

## Anna Spanoudaki: Dielektrische Untersuchungen an Ferrofluiden zum Einfluss der Mikrostruktur auf die effektiven Eigenschaften von Kompositen. 2001

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die dielektrischen Eigenschaften von Ferrofluiden untersucht. Einerseits geschieht dies mittels breitbandiger dielektrischer Relaxationsspektroskopie. Die Anordnung dazu basiert auf einem in unserer Gruppe entwickelten Verfahren [Pelster93,Pelster95] und wurde modifiziert nachgebaut um feldabhängige Messungen zu ermöglichen. Parallel dazu wurde zu diesem Zweck ein Programm entwickelt, das die effektive Permittivität von vorgegebenen Teilchen-Anordnungen durch exakte Lösung der Laplace-Gleichung [Fu93] berechnet. Für die Simulation von Ferrofluiden werden die Positionen der Partikel durch Monte-Carlo-Simulationen [Kruse00] bestimmt.

Im experimentellen Teil wurde die dielektrische Funktion der Ferrofluide erstmals im breiten Frequenzbereich von 5 Hz bis zu ca.  $10^8$  Hz und im Temperaturbereich 93-293 K ermittelt und erklärt. Die Messungen wurden sowohl in einem starken, homogenen Magnetfeld, das senkrecht oder parallel zur Meßrichtung angelegt war, als auch im Nullfeld durchgeführt. Die Gleichstromleitfähigkeit, die in der flüssigen Phase der Matrix bei niedrigen Frequenzen das Spektrum dominiert, wurde auf Ionen-Verunreinigungen zurückgeführt. Diese Ionen verursachen weiter eine Leitungsstromrelaxation, die bei Raumtemperatur im Frequenzbereich von kHz zu beobachten ist. Die wichtigste Relaxation, die bei höheren Frequenzen auftritt (oberhalb 1GHz bei Raumtemperatur, im MHz-Bereich bei 100 K) konnte mit Polaronen-Hopping innerhalb von Partikel-Clustern in Verbindung gebracht werden. Ihre Konzentrationsabhängigkeit und insbesondere der beobachtete starke Abfall der Aktivierungsenergie mit der Temperatur kann durch das Killias-Modell beschrieben werden. Die lineare Abhängigkeit der Stärke der Hopping-bedingten Polarisierung von der Konzentration läßt auf die Bildung von Clustern schon bei niedrigen Konzentrationen schließen. Das ist in Übereinstimmung mit Monte-Carlo-Simulationen der Dynamik von Ferrofluiden [Kruse00] und mit Cryo-TEM-Aufnahmen an ähnlichen Proben [Donselaar99].

Ein äußeres Magnetfeld induziert die Bildung von länglichen, parallel zum Magnetfeld orientierten Clustern. Die entstehende Anisotropie spiegelt sich auch in den dielektrischen Eigenschaften wider (magnetodielektrischer Effekt). Die Permittivität steigt in der Richtung des Feldes und erniedrigt sich senkrecht dazu. Zum ersten mal wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Anisotropie nachgewiesen. Durch die Strukturänderungen wird nämlich zusätzlich die Stärke der Hopping-Polarisierung beeinflusst, was zu einer Verstärkung der Anisotropie unterhalb der für diesen Mechanismus charakteristischen Frequenz führt. Um also die Modelle für den Anisotropie-Effekt quantitativ mit experimentellen Ergebnissen zu vergleichen, sollte die dielektrische Funktion bei hohen Frequenzen verwendet werden, die frei vom Hopping-Beitrag ist.

Sowohl die Simulationen als auch die experimentellen Daten haben gezeigt, daß die relative Änderung der Permittivität erst schnell und dann ab Füllfaktoren von ca. 10% deutlich langsamer mit der Konzentration steigt. Dies entspricht den Ergebnissen von KRUSE, wonach die sich im Material unter dem Einfluß des Magnetfeldes bildenden Strukturen mit wachsender Konzentration immer weniger anisotrop werden und daher immer weniger zur gemessenen Anisotropie der Probe beitragen. Die numerischen Untersuchungen haben für zufällig ungeordneter Systeme ergeben, daß es für Füllfaktoren bis 30% reicht, nur die Dipolmomente zu berücksichtigen. Der Beitrag der höheren Momente zur effektiven dielektrischen Konstante liegt in der Größenordnung von einigen Prozent. Dahingegen spielt die Größenverteilung der Einschlüsse eine wichtige Rolle. Monodisperse Systeme werden von der Maxwell-Garnett mean-field Näherung mit einer Genauigkeit von besser als 2% und bis zum Füllfaktor von 30% beschrieben. Dieses Ergebnis war überraschend, da bisher angenommen wurde, daß bei solch hohen Konzentrationen diese Näherung nicht genügt, um die interpartikulären Wechselwirkungen zu beschreiben. Mit steigender Polydispersität (dazu wurden hier Systeme mit Größenverteilungen verschiedener Breite berechnet) erhöht sich monoton die Permittivität. Obwohl die Rechnerkapazität, die die Anzahl der Partikeln in der berechneten Verteilung beschränkt, uns eine definitive Aussage nicht erlaubt, scheint die Permittivität einen Grenzwert nahe des

Bruggeman-Ergebnisse zu erreichen. Diese Ergebnisse bestätigen und quantifizieren Andeutungen aus der experimentellen [Dukhin71] und theoretischen [Barrera90] Literatur. Sie zeigen weiter, daß die theoretischen Näherungen eher auf die Beschreibung polydisperser Systeme und die Untersuchung der Gründe für die Verteilungsabhängigkeit der effektiven dielektrischen Konstante abzielen sollten. Die Multipolmomente können in erster Näherung vernachlässigt werden.

---

In the frame of this work the dielectric properties of ferrofluids have been studied. On one hand, this was realised through broadband dielectric relaxation spectroscopy. The set-up was based on a method developed in our group [Pelster93,Pelster95] and was re-build with modifications in order to allow field-dependent measurements. On the other hand, a computer program was developed that calculates the effective permittivity of given configurations of particles through exact solution of the Laplace-Equation [Fu93]. For the simulation of ferrofluids the positions of the particles are gained through Monte-Carlo Simulations [Kruse00].

In the experimental part the dielectric Function of ferrofluids was measured and interpreted for the first time in the broad frequency range of 5 Hz up to ca.  $10^8$  Hz and in the temperature range of 93-293 K. The measurements were carried out in a strong, homogeneous magnetic field, that was oriented parallel or perpendicular to the measurement direction, as well as in zero field. The dc-conductivity, which dominates the spectrum of the liquid phase at low frequencies, was attributed to ionic contamination. These ions cause also a conduction-current relaxation, which can be observed at room temperature in the frequency range of kHz. The most important relaxation, which appears at higher frequencies (above 1 GHz at room temperature, in the MHz-Range at 100 K) is connected with polaron hopping within clusters of particles. Its dependence on the concentration and especially the observed marked reduction of the activation energy at lower temperatures can be described in terms of the Killias' Model. The linear dependence of the strength of the hopping related polarisation on the concentration implies the formation of clusters already at low concentrations. This agrees with Monte-Carlo Simulations of the dynamics of the ferrofluids [Kruse00] and with Cryo-TEM investigations on similar samples [Donselaar99].

An external magnetic field induces formation of elongated clusters, oriented parallel to the magnetic field. The resulting anisotropy is also reflected in the dielectric properties (magnetodielectric effect). The permittivity rises in the direction of the field and falls in the perpendicular direction. A frequency dependence of the dielectric anisotropy was here observed for the first time. The structural changes affect namely also the strength of the hopping polarisation. This leads to an enhancement of the anisotropy at frequencies lower than the characteristic frequency of this mechanism. In order to quantitatively compare the models for the magnetodielectric anisotropy effect with experimental results the dielectric function at high frequencies should be used, since it is free of the hopping contribution.

The simulations as well as the experimental data have shown that the relative change of the permittivity increases first fast and then at filling factors higher than 10% considerably slower with the concentration. This agrees with results by KRUSE [Kruse00], according to which the structures that are formed in the material in the presence of a magnetic field become less anisotropic as the concentration increases and contribute that less to the measured anisotropy of the sample. According to the results of the numerical investigations for randomly disordered systems, for filling factors up to 30% it is adequate, if only the dipole moments are taken into account. The contribution of the higher multi-pole moments to the effective dielectric constant is in the order of some percent. On the contrary, an important factor is the size distribution of the inclusions. Monodisperse systems can be well described using the Maxwell-Garnett mean-field approximation with an accuracy of better than 2% and for filling factors up to 30%. This was a surprising result, since until now it was accepted that at high concentrations the mean-field approximation is not adequate to describe the interparticle interactions. With increasing polydispersity (systems with size distributions of different widths were here examined) the permittivity increases monotonously. Although the computing capacity, that limits the

number of simulated particles, has not allowed a definitive statement, it seems that the permittivity reached a limiting value near the Bruggeman result. These results confirm and quantify suggestions in the experimental [Dukhin71] as well as in the theoretical [Barrera90] literature. They show furthermore that the theoretical approaches should rather concentrate on polydisperse systems and the investigation of the reasons for the dependence of the effective dielectric properties on the size distribution. The multi-pole moments can be neglected in a first approximation.