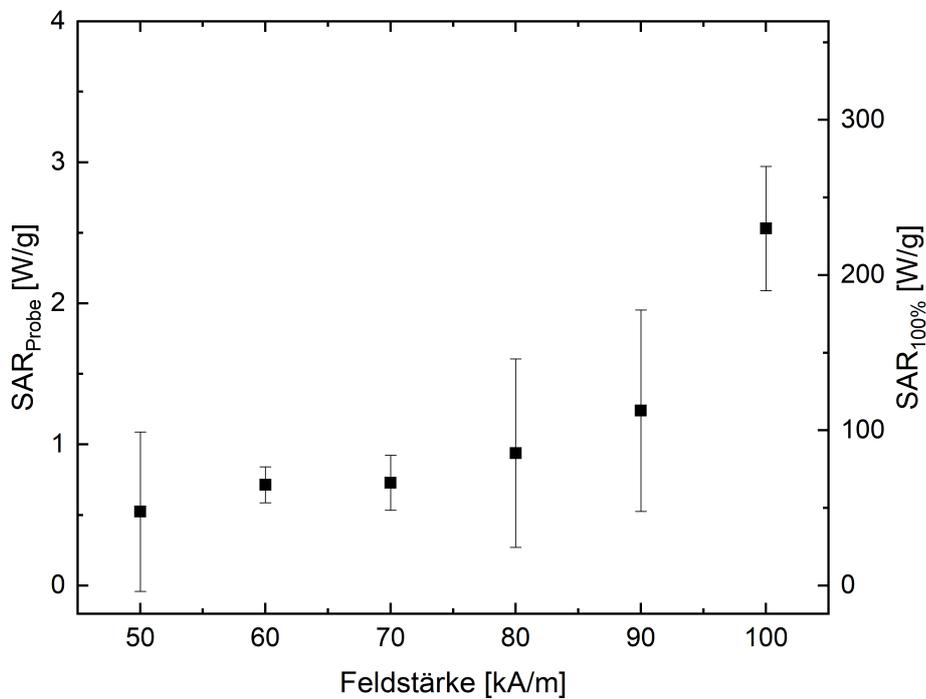


Abbildung A.32.: BL-Methode: SAR-Werte mit allometrischem Fit von $\text{Co}_2\text{FeGa-19-sol}$

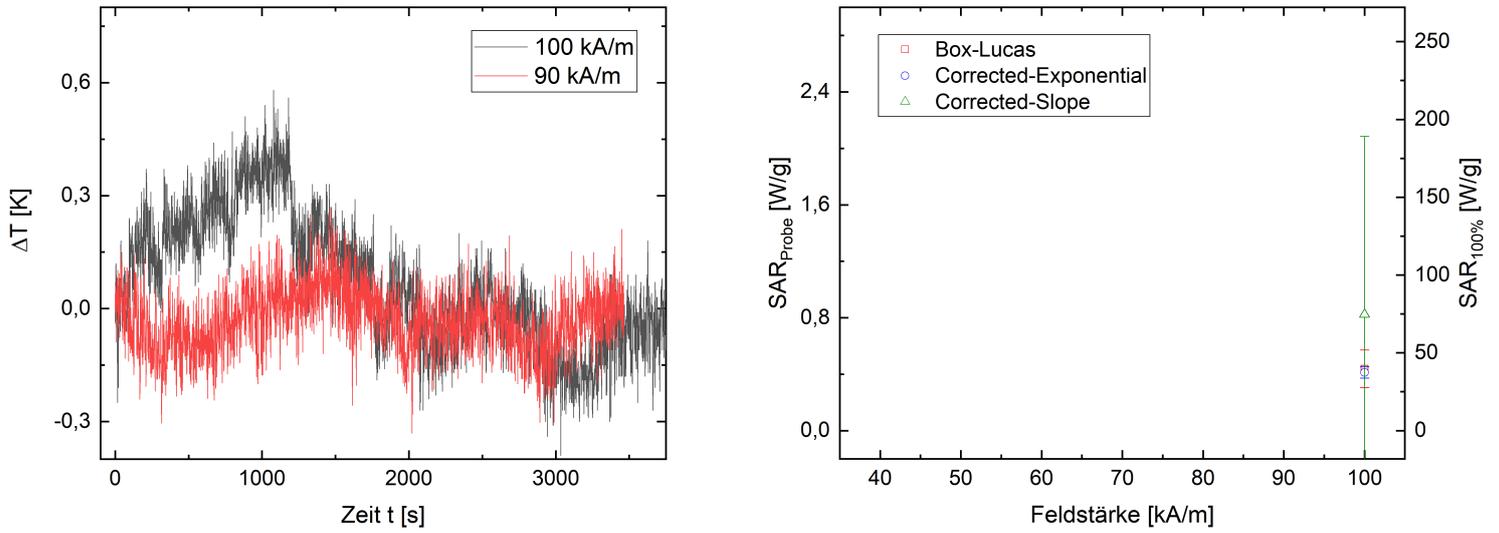


Abbildung A.33.: Temperaturmessungen und SAR-Werte von Co_2FeGa -19-sol (40h, 500)

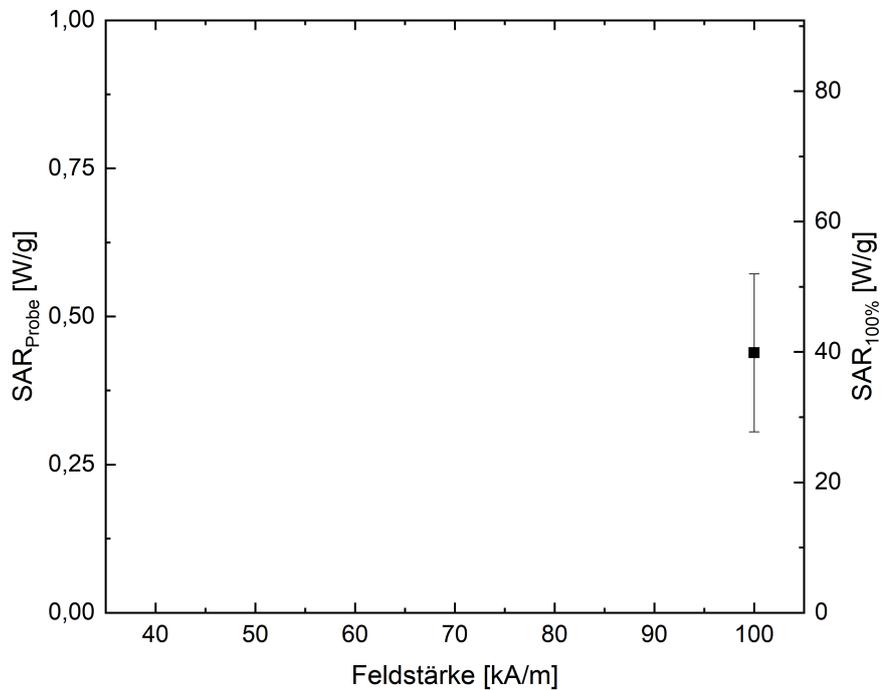


Abbildung A.34.: BL-Methode: SAR-Werte mit allometrischem Fit von Co_2FeGa -19-sol (40h, 500)

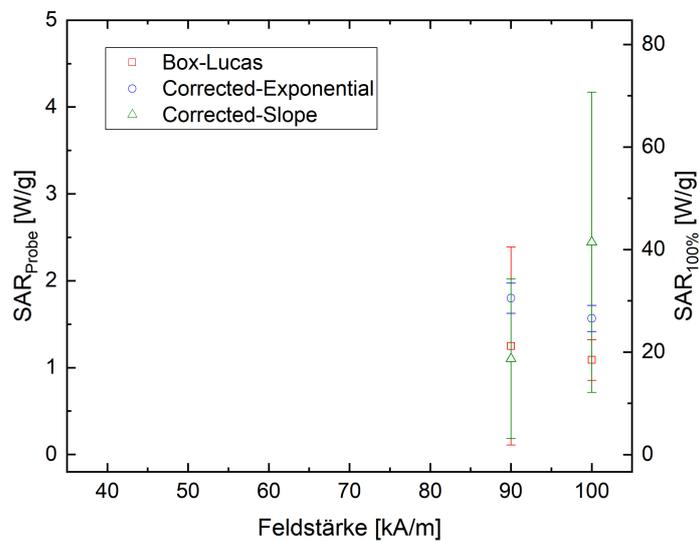
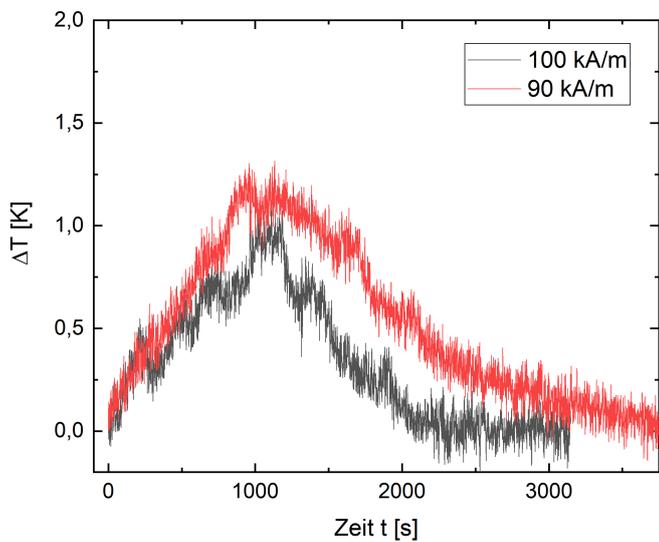


Abbildung A.35.: Temperaturmessungen und SAR-Werte von NiCu-2-sol

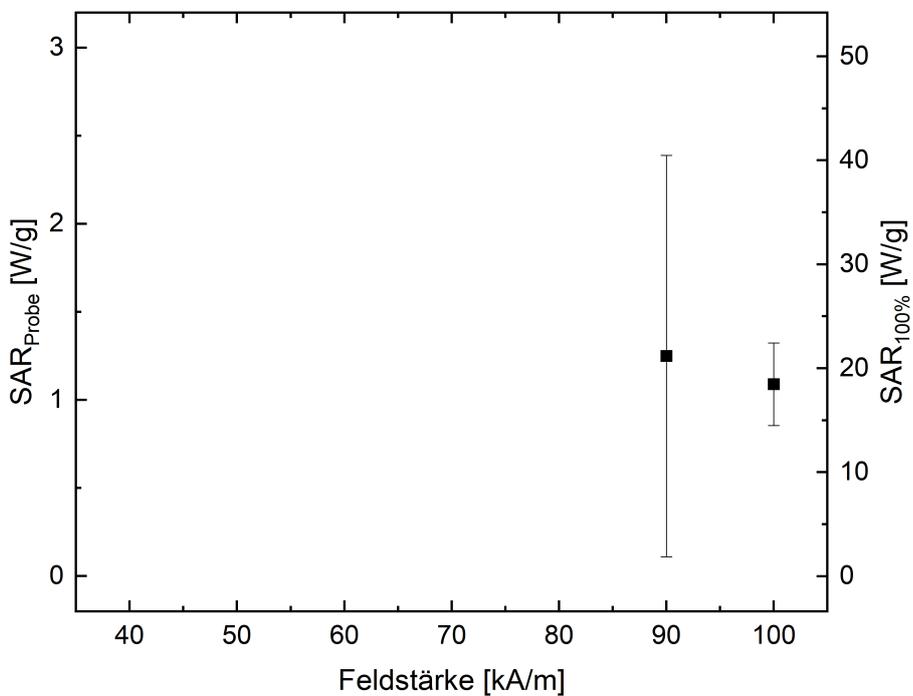


Abbildung A.36.: BL-Methode: SAR-Werte mit allometrischem Fit von NiCu-2-sol

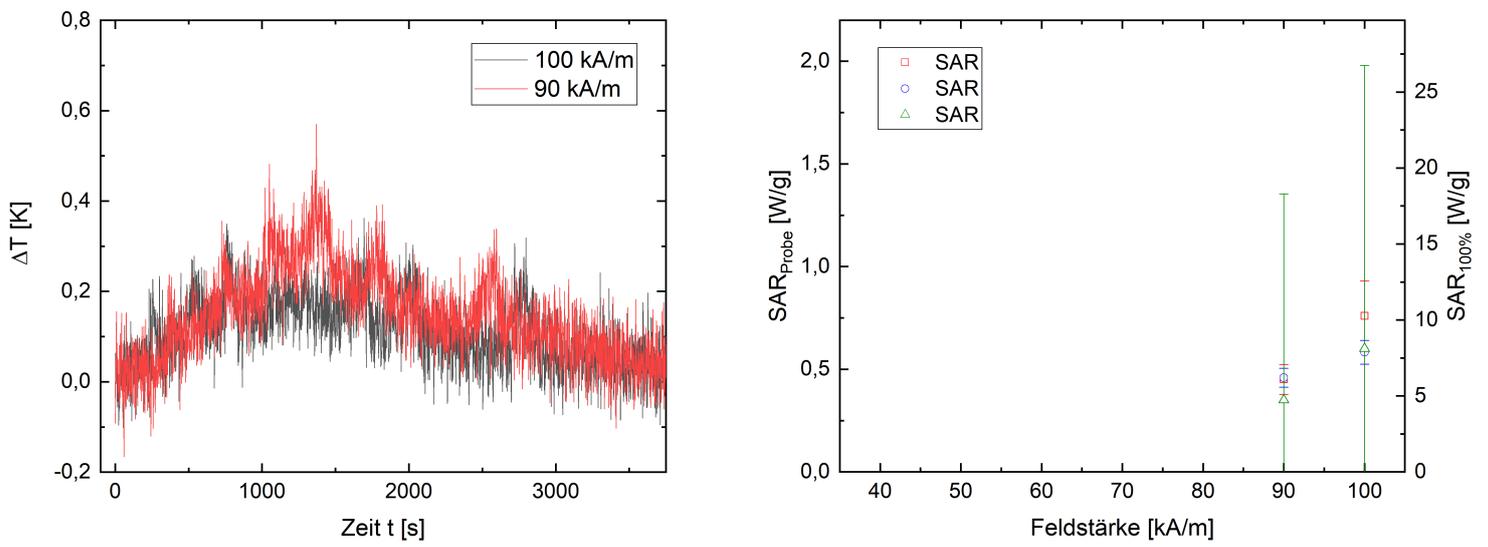


Abbildung A.37.: Temperaturmessungen und SAR-Werte von NiCr-29-sol

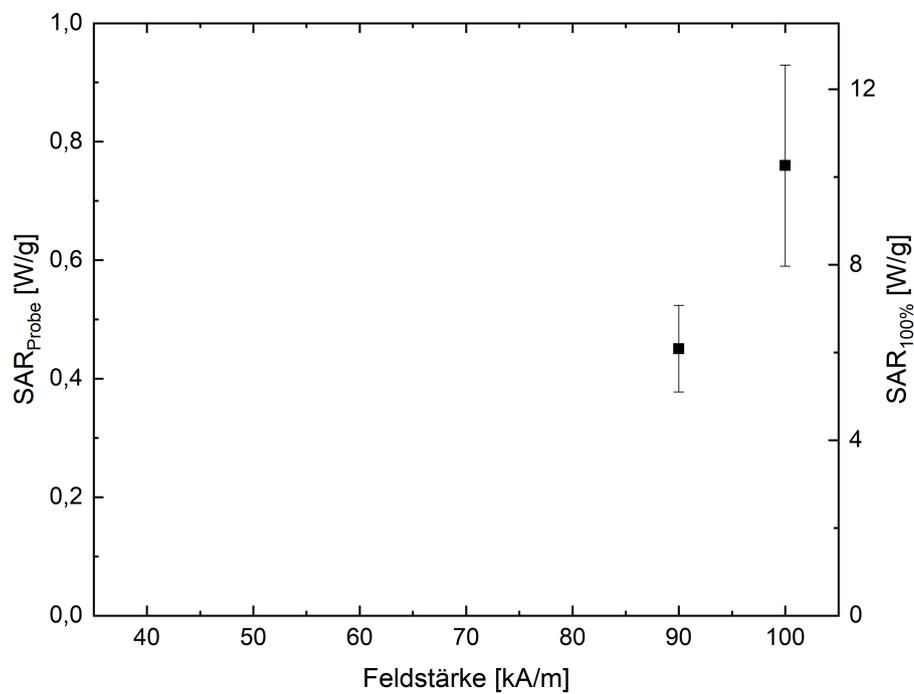


Abbildung A.38.: BL-Methode: SAR-Werte mit allometrischem Fit von NiCr-29-sol

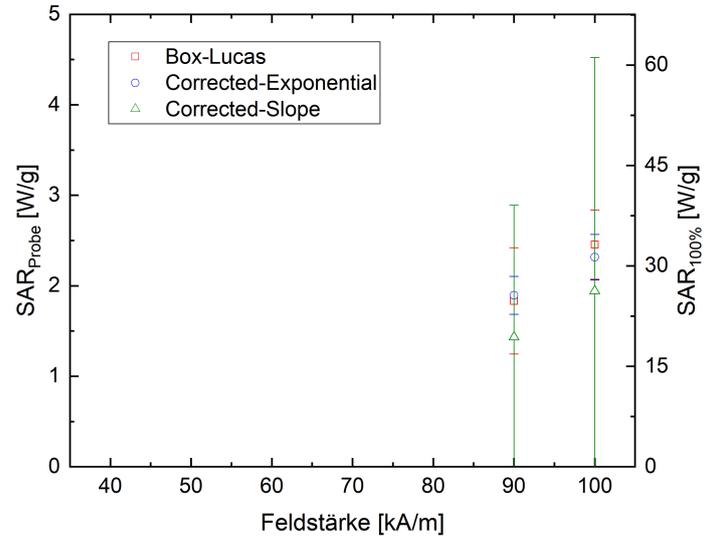
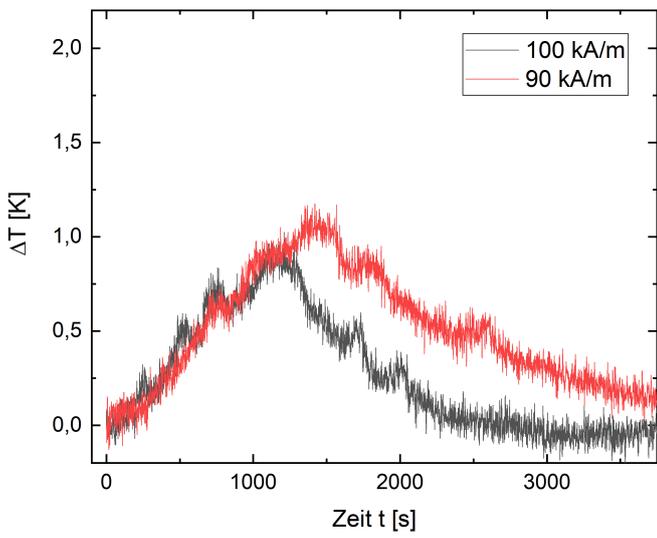


Abbildung A.39.: Temperaturmessungen und SAR-Werte von NiCr-29-sol (48h, 700)

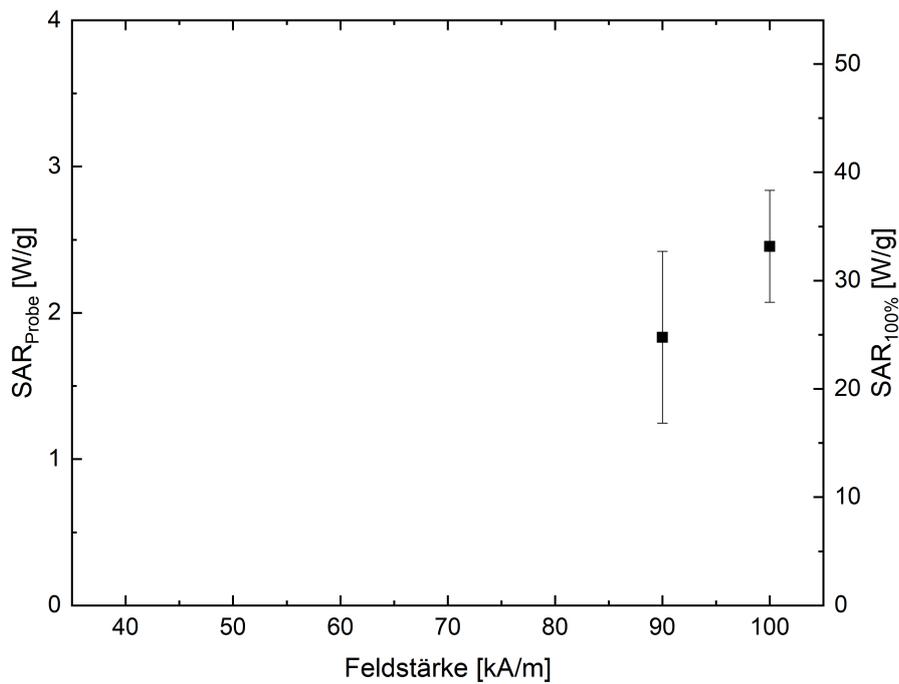


Abbildung A.40.: BL-Methode: SAR-Werte mit allometrischem Fit von NiCr-29-sol (48h, 700)

Literaturverzeichnis

- [1] A. P. Guimarães. *Principles of Nanomagnetism*. NanoScience and Technology. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [2] C. C. Berry and A. S. G. Curtis. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. 2003.
- [3] A. Kovács. Thermoablation: Tumore schonend entfernen.
- [4] O.S Nielsen, M. Horsman, and J. Overgaard. A future for hyperthermia in cancer treatment? *European Journal of Cancer*, 37(13):1587–1589, 2001.
- [5] A. Jordan, P. Wust, R. Scholz, B. Tesche, H. Fähling, T. Mitrovics, T. Vogl, J. Cervós-navarro, and R. Felix. Cellular uptake of magnetic fluid particles and their effects on human adenocarcinoma cells exposed to ac magnetic fields in vitro. *International Journal of Hyperthermia*, 12(6):705–722, 1996.
- [6] I. A. Brezovich. *Medical Physics*, volume 16. 1988.
- [7] S. N. Ahmad, Y. Akin, and S. A. Shaheen. Gd₅(si,ge)₄ and gd₂c compounds: Candidates for hyperthermia treatment of cancer. *Journal of Applied Physics*, 97(10):10Q902, 2005.
- [8] R. Mansell, T. Vemulkar, Petit, D. C. M. C., Y. Cheng, J. Murphy, M. S. Lesniak, and R. P. Cowburn. Magnetic particles with perpendicular anisotropy for mechanical cancer cell destruction. *Scientific reports*, 7(1):4257, 2017.
- [9] C. Kittel and S. Hunklinger. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, München, 15., unveränd. Aufl. edition, 2013.
- [10] S. Blundell. *Magnetism in condensed matter*, volume 4 of *Oxford master series in condensed matter physics*. Oxford Univ. Press, Oxford, reprint edition, 2014.
- [11] S. Bedanta and W. Kleemann. Supermagnetism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(1):013001, 2009.
- [12] 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):083921, 2011.
- [13] R. E. Rosensweig. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252:370–374, 2002.
- [14] E. Kita, T. Oda, T. Kayano, S. Sato, M. Minagawa, H. Yanagihara, M. Kishimoto, C. Mitsumata, S. Hashimoto, K. Yamada, and N. Ohkohchi. Ferromagnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia and thermoablation therapy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(47):474011, 2010.
- [15] S. Takahashi and S. Kobayashi. Rayleigh relation and scaling power laws in minor

- hysteresis loops. *Philosophical Magazine*, 91(17):2216–2226, 2011.
- [16] L. Fischer. *Untersuchung intermetallischer Nanopartikel zur Anwendung in der magnetischen Hyperthermie*. Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 11.07.2018.
- [17] 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.
- [18] R. R. Wildeboer, P. Southern, and Q. A. Pankhurst. On the reliable measurement of specific absorption rates and intrinsic loss parameters in magnetic hyperthermia materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(49):495003, 2014.
- [19] 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.
- [20] Y. Miura, S. Ozaki, Y. Kuwahara, M. Tsujikawa, K. Abe, and M. Shirai. The origin of perpendicular magneto-crystalline anisotropy in l1(0)-feni under tetragonal distortion. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 25(10):106005, 2013.
- [21] S. Rafique, J. R. Cullen, M. Wuttig, and J. Cui. Magnetic anisotropy of fega alloys. *Journal of Applied Physics*, 95(11):6939–6941, 2004.
- [22] A. Ruotolo, C. Bell, C. W. Leung, and M. G. Blamire. Perpendicular magnetic anisotropy and structural properties of nicu/cu multilayers. *Journal of Applied Physics*, 96(1):512–518, 2004.
- [23] J. Körner, Reiche, C., F., R. Ghunaim, R. Fuge, S. Hampel, B. Büchner, and T. Mühl. Magnetic properties of individual co2fega heusler nanoparticles studied at room temperature by a highly sensitive co-resonant cantilever sensor. *Scientific reports*, 7(1):8881, 2017.
- [24] K. J. Bowker and M. Heath. The determination of the first three magnetic anisotropy constants of nicr alloys. *Solid State Communications*, 17, 1975.
- [25] M. Tadic, D. Nikolic, M. Panjan, and G. R. Blake. Magnetic properties of nio (nickel oxide) nanoparticles: Blocking temperature and neel temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 647:1061–1068, 2015.
- [26] X. G. Zheng, C. N. Xu, K. Nishikubo, K. Nishiyama, W. Higemoto, W. J. Moon, E. Tanaka, and E. S. Otabe. Finite-size effect on néel temperature in antiferromagnetic nanoparticles. *Physical Review B*, 72(1):203, 2005.
- [27] Shcherbakov V.P., Fabian K., and McEnroe S. A. Size and shape dependence of the magnetic ordering temperature in nanoscale magnetic particles. *Geophysical Journal International*, 2012.
- [28] F. Bitzer. *Investigation of carbon nanotube encased iron-nickel and iron-cobalt nanomagnets for use in magnetic hyperthermia*. Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 07.08.2017.
- [29] C. Kobrow. *Untersuchung Kohlensto-ummantelter Eisen-Kobalt und Eisen-Nickel-*

Nanopartikel fuer die magnetische Hyperthermie. Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 03.03.2017.

- [30] R. Hergt and S. Dutz. Magnetic particle hyperthermia—biophysical limitations of a visionary tumour therapy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311(1):187–192, 2007.
- [31] S. K. Smart, A. I. Cassady, G. Q. Lu, and D. J. Martin. The biocompatibility of carbon nanotubes. *Carbon*, 44(6):1034–1047, 2006.

Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben. Mein Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Klingeler, der bei Fragen und Anliegen immer eine offene Tür für mich hatte. Außerdem danke ich speziell meinen Betreuern Sven Spachmann und Waldemar Hergert, die immer Zeit für meine Probleme hatten und mir eine sehr große Hilfe waren. Weiterhin möchte ich allen aus meinem Büro danken die mir ebenfalls eine große Hilfe waren und dank denen ich immer Spaß hatte.

Von ganzem Herzen danke ich meiner Freundin und meiner Familie für die moralische Unterstützung im Hintergrund.

Erklärung

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

Heidelberg, den 28. Januar 2019,