

Quantitative Modellierung der Rotation ferromagnetischer Nanostäbe in elastischen Matrizen

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von

Christoph Schopphoven

Saarbrücken
2018

Tag des Kolloquiums: 17.10.2018

Dekan: Prof. Dr. Guido Kickelbick

Berichterstatter: Prof. Dr. Rainer Birringer
Prof. Dr. Uwe Hartmann

Vorsitz: Prof. Dr. Christian Wagner

Akad. Mitarbeiter Dr. Martin Brinkmann

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Ort, Datum

Unterschrift

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die quantitative Modellierung der magnetischen Drehmomente auf Nickel-Nanostäbe im Hinblick auf deren Anwendung als aktive Komponenten in weichelastischen Aktoren. In einem AAO-Templat-basierten Verfahren synthetisierte Nickel-Nanostäbe mit einer mittleren Länge von ~ 300 nm und einem mittleren Durchmesser von ~ 20 nm sind ferromagnetische Eindomänenteilchen, die aufgrund ihres hohen Aspektverhältnisses neben einer hohen magnetischen Formanisotropie auch eine ausgeprägte optische Anisotropie aufweisen. Durch Anlegen eines homogenen äußeren Felds kann ein magnetisches Drehmoment auf die Stäbe ausgeübt werden. Sind die Partikel in einer elastischen Matrix eingebracht, führt dieses Drehmoment zu einer Rotation um einen Winkel, der wiederum mit Hilfe feldabhängiger optischer Transmissionsmessungen detektiert werden kann. In Kombination von Magnetisierungs-, Magnetisierungsvektor-, sowie feldabhängigen optischen Transmissionmessungen wurde untersucht, durch welche Anpassungen des Stoner-Wohlfarth-Modells eine quantitative Modellierung des orientierungs- und feldabhängigen magnetischen Drehmoments auf Nickel-Nanostäbe und folglich der Partikelrotation möglich ist. Weiterhin wurden Polyacrylamid-Hydrogele als gegenüber den bislang verwendeten Gelatinegelelen vorteilhaftes Matrixmaterial für Aktoren eingeführt und evaluiert. Abschließend wurde untersucht, ob bei hohen Partikelkonzentrationen interpartikuläre Wechselwirkungen bei der Modellierung berücksichtigt werden müssen.

Abstract

The objective of the present study was the quantitative modelling of the magnetic torque on Ni nanorods for their application as active components in soft elastic actuators. Ni nanorods synthesized in an AAO template based process with a mean length of ~ 300 nm and a mean diameter of ~ 20 nm are ferromagnetic single domain particles. Due to their high aspect ratio, they exhibit both a high magnetic shape anisotropy and a significant anisotropic optic polarizability. By applying an external homogeneous field, a magnetic torque can be exerted on the nanorods. Embedded in an elastic matrix, this torque leads to a rotation by an angle that can be detected using field dependent optical transmission measurements. Combining magnetization, magnetization vector and optical transmission measurements it was investigated how the orientation and field dependent torque on Ni nanorods and the related particle rotation in elastic matrices could be quantitatively modelled using an adapted Stoner-Wohlfarth model. Furthermore, polyacrylamide hydrogels were implemented and evaluated as a superior alternative matrix material to the previously used gelatin hydrogels. Additionally the influence of interparticle interactions on the particle rotation at high particle concentrations was investigated.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Modelle und Stand der Forschung	7
2.1	Magnetische Eigenschaften	7
2.1.1	Energie-Terme	7
2.1.2	Eindomänenpartikel	9
2.1.3	Stoner-Wohlfarth-Modell	12
2.1.3.1	Orientierungsverteilung	14
2.1.4	Vergleich mit experimentellen Resultaten	15
2.1.5	Ursachen für Differenzen zwischen Modell und Experiment	17
2.1.5.1	Anisotropiekonstantenverteilung	17
2.1.5.2	Dipolare Wechselwirkungen	18
2.1.5.3	Thermische Anregung	21
2.1.5.4	Inkohärente Ummagnetisierung	23
2.1.5.5	Lokalisierte Ummagnetisierung	25
2.1.6	Magnetisches Drehmoment auf Stoner-Wohlfarth-Partikel	26
2.1.7	Rotation in weichelastischen Matrizen	29
2.2	Optische Eigenschaften	31
2.2.1	Extinktion entlang der Hauptachsen	31
2.2.2	Feldabhängige optische Transmission eines Nanostab-Kolloids in einem quasistatischen Feld	33
2.2.3	Feldabhängige optische Transmission anisotroper Nanostab/Hydrogel-Komposite	35
2.2.4	Feldabhängige optische Transmission eines Nanostab-Kolloids in einem oszillierenden Feld	38
2.3	Elastische Wechselwirkung zweier rotierender Partikel in elastischen Matrizen	40
3	Synthese	43
3.1	Herstellung der Nickel-Nanostäbe	43
3.2	Nanostab-Hydrogel-Komposite	45
3.2.1	Gelatinegele	45
3.2.2	Polyacrylamidgele	46
4	Messmethoden	49
4.1	Elektronenmikroskopie	49
4.2	Magnetisierungsmessungen	49
4.2.1	Messverfahren	50
4.2.2	Verarbeitung und Korrektur der Messdaten	51
4.2.3	Bestimmung der Switching-Field-Distribution aus der feldabhängigen Entmagnetisierungsremanenz	53
4.3	Optische Transmissionsmessungen	54
4.3.1	Messaufbau	55
4.3.2	DC-Fluid-Messung	55

4.3.3	DC-Gel-Messung	55
4.3.4	Dynamische Transmissionsmessungen (OF-OT)	56
4.4	Rheometer	60
4.5	FEM-Simulation	60
5	Ergebnisse - Modellierung des magnetischen Drehmoments	63
5.1	Strukturelle Charakterisierung	64
5.2	Feldabhängige optische Charakterisierung	65
5.3	Magnetisierungsmessungen - Hysteresen	68
5.4	Magnetisierungsmessungen - Reversible Ummagnetisierung	69
5.4.1	Schlussfolgerung	78
5.5	Magnetisierungsmessungen - Irreversible Ummagnetisierung	80
5.6	Quasistatische Optische Transmissionsmessungen - Reversible Ummagnetisierung	84
5.7	Quasistatische Optische Transmissionsmessungen - Irreversible Ummagnetisierung	87
6	Ergebnisse - Nanostab-Hydrogelkomposite auf PAAm-Basis	91
6.1	Kritische Beurteilung von Gelatinegelelen als Matrixmaterial	91
6.2	Polyacrylamid als alternatives Matrixsystem	92
6.3	Gelbildung	93
6.4	Gültigkeit des Stoner-Wohlfarth-Modells	95
6.5	Reproduzierbarkeit	96
7	Ergebnisse - Untersuchung interpartikulärer Wechselwirkungen	99
7.1	Dipolare Wechselwirkungen	100
7.2	Elektrostatische Wechselwirkungen	101
7.3	Elastische Wechselwirkungen	102
7.3.1	Vergleich mit analytischen Ergebnissen im Fall von Kugeln	103
7.3.2	Abstandsabhängigkeit wechselwirkender Stäbe	104
7.3.3	Orientierungsabhängigkeit wechselwirkender Stäbe	106
8	Zusammenfassung und Ausblick	109
Anhang		113
A.1	Bestimmung einer K_F -Verteilung aus Längen- und Größenverteilung	113
A.2	Zusätzliche DC-OT-Messungen	114
A.3	Zusätzliche OF-OT-Messungen	115
A.4	Bestimmung von K_{eff}	116
A.5	Rohdaten der Magnetisierungsvektormessungen	117
A.6	Normierte Entmagnetisierungsremanenzen	117
A.7	Ergebnisse FEM-Simulation: Orientierungsvariation	118
Literatur		119

1 Einleitung

Auf magnetische Nanopartikel können durch äußere Felder berührungsfrei Kräfte oder Drehmomente ausgeübt werden. Dies eröffnet eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten, wie beispielsweise Zellsortierung [1], feldgesteuerter Transport pharmazeutischer Wirkstoffe (drug targeting) [2, 3], Detektion von Proteinen in Lösungen [4, 5], sowie mikrorheologische Anwendungen [6, 7]. Mischt man solche Partikel mit einem weichelastischen Polymer geringer Permeabilität, können die auf die Partikel wirkenden Kräfte oder Drehmomente auf die Polymermatrix übertragen werden und so eine gezielte Verformung von Bauteilen ermöglichen. Auch wenn nominell keine großen Kräfte ausgeübt werden, bieten sich dennoch Anwendungsmöglichkeiten insbesondere in Mikrosystemen. Um auch komplexe Verformungen erzielen zu können, ist eine genaue Abstimmung der Matrixeigenschaften, des geometrischen Aufbaus und der magnetischen Eigenschaften der Partikel notwendig. Ein vielversprechender Ansatz ist die Herstellung magnetisch anisotroper Polymerkomposite [8–17]. Die später wirkenden Kräfte oder Drehmomente dieser Systeme können durch eine gezielte Verteilung der Partikeldichte und die Anordnung der magnetischen Anisotropieachsen bei der Synthese eingestellt werden [18]. Eine geschickt angeordnete Struktur aus Multilagern ermöglicht beispielsweise die Herstellung bistabiler Strukturen, die zur Durchführung von Faltprozessen verwendet werden können. Angelehnt an die japanische Faltkunst spricht man von Origami-Engineering [19, 20]. Um jedoch solche komplexen Strukturen konstruieren und optimieren zu können, ist eine genaue Kenntnis der magnetischen Eigenschaften der Partikel essentiell.

Die Ursachen magnetischer Anisotropie sind von den eingesetzten Nanopartikeln und deren Wechselwirkungen miteinander abhängig. Hartmagnetische Mikropartikel aus Materialien wie $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [18, 22, 23] oder $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [19] weisen eine hohe Kristallanisotropie auf und können durch hohe Feldstärken in einer gewünschten Richtung magnetisiert werden. Sphärische CoFe_2O_4 -Nanopartikel [10] weisen unterhalb der Blocking-Temperatur T_B eine ferromagnetische Eindomänenstruktur mit kubischer Anisotropie auf und können so ausgerichtet werden. Eine effektive magnetische Anisotropie kann auch erzielt werden, wenn sich Partikel unter Feldeinwirkung selbstorganisiert zu dipolar gekoppelten Ketten anordnen. Der obere Teil von Abbildung 1.1 zeigt ein Beispiel für eine solche feldinduzierte Anordnung von CoFe_2O_4 -Nanopartikeln in einer Polyvinylalkohol-Hydrogel-Matrix. Wirkt nun ein Feld transversal zur Kettenstruktur, wird ein Drehmoment ausgeübt. Wie in der Abbildung darunter dargestellt, kann mit der so erzielten Anisotropie eine makroskopische Torsion eines Kompositzylinders erzielt werden. Kettenbildung ist jedoch nicht auf ferromagnetische Nanopartikel beschränkt. Auch bei superparamagnetischen Magnetit-Nanopartikeln [9, 11, 13, 15, 17, 24–26] führt die Bildung einer solchen Superstruktur zu einer magnetischen Anisotropie. Schließlich hat auch die Form der magnetischen Partikel selbst einen wichtigen Einfluss. Bei elongierten Partikeln wie dünnen Stahldrähten [27] oder Permalloy-Mikrostreifen [27] kann die magnetische Formanisotropie die Kristallanisotropie übersteigen und somit der dominante Anisotropiebeitrag werden.

Zu der zuletzt genannten Kategorie zählen auch die Nickel-Nanostäbe, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden. Wegen ihres geringen Durchmessers von ~ 20 nm bei einer Länge von ~ 250 nm handelt es sich bei ihnen um uniaxiale ferromagnetische Eindomänenpartikel

Teile dieser Einleitung entsprechen Elementen einer im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Veröffentlichung [21].

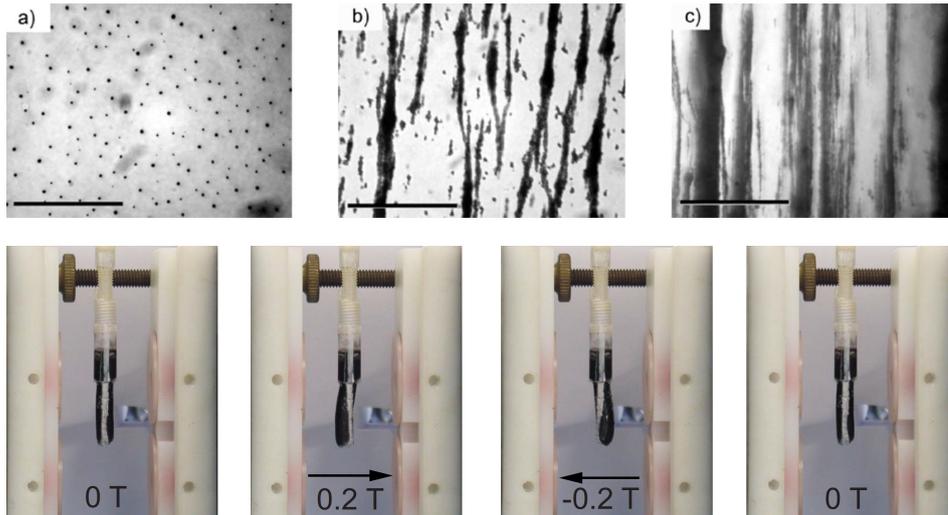


Abbildung 1.1: Oben: Optische Mikroskopieaufnahmen von CoFe_2O_4 -Nanopartikeln in einem Hydrogel, das a) ohne äußeres Feld, b) bei 0.1 T und c) bei 1 T polymerisiert wurde. Unten: Magnetisch texturierter Kompositzzylinder aus CoFe_2O_4 -Nanopartikeln in einer Polyvinylalkohol-Hydrogel-Matrix. Die Kettenstrukturen sind in die Bildebene hinein ausgerichtet.[10]

[28], deren magnetisches Moment im Grundzustand entlang der langen Stabachse ausgerichtet ist [29]. Sie werden synthetisiert, indem poröse Aluminiumoxid-Template elektrochemisch mit Nickel befüllt werden. Solche dicht gepackten Arrays von Nanostäben waren ein Forschungsgebiet auf dem Feld der Datenspeicherung [30, 31], bevor alternative Ansätze wie zuletzt SSD-Laufwerke breite Durchsetzung fanden. Bei hohen Packungsdichten wird das Magnetisierungsverhalten der Einzelpartikel stark von dipolaren Wechselwirkungen beeinflusst [32, 33]. Sie äußern sich darin, dass Streufelder die Magnetisierungsumkehr benachbarter Partikel begünstigen können [31, 34]. Um aus den Magnetisierungsdaten solcher Systeme Schlüsse auf das Einzelpartikelverhalten ziehen zu können, sind demnach umfangreiche Korrekturen notwendig. Werden Nanostäbe hingegen aus der Templatmatrix herausgelöst, können sie in elektrostatisch stabilisierte kolloidale Suspensionen überführt werden [35], sodass deren mittlerer Abstand deutlich zunimmt und folglich der Einfluss dipolarer Wechselwirkungen stark reduziert wird. Wegen ihres uniaxialen permanenten Moments kann ein Drehmoment auf die Nanostäbe ausgeübt und sie somit in Feldrichtung ausgerichtet werden. Werden sie derart orientiert und homogen dispergiert in eine mechanisch starre Matrix eingebracht, ist es möglich, die intrinsischen Eigenschaften unmittelbar zu charakterisieren [29, 36].

Die magnetischen Eigenschaften der Stäbe wurden bislang mit dem Stoner-Wohlfarth-Modell [37] beschrieben, das ursprünglich für homogen magnetisierte prolate Rotationsellipsoide hergeleitet wurde. Trotz der äußerst idealisierten Annahmen dieses Modells zeigte es im direkten Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen aus Magnetisierungsmessungen an Nanostäben in vielen Punkten Übereinstimmungen. Waren die Nanostäbe parallel zum Feld orientiert, wiesen sie eine breite, annähernd kastenförmige Hysterese mit hoher Remanenz und hoher Koerzitivfeldstärke auf, bei senkrechter Orientierung hingegen eine schmale Hysterese mit niedriger Remanenz und Koerzitivfeldstärke. Allerdings erwiesen sich auch quantitative und sogar qualitative Diskrepanzen zwischen den experimentellen Ergebnissen und dem Stoner-Wohlfarth-Modell. Neben einer abgerundeten und gescherten Hystereseform zeigten die Messdaten bei senkrechter Orientierung von Feld und Stabachse eine deutliche Abwei-

chung vom linearen und hysteresefreien Verlauf im Modell. Auch die Winkelabhängigkeit und der Betrag der Koerzitivfeldstärken ließen sich mit diesem einfachen Modell nicht erklären. Neben mechanisch starren Matrizen können Nickel-Nanostäbe auch in weichelastische Hydrogelkomposite überführt werden. Von Bender wurden Magnetisierungsmessungen an isotropen und uniaxial texturierten mechanisch weichen Gelatine-Hydrogel-Kompositen durchgeführt [38, 39]. Obgleich eine qualitativ konsistente Beschreibung der schermodulabhängigen Zunahme der Suszeptibilität im isotropen Fall beziehungsweise der reduzierten Remanenz und Koerzitivität im uniaxialen Fall möglich war, wichen die ausgewerteten Moduln deutlich von makrorheologischen Referenzwerten ab. Als ergänzende Untersuchungsmethode wurden daher optische Transmissionsmessungen eingeführt.

Zusätzlich zur magnetischen Anisotropie weisen Nickel-Nanostäbe auch eine optische Anisotropie in Form einer orientierungsabhängigen Extinktion linear polarisierten Lichts auf [40, 41]. Diese ermöglicht es, die mittlere Orientierung der Nanostäbe direkt zu detektieren. Dieser Zusammenhang wurde bereits in quasistatischen optischen Transmissionsmessungen zur Partikelcharakterisierung (DC-OT) [35, 41, 42] und in dynamischen Transmissionmessungen (AC-, OF-OT) für nanorheologische Untersuchungen [43, 44] flüssiger Systeme verwendet. In diesen Anwendungen kann davon ausgegangen werden, dass das magnetische Moment wegen des geringen mechanischen Widerstands auch unter Feldeinwirkung weitestgehend entlang der Anisotropieachse ausgerichtet bleibt. In Festkörpern hingegen kann wegen des signifikanten elastischen Moduls nicht direkt vom Stabwinkel auf die Orientierung des magnetischen Moments geschlossen werden, da dieses mit steigender Feldstärke zunehmend unter Erhöhung der Formanisotropieenergie aus der Stabachse herausdreht. Da gleichzeitig das magnetische Drehmoment jedoch explizit von der Orientierung des Moments abhängt, ist für die Vorhersage und Auswertung der Stabrotation ein weiterer Modellierungsschritt notwendig.

Ziel dieser Arbeit ist die zuverlässige quantitative Modellierung der Drehmomente im Hinblick auf die Anwendung von Nickel-Nanostäben als aktive Komponenten in weichelastischen Aktoren. Im Vergleich mit kommerziellen magnetischen Nanopartikeln bieten sich viele Vorteile. Im Gegensatz zu komplexeren Anisotropieformen wie der kubischen Anisotropie mit zusätzlicher Kettenbildung von beispielsweise CoFe_2O_4 -Partikeln [10], ist die uniaxiale Anisotropie vergleichsweise einfach zu modellieren. Weiterhin ist es anders als bei Eisen- oder Kobalt-nanostäben möglich, trotz des permanenten magnetischen Moments eine stabile kolloidale Suspension herzustellen. Dies erlaubt es, die Partikel einzeln dispergiert in ein Matrixsystem einzubringen und verhältnismäßig große Drehmomente bei niedrigen Volumenanteilen zu übertragen. Dabei kann zumindest in erster Näherung davon ausgegangen werden, dass dipolare Wechselwirkungen vernachlässigbar sind [36]. Dennoch bleiben folgende Fragestellungen bislang ungeklärt.

1. **Quantitative Modellierung des magnetischen Drehmoments:** Um qualitative und quantitative Vorhersagen über das Verhalten eines Aktors auf Basis magnetischer Nanopartikel treffen zu können, ist von elementarer Bedeutung, wie das magnetische Verhalten der Partikel und folglich das magnetische Drehmoment adäquat modelliert werden kann. Es gilt zu untersuchen, ob und unter welchen Einschränkungen das bislang [38, 39] verwendete Stoner-Wohlfarth-Modell mit einer effektiven Anisotropiekonstante K_F quantitative Vorhersagen zu treffen vermag.
2. **Bestimmung von Grenzfeldstärken zur Vermeidung unerwünschter Ummagnetisierung:** Weiche magnetische Aktoren bieten die Möglichkeit, maßgeschneiderte Reaktionen auf ein äußeres Feld durch eine geeignete Anordnung von Nanopartikeln zu

erzielen. Solche Aktoren sollten vollkommen reversibel agieren. Im Umkehrschluss muss also vermieden werden, dass irreversible Magnetisierungsänderungen auftreten, die zu hysteretischem Verhalten führen. Solche irreversiblen Prozesse treten lediglich dann auf, wenn Feld und Magnetisierung der Nanopartikel in entgegengesetzte Halbräume orientiert sind. Für diesen Orientierungsbereich muss also bestimmt werden, bis zu welchem Feldbereich Ummagnetisierung vermieden werden kann.

- 3. Geeignetes Matrixsystem für Nanostab-Hydrogel-Komposite:** Bislang wurden Gelatine-Hydrogele als elastisches Matrixsystem verwendet. Obwohl dieses physikalisch vernetzte Gel mit Ni-Nanostäben sehr gut kompatibel ist, bestehen auch einige Nachteile. Die elastischen Eigenschaften von Gelatinegele sind stark temperatur- und zeitabhängig [45], sodass reversible Aktoren mit möglichst konstanten Eigenschaften schwierig zu realisieren sind. Weiterhin adsorbieren Gelatinemoleküle bereits im Solzustand an der Staboberfläche [44], was zu einer Zunahme der Partikelgröße führt und wegen der komplexen und weichen Hüllenstruktur einen schlecht definierten Ausgangszustand für die Modellierung der Partikelrotation bedeutet. Als Alternative soll ein Matrixsystem gefunden werden, bei dem diese Probleme vermieden werden.
- 4. Einfluss von Vielteilcheneffekten:** Der Volumenanteil an magnetischen Partikeln in Aktoren ist im Vergleich zu den stark verdünnten Proben aus früheren Untersuchungen erhöht. Es ist daher nicht bekannt, ob und wie stark bei solchen Konzentrationen Wechselwirkungen zwischen den Nanostäben auftreten und inwiefern diese für eine qualitative und quantitative Modellierung berücksichtigt werden müssen.

Zur Beantwortung der ersten Fragestellung werden reversible Ummagnetisierungsprozesse untersucht, wobei Magnetisierungsmessungen durch winkelabhängige optische Transmissionsmessungen an Kompositen aus Nanostäben und weich-elastischen Hydrogelen ergänzt werden. Beide Messverfahren liefern zunächst unabhängige Ergebnisse - zum einen das feldabhängige magnetische Moment, zum anderen die feldabhängige Partikelrotation. Beide Messgrößen sind jedoch über das wirkende magnetische Drehmoment miteinander verknüpft, das bislang über das Stoner-Wohlfarth-Modell auf Basis von Magnetisierungsmessungen aus der Feldstärke unter Berücksichtigung der Orientierungs- und Rotationswinkel modelliert wird. Eine Winkelvariation bei beiden Messverfahren ermöglicht es, die Konsistenz der Modellierung des winkelabhängigen magnetischen Drehmoments zu überprüfen. Zusätzliche Informationen werden zudem aus Magnetisierungsvektor-Messungen gewonnen, die Einblick in die mit konventionellen Magnetometern in der Regel nicht zugängliche Magnetisierungskomponente senkrecht zum angelegten Feld liefern.

Die zweite Fragestellung betrifft irreversible Ummagnetisierungsprozesse, die auftreten können, wenn der Winkel zwischen anfänglicher Magnetisierungsrichtung und äußerem Feld 90° übersteigt. Eine genauere Untersuchung dieser Prozesse erfolgt mit winkelabhängigen Entmagnetisierungsremanenzmessungen, aus denen Umklappfeldstärkenverteilungen, sogenannte Switching-Field-Distributions (SFDs) bestimmt werden können. Dies ermöglicht es, neben der Bestimmung einer winkelabhängigen kritischen Feldstärke auch Aussagen über die zu Grunde liegenden Ummagnetisierungsprozesse zu treffen. Ergänzend wird auch der Einfluss irreversibler Ummagnetisierung auf die Partikelrotation in weichen Matrizen mit Hilfe optischer Transmissionsmessungen untersucht.

Zur Klärung der dritten Fragestellung werden chemisch vernetzte Polyacrylamid-Hydrogele bezüglich ihrer Tauglichkeit als potentiell Matrixmaterial überprüft. Gegenüber vorigen Arbeiten [46], bei denen es beim Syntheseprozess zu Agglomeration der Nanostäbe kam, wird

eine zusätzliche Stabfunktionalisierung mit Polyacrylsäure verwendet. Mittels optischer Transmissionsmessungen wird überprüft, ob linear elastische, in ihrem Schermodul variable und in ihren elastischen Eigenschaften reproduzierbare Gel-Komposite hergestellt werden können. Abschließend werden die Gelkomposite auf potentielle interpartikuläre Wechselwirkungen untersucht. Neben konzentrationsabhängigen optischen Transmissionsmessungen kommen insbesondere FEM-Simulationen zur Analyse elastischer mechanischer Wechselwirkungen zum Einsatz, mit denen deren Richtungs- und Abstandsabhängigkeit genauer charakterisiert wird. Im Folgenden wird zunächst ein Überblick über die theoretischen Grundlagen der magnetischen Eigenschaften der Stäbe, sowie den aktuellen Stand der Forschung gegeben. Zusätzlich werden auch die optischen Eigenschaften der Stäbe, sowie die Theorie elastischer Wechselwirkungen erläutert (Kapitel 2). Anschließend wird die Synthese der Nickel-Nanostäbe, sowie in Erweiterung die Herstellung der Hydrogelkomposite (Kapitel 3) und die verschiedenen in der Arbeit verwendeten Messmethoden und deren praktische Durchführung (Kapitel 4) beschrieben. Die Ergebnisse der Arbeit werden entsprechend der verschiedenen Fragestellungen in drei Kapiteln präsentiert. Kapitel 5 behandelt demnach insbesondere die Modellierung der Magnetisierung, beziehungsweise des magnetischen Drehmoments, Kapitel 6 die Untersuchung von Polyacrylamid-Hydrogelen und Kapitel 7 die Untersuchung von interpartikulären Wechselwirkungen. Abschließend wird in Kapitel 8 eine Zusammenfassung und ein Ausblick auf die Umsetzung von Kompositaktoren mit Nickel-Nanostäben als aktiver Komponente gegeben.

2 Theoretische Modelle und Stand der Forschung

Dieses Kapitel stellt die theoretische Grundlage für die Modellierung und experimentelle Untersuchung der Rotation ferromagnetischer Nickelnanostäbe in weichelastischen Matrizen dar. Durch diese spezielle Aufgabenstellung ergeben sich mehrere thematische Schwerpunkte. Zunächst werden die magnetischen Eigenschaften von Nickel-Nanostäben behandelt. Insbesondere wird dabei auf ferromagnetische Eindomänenpartikel und die Beschreibung reversibler und irreversibler Ummagnetisierungsprozesse eingegangen. In diesem Zusammenhang wird das Stoner-Wohlfarth-Modell vorgestellt, das als Grundlage für die Modellierung des magnetischen Drehmoments dient. Anschließend erfolgt die Beschreibung der optischen Eigenschaften der Nanostäbe, welche die Grundlage für optische Transmissionsmessungen als zentrale Untersuchungsmethode dieser Arbeit bildet. Schließlich wird der Einfluss Matrix-übertragener interpartikulärer mechanischer Wechselwirkungen auf die Rotation von Partikeln in einer elastischen Matrix kurz erläutert.

2.1 Magnetische Eigenschaften

Als ferromagnetisches Material weist Nickel unterhalb seiner Curie-Temperatur T_C auch ohne äußeres Feld eine spontane Magnetisierung auf. Dies liegt darin begründet, dass es aufgrund der Austauschwechselwirkung in ferromagnetischen Materialien energetisch günstig ist, dass sich die atomaren magnetischen Momente parallel zueinander anordnen. In unendlich ausgedehnten Festkörpern ergäbe sich somit eine parallele Konfiguration aller magnetischen Momente mit einer materialspezifischen Sättigungsmagnetisierung M_S . In realen Systemen hingegen beeinflussen weitere Faktoren das Magnetisierungsverhalten. Durch äußere magnetische Felder, Kristallstruktur, die endliche Ausdehnung und Geometrie ist es in der Regel energetisch vorteilhaft, wenn sich mehrere sogenannte Domänen ausbilden. In jeder Domäne herrscht dabei eine parallele Anordnung aller Momente, während die Magnetisierungen benachbarter Domänen in unterschiedliche Richtungen weisen. Die Domänen sind derart strukturiert, dass die Energie des Gesamtsystems E_{ges} minimiert wird. Die im betrachteten System relevanten Energiebeiträge stellen dabei die Austauschenergie E_A , die Zeeman-Energie E_z , die Entmagnetisierungsenergie E_d , sowie die Kristallanisotropieenergie E_K dar. Diese Energieterme werden im folgenden auf der Basis des Standardwerks von Coey [47] kurz erläutert.

2.1.1 Energie-Terme

Austauschenergie

Die Austauschenergie lässt sich darstellen als

$$E_A = \int A \left(\vec{\nabla} \frac{\vec{M}(\vec{r})}{M_S} \right)^2 d^3r, \quad (2.1)$$

mit der Austauschkonstante A und dem lokalen Magnetisierungsvektor \vec{M} . Die Austauschkonstante parametrisiert hierbei die quantenmechanische Wechselwirkung der Spins untereinander.

der. Bei ferromagnetischen Materialien ist sie stets positiv. Dies resultiert darin, dass abrupte Änderungen der Magnetisierungsrichtung eine Erhöhung der Austauschenergie bewirken und somit energetisch unvorteilhaft sind. Am günstigsten ist aus Sicht dieses Energiebeitrags eine parallele Orientierung aller Momente. Eine Vorzugsrichtung ergibt sich aus der Kristallstruktur.

Kristallanisotropieenergie

Ferromagneten weisen im Regelfall eine zumindest polykristalline Struktur auf und sind daher lokal magnetokristallin anisotrop. Diese Anisotropie rührt im Fall elementarer Ferromagneten von der elektrostatischen Wechselwirkung der Leitungselektronen mit dem lokalen Potential des Kristallgitters, sowie der Spin-Bahn-Kopplung her. Durch die Wechselwirkung mit dem Kristallgitter werden bestimmte Elektronenorbitale stabilisiert, was bewirkt, dass sich per Spin-Bahn-Kopplung die atomaren magnetischen Momente bevorzugt entlang einer energetisch günstigen, auch leichte Achse genannten kristallographischen Richtung ausrichten. Einkristallines Nickel weist eine kubische magnetokristalline Anisotropie auf und somit die Anisotropieenergie

$$E_K = \int K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2)d^3r, \quad (2.2)$$

wobei $K_1 = -4.5 \text{ kJ/m}^3$ und $K_2 = -2.3 \text{ kJ/m}^3$ [48] die Anisotropiekonstanten erster und zweiter Ordnung bei Raumtemperatur und α_i die Cosinus der Winkel, die die Magnetisierung mit den jeweiligen Hauptachsen einschließt, darstellen. In einem polykristallinen Material variiert die räumliche Lage der leichten Achsen, die im Fall von Nickel die $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist, je nach Orientierung der Kristallite. In Zusammenwirken mit der Austauschenergie bilden sich durch diesen Energiebeitrag Domänen aus, deren jeweilige Magnetisierung vorzugsweise entlang der lokalen leichten Achse verläuft.

In unendlich ausgedehnten Materialien ohne äußeres Feld würde die Kristallstruktur die einzige Quelle für eine Vorzugsrichtung darstellen. In realen Systemen ergibt sich allerdings ein weiterer Einflussfaktor aus der Entmagnetisierungsenergie.

Entmagnetisierungsenergie

An der Oberfläche eines homogen magnetisierten Ferromagneten divergiert dessen Magnetisierung. Gemäß

$$\nabla \cdot \vec{H}_d(\vec{r}) = -\nabla \cdot \vec{M}(\vec{r}) \quad (2.3)$$

führt diese Divergenz dazu, dass ein externes Streufeld und im Körper ein der Magnetisierung entgegengerichtetes Entmagnetisierungsfeld \vec{H}_d entsteht. Für die Entmagnetisierungsenergie gilt:

$$E_D = -\frac{1}{2} \int \mu_0 \vec{H}_d(\vec{r}) \cdot \vec{M}(\vec{r}) d^3r. \quad (2.4)$$

Dieser Energiebeitrag wird minimal, wenn das Entmagnetisierungsfeld verschwindet. Demnach ist es energetisch vorteilhaft, wenn die Magnetisierung eines Körpers die Normalkomponenten zur Grenzfläche minimiert. Dies führt dazu, dass auch makroskopische ferromagnetische Einkristalle eine Domänenstruktur ausbilden, um die Gesamtenergie zu minimieren. Die Entmagnetisierungsenergie ist entscheidend von der Geometrie des Körpers abhängig und führt zu einer Formanisotropie, die in Kapitel 2.1.2 weiter behandelt wird.

Wird ein externes Feld an den Ferromagneten angelegt, muss weiterhin die Zeeman-Energie berücksichtigt werden.

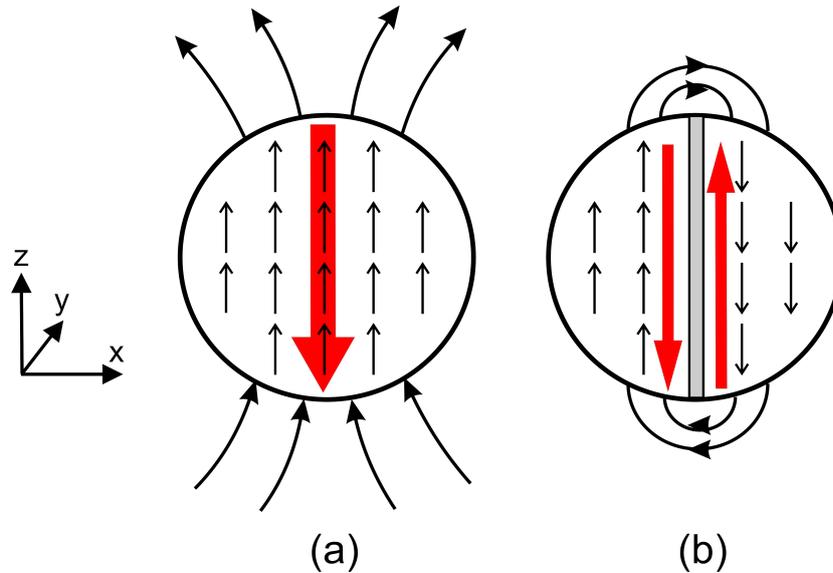


Abbildung 2.1: Domänenkonfigurationen in einem kugelförmigen Ferromagneten. Schwarze Pfeile kennzeichnen Magnetisierung, rote Pfeile das Entmagnetisierungsfeld. (a) Eindomänenstruktur, (b) Zweidomänenstruktur. Entnommen aus [49].

Zeeman-Energie

Wirkt ein homogenes externes Magnetfeld \vec{H}_{ext} auf einen ferromagnetischen Festkörper, gilt für dessen Zeeman-Energie

$$E_Z = -\mu_0 \int \vec{M}(\vec{r}) \vec{H}_{ext} d^3r. \quad (2.5)$$

Dieser Energieterm begünstigt eine parallele Ausrichtung der Magnetisierung zum externen Feld.

Obwohl in makroskopischen Festkörpern die Zusammenwirkung dieser Energiebeiträge stets in einer Multidomänenstruktur resultiert, kann es unterhalb einer kritischen Partikelgrößen energetisch günstiger werden, wenn lediglich eine einzelne Domäne existiert. Im Folgenden wird auf solche Eindomänenpartikel eingegangen.

2.1.2 Eindomänenpartikel

Domänenstruktur

Eine makroskopische Nickelkugel mit einem Durchmesser von ~ 3 mm weist nahezu keine Remanenz auf. Die vielzähligen Domänen in der Kugel nehmen also eine Struktur an, die die Entmagnetisierungsenergie minimiert und über den Körper gemittelt zu einem beinahe verschwindenden Gesamtmoment führt. Der Wechsel von einer zur anderen Domäne kann aufgrund der Austauschenergie jedoch nicht abrupt erfolgen. Stattdessen entsteht eine Domänenwand, die einen kontinuierlichen Übergang zwischen beiden Domänen schafft, gleichzeitig jedoch einen Energieaufwand mit sich bringt. Reduziert man die Partikeldimension, nimmt somit die Anzahl der Domänen ab, bis schließlich nur noch eine einzige den energetisch günstigsten Zustand darstellt.

Für eine Kugel kann nach [50] der kritische Radius abgeschätzt werden, unterhalb dessen ein Eindomänenzustand eingenommen wird. Abbildung 2.1 zeigt vergleichend eine Eindomänenstruktur (a) und eine Zweidomänenstruktur mit einer 180° -Bloch-Domänenwand (b). Es kann

gezeigt werden, dass eine zusätzliche Energie von $4\sqrt{AK_1}\pi R^2$ aufgewendet werden muss, um die Wand zu erzeugen, wobei A die Austauschkonstante des Materials und R den Kugelradius darstellen. Gleichzeitig halbiert sich in erster Näherung die Entmagnetisierungsenergie der Kugel $E_{D,Kugel} = (2/9)\mu_0 M_s^2 \pi R^2$ mit der Sättigungsmagnetisierung M_s durch die Aufspaltung in zwei Domänen, sodass für die Gesamtenergien beider Systeme mit einer physikalisch irrelevanten Konstante c

$$E_{ges,a} = (2/9)\mu_0 M_s^2 \pi R^3 + c, E_{ges,b} = (1/9)\mu_0 M_s^2 \pi R^3 + 4\sqrt{AK}\pi R^2 + c \quad (2.6)$$

gilt. Setzt man beide Energien gleich, ergibt sich schließlich ein kritischer Radius von

$$R_{krit,Kugel} = 36 \frac{\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2}. \quad (2.7)$$

Setzt man die Konstanten $A(\text{Ni}) = 3.4 \cdot 10^{-12} \text{ J/m}$ und $M_s(\text{Ni}) = 488 \text{ A/m}$ für Nickel ein, folgt ein kritischer Radius von $R_{krit,Kugel,Ni} = 15.7 \text{ nm}$. Für zylinderförmige Partikel kann hingegen eine solch einfache Abschätzung nicht vorgenommen werden. Von Ross [28] konnte mittels mikromagnetischer Simulationen ermittelt werden, dass für homogen magnetisierte Zylinder der Übergang von einer Ein- zu einer Mehrdomänenstruktur bei einem Durchmesser von

$$D_{krit} \approx 3.5 \sqrt{\frac{4\pi A}{\mu_0 M_s^2}} \quad (2.8)$$

auftritt. Für einen Nickelzylinder ergibt sich daraus ein Wert von $D_{krit,Zylinder,Ni} = 42 \text{ nm}$. Da der Stabdurchmesser der verwendeten Nanostäbe deutlich geringer ausfällt, erwartet man also einen Eindomänenzustand. Die Ausrichtung der Magnetisierung erfolgt dabei nicht entlang einer bestimmten Kristallachse, sondern entlang der Stabachse. Der Grund für dieses Verhalten ist die aus der Entmagnetisierungsenergie entstehende magnetische Formanisotropie der Nanostäbe.

Formanisotropie

Die Entmagnetisierungsenergie ist von der Form eines Körpers abhängig. Selbst unter Annahme einer Eindomänenstruktur ist deren exakte Berechnung für beliebige Geometrien jedoch kompliziert. Eine einfache Näherung des Problems bietet bei elongierten Partikeln wie Nanostäben jedoch die Darstellung als Ellipsoide. Mit dieser Vereinfachung wird das Entmagnetisierungsfeld homogen und eine analytische Darstellung möglich.

Für einen Ellipsoiden dessen Halbachsen entlang der Hauptachsen x, y, z verlaufen, gilt für dessen Entmagnetisierungsfeld

$$\vec{H}_d = -\hat{N}\vec{M} \quad (2.9)$$

mit dem diagonalen Entmagnetisierungstensor

$$\hat{N} = \begin{pmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{pmatrix}, \quad (2.10)$$

und $N_x + N_y + N_z = 1$. Einsetzen in 2.4 führt zu

$$E_D = \frac{1}{2} \mu_0 V (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2) \quad (2.11)$$

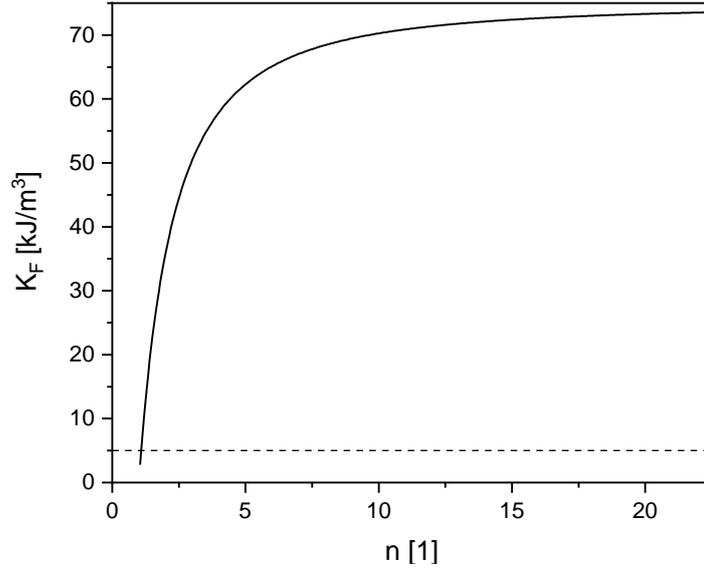


Abbildung 2.2: Formanisotropiekonstante K_F in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses n (durchgezogen) verglichen mit der Kristallanisotropiekonstante von Nickel bei Raumtemperatur K_1 (gestrichelt).

mit den Magnetisierungskomponenten M_i in kartesischen Koordinaten. Als weitere Vereinfachung kann angenommen werden, dass die zwei kurzen Halbachsen die gleiche Ausdehnung haben und somit auch deren Entmagnetisierungskomponenten identisch sind. Damit reduziert sich das Problem wegen Rotationssymmetrie auf effektiv zwei Koordinaten. Mit dem Winkel zwischen Magnetisierung und langer Achse α , sowie den Entmagnetisierungskomponenten parallel und senkrecht zur langen Achse N_{\parallel} und N_{\perp} folgt

$$E_D = \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2 V (N_{\perp} \sin^2 \alpha + N_{\parallel} \cos^2 \alpha). \quad (2.12)$$

Unter Anwendung der Normierungsbedingung $N_{\parallel} + 2N_{\perp} = 1$ erhält man somit

$$E_D = \frac{1}{4}\mu_0 M_s^2 V \sin^2 \alpha (1 - 3N_{\parallel}) + \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2 V N_{\parallel}. \quad (2.13)$$

Analog zur Kristallanisotropie ist es möglich, eine Formanisotropiekonstante K_F festzulegen. Mit $E_D = K_F V \sin^2 \alpha + c$ gilt für diese:

$$K_F = \frac{1}{4}\mu_0 M_s^2 (1 - 3N_{\parallel}), \quad (2.14)$$

wobei c als winkelunabhängiger Anteil keinen Beitrag zur Anisotropie liefert. Der noch offene Entmagnetisierungsfaktor entlang der Stabachse ist analytisch bestimmbar. Nach Osborn [51] gilt

$$N_{\parallel} = \frac{1}{n^2 - 1} \left(\frac{n}{2\sqrt{n^2 - 1}} \ln \left(\frac{n + \sqrt{n^2 - 1}}{n - \sqrt{n^2 - 1}} \right) - 1 \right), \quad (2.15)$$

mit dem Aspektverhältnis von langer zu kurzer Achse $n = l/d$. Da K_F stets positiv ist, ist jegliche Magnetisierung außerhalb der leichten, hier also langen, Achse mit einer Energiestrafe behaftet. Die Formanisotropie übersteigt die Kristallanisotropie von Nickel bereits ab einem Aspektverhältnis von $n = 3$ um einen Faktor 10, 2.2. Somit kann davon ausgegangen werden,

dass die Formanisotropie eine Ausrichtung der magnetischen Einzeldomäne entlang der langen Stabachse vorgibt. Beide möglichen Richtungen sind dabei äquivalent, jedoch durch eine Energiebarriere von $\Delta E = K_F V$ getrennt. Man spricht von uniaxialer Anisotropie.

Um das Magnetisierungsverhalten eines solchen Eindomänenpartikels zu beschreiben, muss nun lediglich die Zeeman-Energie berücksichtigt werden. Für den Spezialfall eines homogen magnetisierten Ellipsoiden mit uniaxialer Anisotropie führt diese Betrachtung zum Stoner-Wohlfarth-Modell.

2.1.3 Stoner-Wohlfarth-Modell

Das Stoner-Wohlfarth-Modell stellt das einfachste analytische Modell zur Beschreibung des Magnetisierungsverhaltens magnetischer Materialien dar. Der Einfachheit geschuldet werden die Annahmen getroffen, dass es sich bei den betrachteten Partikeln um homogen magnetisierte Ellipsoide mit uniaxialer Anisotropie entlang ihrer langen Achse handelt, deren Ummagnetisierung stets kohärent verläuft. Das bedeutet, dass sich lediglich der Winkel zwischen Feld und Magnetisierung ϕ , nicht aber der Betrag der Magnetisierung unter Feldeinwirkung verändert ($|\vec{M}| = M_S$). Abbildung 2.3 (a) zeigt eine schematische Darstellung der im Modell verwendeten Winkel. Da nur die Energiebeiträge der uniaxialen Anisotropie und des äußeren Felds berücksichtigt werden, gilt unter Verwendung von $\alpha = \theta - \phi$

$$E_{ges} = (K_F \sin^2(\theta - \phi) - \mu_0 H M_S \cos(\phi))V, \quad (2.16)$$

mit dem Winkel zwischen langer Halbachse und Feld θ . Wird θ vorgegeben, ist eine Minimierung der Gesamtenergie lediglich durch Änderung von ϕ möglich. Um die Zahl von Konstanten zu reduzieren, wird zu normierten Größen übergegangen. Mit $\epsilon = \frac{E_{ges}}{2K_F V}$ und $h = \frac{H}{H_K}$ mit der Anisotropiefeldstärke $H_K = \frac{2K_F}{\mu_0 M_S}$ erhält man für Gleichung 2.16:

$$\epsilon = \frac{1}{2} \sin^2(\theta - \phi) - h \cos \phi. \quad (2.17)$$

Somit ergeben sich die gleichzeitig zu erfüllenden Extremalbedingungen:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} = -\sin(\theta - \phi) \cos(\theta - \phi) + h \sin \phi = 0, \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \phi^2} = \cos^2(\theta - \phi) - \sin^2(\theta - \phi) + h \cos \phi > 0. \quad (2.19)$$

Diese Minimierung ist lediglich für parallele und senkrechte Anordnung von langer Halbachse und Feld ($\theta = 0^\circ$, bzw. $\theta = 90^\circ$) analytisch möglich. In allen anderen Anordnungen müssen stattdessen numerische Verfahren verwendet werden. Analog zu realen Magnetisierungsmessungen kann man aus dem Ergebnis der Minimierung eine feldabhängige Magnetisierungskurve erhalten, indem man den Anteil der Magnetisierung, beziehungsweise des magnetischen Moments des Eindomänenteilchens $\vec{m} = \vec{M}V$ in Feldrichtung, also $m_{||}/m_s = \cos \phi(h)$, betrachtet. Existieren bei einer festen Feldstärke zwei lokale Minima, so ist die resultierende Magnetisierung von der zuvor anliegenden Feldstärke abhängig und es ergibt sich ein hysteretischer Verlauf. Abbildung 2.3 (b) zeigt exemplarisch die so berechneten Hysteresen unter verschiedenen Winkeln θ .

Auffällig sind die Extremfälle bei $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$. Ein Stoner-Wohlfarth-Partikel bei $\theta = 0^\circ$ weist eine kastenförmige Hysterese mit einer Koerzitivfeldstärke von $h_c = 1$ und einer Remanenz von $m_r/m_s = 1$ auf. Die Ummagnetisierung erfolgt hier ausschließlich sprunghaft und somit vollkommen **irreversibel**. Bei $\theta = 90^\circ$ hingegen entsteht keine Hysterese. Hier ist

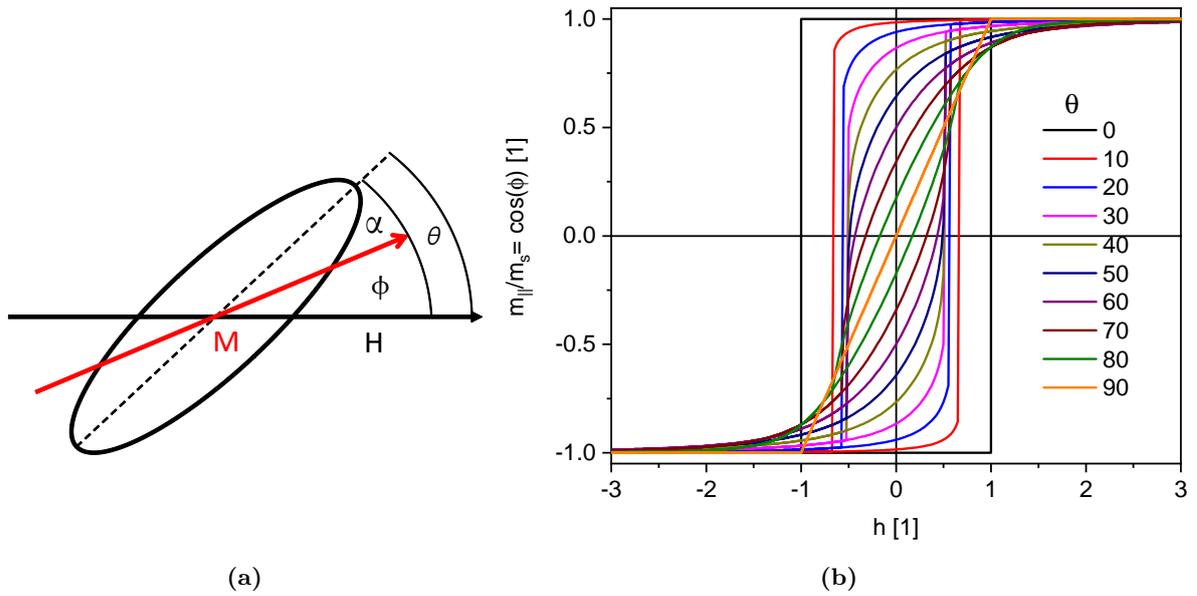


Abbildung 2.3: (a): Schematische Darstellung eines Stoner-Wohlfarth-Partikels mit den verwendeten Winkeln.

(b): Berechnete Hysteresen des Stoner-Wohlfarth-Modells in normierten Koordinaten im Winkelbereich $\theta = 0 - 90^\circ$

die Ummagnetisierung vollkommen **reversibel** und verläuft linear mit dem angelegten Feld, bis bei $h = 1$ Sättigung eintritt. Die Steigung bei $\theta = 90^\circ$ ist im Stoner-Wohlfarth-Modell somit direkt mit der Koerzitivfeldstärke bei $\theta = 0^\circ$ verknüpft. Außerhalb dieser beiden Extremfälle weisen die Hysteresen im Stoner-Wohlfarth-Modell eine komplexere Form auf. Um ihre Winkelabhängigkeit zu charakterisieren, bietet es sich daher an, als Kenngrößen deren Remanenzen und Koerzitivfeldstärken zu betrachten.

Remanenz

Die Remanenz beschreibt den Zustand, dass der Partikel nach Sättigung in Richtung des positiven Halbraums entlang seiner langen Achse magnetisiert ist, also $\phi = \theta$. Daraus folgt unmittelbar

$$m_r(\theta) = \cos(\theta). \quad (2.20)$$

Koerzitivfeldstärke

Innerhalb eines Hystereseastes rotiert die Partikelmagnetisierung reversibel, bis sie bei einer kritischen Feldstärke h_{sw} irreversibel auf den anderen Hystereseast springt. Bei $\theta > 45^\circ$ tritt dieser Sprung bei $\cos \phi < 0$ auf, sodass hier $h_{sw} < h_c$ gilt. Mit der Bedingung $\cos \phi = 0$ erhält man so

$$|h_c|(\theta > 45^\circ) = \frac{1}{2} \sin(2\theta). \quad (2.21)$$

Für $\theta \leq 45^\circ$ tritt der irreversible Sprung bei $\cos \phi > 0$ auf. Somit entspricht hier h_{sw} der Koerzitivfeldstärke h_c . Der Wert von h_{sw} ergibt sich aus der Bedingung, dass ein Sattelpunkt

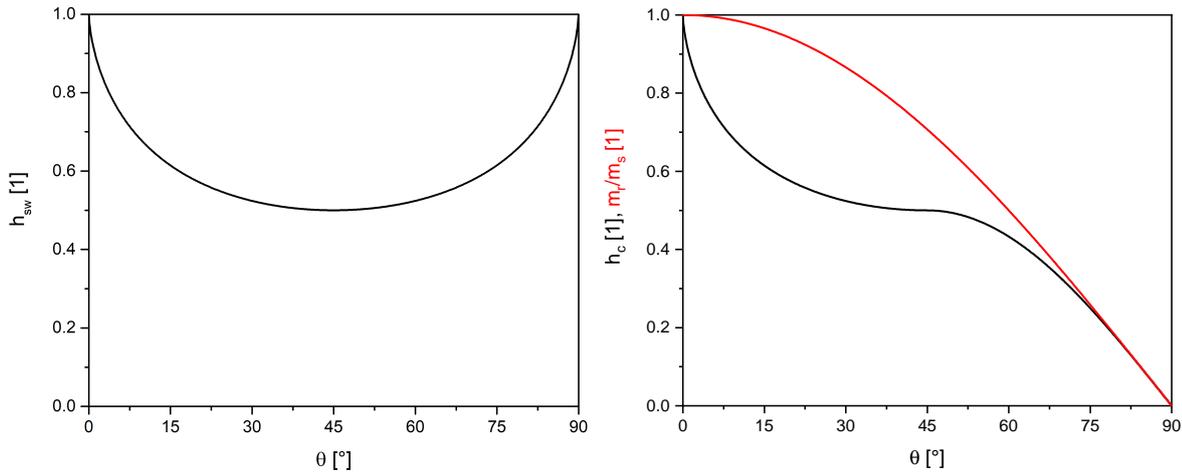


Abbildung 2.4: Kritische Umklappfeldstärke h_{sw} (links), Koerzitivfeldstärke h_c (schwarz rechts) und Remanenz m_r/m_s (rot rechts) in Abhängigkeit des Winkels zwischen langer Stabachse und Feld θ .

in der Energiedichte $\epsilon(\phi)$ entsteht ($\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \phi^2} = 0$). Nach kurzer Rechnung erhält man [52]

$$|h_{sw}|(\theta \leq 45^\circ) = \frac{\sqrt{1 - \tan^{2/3} \theta + \tan^{4/3} \theta}}{1 + \tan^{2/3} \theta}. \quad (2.22)$$

Abbildung 2.4 zeigt sowohl die kritische Umklappfeldstärke h_{sw} , als auch Remanenz m_r und Koerzitivfeldstärke h_c in Abhängigkeit des Winkels θ . Während Remanenz und Koerzitivfeldstärke mit zunehmendem θ stetig abnehmen, ist die Umklappfeldstärke achsensymmetrisch um ein Minimum bei $\theta = 45^\circ$. Das Magnetisierungsverhalten einzelner idealer Stoner-Wohlfarth-Partikel ist somit umfassend beschrieben. Weitet man die Betrachtung auf eine Vielzahl von Partikeln aus, muss jedoch in Abhängigkeit des Ausgangszustands eine zusätzliche Orientierungsverteilung berücksichtigt werden.

2.1.3.1 Orientierungsverteilung

Betrachtet man eine Vielzahl von einzelnen beliebig verteilten idealen Stoner-Wohlfarth-Partikeln ohne dipolare Wechselwirkung, ergibt sich deren Magnetisierungsverhalten direkt aus der entsprechend der jeweiligen Orientierungsverteilungsfunktion gewichteten Überlagerung ihrer einzelnen Hysteresen. Besonders charakteristisch ist dabei der Sonderfall einer rein isotropen Verteilung, der beispielsweise bei Fixierung der Eindomänenpartikel ohne äußeres Feld in einer starren Matrix auftritt.

Isotrope Verteilung

Im Fall einer isotropen Verteilung sind in Abwesenheit eines äußeren Feldes alle Orientierungen im dreidimensionalen Raum gleich wahrscheinlich. Entlang einer beliebigen Raumrichtung ergibt sich die Magnetisierungskurve eines solchen Systems aus der Überlagerung der Hysteresen mit einem Inklinationwinkel θ , die aus Symmetriegründen zusätzlich mit $\sin \theta$ gewichtet werden muss [37]:

$$\frac{m(h)}{m_s} = \cos \phi_{iso}(h) = \frac{\int_0^\pi \cos \phi(\theta, h) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \sin \theta d\theta}. \quad (2.23)$$

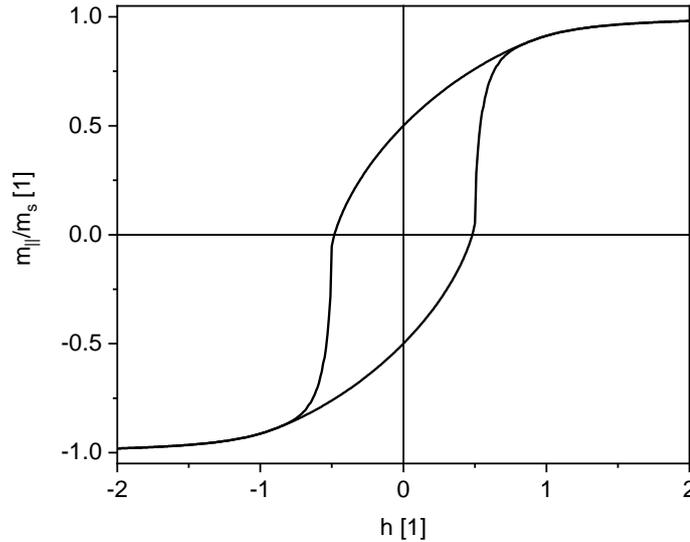


Abbildung 2.5: Berechnete Hysterese eines isotropen Ensembles idealer Stoner-Wohlfarth-Partikel in normierten Einheiten.

Abbildung 2.5 zeigt die so berechnete Hysterese mit der für das Stoner-Wohlfarth-Modell charakteristischen Remanenz von $\frac{m_r}{m_s} = 0.5$ und einer Koerzitivfeldstärke von $h_c = 0.482$.

Verteilung um eine definierte Ausrichtungsachse

Die Ausrichtung von uniaxial ferromagnetischen Nanopartikeln in einer Gelmatrix erfolgt, indem während der Gelbildung ein Magnetfeld angelegt wird. Da jedoch das ausrichtende Drehmoment bei Parallelstellung mit dem Feld schließlich verschwindet, entsteht bei endlichen Temperaturen durch thermische Anregung stets eine statistische Winkelverteilung um die Ausrichtungsachse herum. Der mittlere Cosinus des Verteilungswinkels um diese Achse lässt sich unter Verwendung der Langevin-Funktion abschätzen [53]:

$$\langle \cos \theta \rangle = \coth \left(\frac{\mu_0 H m}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_0 H m}, \quad (2.24)$$

wobei m das magnetische Moment eines einzelnen Partikels bezeichnet. Wird die Partikelposition durch Gelbildung eingefroren, während ein Ausrichtungsfeld H_{ausr} angelegt ist, ergibt sich für typische Ni-Nanostabproben ($m \approx 5 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$, $H_{ausr} = 5000 \text{ Oe}$, $T = 293 \text{ K}$) eine mittlere Abweichung von $\Delta \theta \approx 1^\circ$. Wegen dieser kleinen Abweichung werden auch die Form und Kenngrößen der Hysteresen nur geringfügig beeinflusst.

Die bisherigen Betrachtungen beschränkten sich auf ideale Stoner-Wohlfarth-Partikel. Nickel-Nanostäbe weichen jedoch schon von ihrer Form her von diesem Ideal ab, sodass gewisse Abweichungen zu erwarten sind. Von Philipp Bender wurden bereits umfangreiche experimentelle Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von Nickel-Nanostäben durchgeführt. Die Resultate werden im Folgenden vorgestellt und mit dem Stoner-Wohlfarth-Modell verglichen.

2.1.4 Vergleich mit experimentellen Resultaten

Abbildung 2.6 (a) zeigt die von Bender gemessene Magnetisierungskurve isotrop verteilter Nickel-Nanostäben in einer mechanisch starren Gelatine-Hydrogel-Matrix aus Veröffentlichung

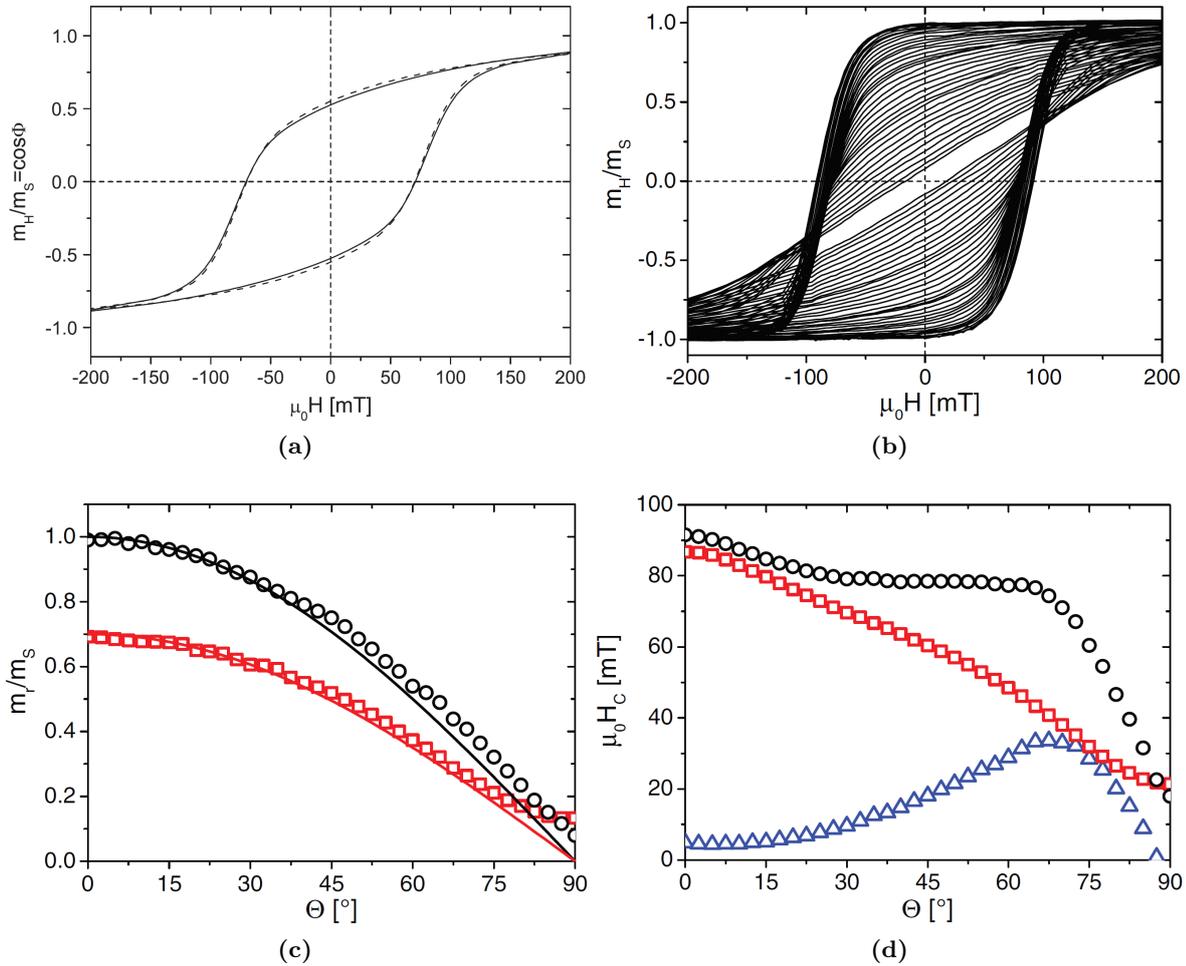


Abbildung 2.6: (a): Magnetisierungskurve eines isotropen Ni-Nanostab-Gels (durchgezogene Linie) verglichen mit der gewichteten Überlagerung der Magnetisierungsmessungen eines uniaxialen Ni-Nanostab-Gels (gestrichelt). (b): Winkelabhängige Magnetisierungskurven eines uniaxialen Ni-Nanostab-Gels. (c), (d): Aus (b) bestimmte winkelabhängige Remanenz $m_r(\theta)$ (c) bzw. Koerzitivfeldstärke $H_c(\theta)$ (d) in schwarz, sowie für Nickelnanostäbe in einem Aluminiumoxidtemplat in rot. Abbildungen unverändert aus (a) [54], (b)-(d) [36].

[54]. Qualitativ stimmt der Kurvenverlauf mit der in Abbildung 2.5 dargestellten Hysterese eines isotropen Ensembles von Stoner-Wohlfarth-Partikeln überein. Die charakteristische Remanenz von $m_r/m_s = 0.5$ wird in guter Näherung erreicht. Zusätzlich ist gestrichelt eine mit $\sin \theta$ gewichtete Überlagerung der winkelabhängigen Hysterese eines uniaxial ausgerichteten Gels derselben Nanostabprobe eingezeichnet. Die gute Übereinstimmung spricht dafür, dass es sich bei den Partikeln um Eindomänenteilchen handelt, deren magnetische Signatur auch bei Ausrichtung nicht signifikant von dipolaren Wechselwirkungen beeinflusst wird. Bei Magnetisierungsmessungen werden also die intrinsischen Eigenschaften der Stäbe gemessen.

Abbildung 2.6 (b) zeigt die winkelabhängigen Hysteresencharakteristika eines uniaxial ausgerichteten Gels aus Veröffentlichung [36]. Der gemessene Kurvenverlauf entspricht qualitativ dem Stoner-Wohlfarth-Modell, Abbildung 2.3 (b). Bei $\theta = 0^\circ$ beobachtet man eine kastenförmige Hysterese mit hoher Remanenz und maximaler Koerzitivfeldstärke, bei $\theta = 90^\circ$ hingegen eine schmale Kurve mit niedriger Remanenz und Koerzitivfeldstärke. Allerdings sind die gemessenen Hysteresen im Vergleich zum Stoner-Wohlfarth-Modell deutlich abgerundet und geschert. Weitere Unterschiede lassen sich bei genauerer Analyse der charakteristischen Größen der Hysteresen erkennen.

Abbildungen 2.6 (c) und (d) illustrieren die Winkelabhängigkeit der aus den Hysteresemessungen (Teilabbildung (b)) bestimmten Remanenzen (c), beziehungsweise Koerzitivfeldstärken (d) in schwarz. Auf die mit roten Symbole gekennzeichneten Werte für Nickelnanostäbe in einem Aluminiumoxidtemplat und mit blauen Symbolen gekennzeichnete Differenz zu den Resultaten der Gelprobe wird an dieser Stelle nicht eingegangen. Obwohl die Winkelabhängigkeit der Remanenz in guter Näherung mit dem im Stoner-Wohlfarth-Modell erwarteten $\cos(\theta)$ -Verlauf übereinstimmt (Linie), zeigt die Koerzitivfeldstärke im gesamten Winkelbereich einen bereits qualitativ abweichenden Verlauf, vergleiche mit Abbildung 2.4 (b). Der Verlauf der Koerzitivfeldstärke nahe $\theta = 0^\circ$ ist deutlich flacher als im Stoner-Wohlfarth-Modell vorausgesagt. Weiterhin sind die Absolutwerte der Koerzitivfeldstärke über den gesamten Winkelbereich reduziert. Während für einen ideal homogen magnetisierten Ellipsoiden mit einem der Stabprobe entsprechenden Aspektverhältnis $n = l/d = 9.1$ nach Gleichung 2.14 eine Anisotropiekonstante von $K_{sw} \approx 70 \text{ kJ/m}^3$ und damit bei $\theta = 0^\circ$ eine Koerzitivfeldstärke von $H_{c,sw} = 2850 \text{ Oe}$ erwartet wird, resultiert aus den Messdaten lediglich ein Wert von $H_c = 912 \text{ Oe}$. Somit ergeben sich zwei signifikante Unterschiede zum Stoner-Wohlfarth-Modell - die Hysteresescherung und -abrundung, sowie die Abweichung der Koerzitivfeldstärke. Im Folgenden wird auf die potentiellen Ursachen für diese Differenzen eingegangen.

2.1.5 Ursachen für Differenzen zwischen Modell und Experiment

Im Stoner-Wohlfarth-Modell wird nur ein einziger Partikel, beziehungsweise ein ideal monodisperses Ensemble betrachtet und angenommen, dass die Magnetisierung in allen Partikeln bei jeder Feldstärke parallel ist. Die Scherung und Abrundung der experimentell bestimmten Daten impliziert hingegen, dass einige Partikel bei geringeren Feldstärken ummagnetisieren als andere. Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass eine Verteilung der Anisotropiekonstanten vorliegt.

2.1.5.1 Anisotropiekonstantenverteilung

Die verwendeten Nickel-Nanostäbe weisen synthesebedingt eine nicht vernachlässigbare Längen- und Durchmesserverteilung auf. Auch verfügen die Partikel oftmals über eine unregelmäßige Oberfläche, was einen großen Einfluss auf die Magnetisierungseigenschaften haben kann. Daher liegt es nahe, eine Verteilung der Anisotropiekonstanten K_F der Partikel anzunehmen.

Dieser Ansatz ermöglicht es gleichzeitig, Anisotropiebeiträge aus nicht explizit bekannten Ursachen, wie beispielsweise lokalen Defekten, in die Verteilung aufzunehmen und zu modellieren. Mit unterschiedlichen K_F geht einher, dass sich die Koerzitivfeldstärken entsprechend der jeweiligen Anisotropiekonstanten unterscheiden. Überlagert man also die Hysteresekurven entsprechend der angenommenen Verteilung, entsteht statt der bei Verwendung einer einzelnen Anisotropiekonstante auftretenden diskreten Sprünge der Magnetisierung von einem zum anderen Hysteresest ein kontinuierlicher Übergang der mittleren Magnetisierung. Mit der Verteilungsfunktion $P(K_F)$ gilt für die Komponente des magnetischen Moments parallel zum Feld:

$$\frac{m_{\parallel}(h, \theta)}{m_s} = \frac{\int_0^{\infty} \cos \phi(h, \theta, K_F) P(K_F) dK_F}{\int_0^{\infty} P(K_F) dK_F}. \quad (2.25)$$

Abbildung 2.7 (a) zeigt die so berechnete Parallelkomponente der Magnetisierung im Winkelbereich von $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$. Im Bereich irreversibler Ummagnetisierung unterscheiden sich die nach Gleichung 2.25 ermittelten Kurven deutlich vom Stoner-Wohlfarth-Modell mit einer einzigen mittleren Anisotropiekonstante, Abbildung 2.3. Die Verteilung der Anisotropiekonstanten führt zu einer Scherung und Abrundung der Hysterese und bewirkt im mittleren Winkelbereich eine leichte Änderung der Koerzitivfeldstärke. Die Remanenz hingegen ist unbeeinflusst. Beschränkt man die Betrachtung hingegen lediglich auf den Bereich reversibler Ummagnetisierung, sind die Unterschiede schwächer ausgeprägt, wie in Abbildung 2.7 (b) illustriert. Um eine bessere Übersicht zu gewährleisten, sind hier die Kurven für $\theta = 80^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ in ein Inset ausgelagert. Symbole kennzeichnen hier den Kurvenverlauf unter Annahme einer Anisotropiekonstantenverteilung und Linien den Verlauf für eine einzelne effektive Konstante K_{eff} . Trotz der großen Verteilungsbreite zeigt sich lediglich nahe $\theta = 90^\circ$ eine starke Abweichung vom Modellverhalten, also dem dort erwarteten linearen Verlauf der Magnetisierung. Bei niedrigeren Winkeln kann man am Verlauf von $m_{\parallel}(H)$ hingegen kaum einen Einfluss der Anisotropiekonstantenverteilung erkennen, sodass das erwartete Magnetisierungsverhalten des Ensembles hier mit einer einzelnen effektiven Anisotropiekonstanten K_{eff} genähert werden kann.

Eine Anisotropiekonstantenverteilung scheint somit einen sinnvollen Erklärungsansatz für den qualitativen Verlauf der experimentell bestimmten Hysteresen zu liefern. Sie erklärt allerdings nicht den reduzierten Betrag und die Winkelabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke. Die Anisotropiekonstantenverteilung, die das Magnetisierungsverhalten im reversiblen Bereich beschreibt, lässt bei den untersuchten Nanostäben also im Gegensatz zum Stoner-Wohlfarth-Modell nicht unmittelbar auf das irreversible Ummagnetisierungsverhalten schließen. Demnach müssen hier weitere Prozesse eine Rolle spielen. Eine erste mögliche Erklärung könnten dipolare Wechselwirkungen der einzelnen Nanopartikel untereinander sein.

2.1.5.2 Dipolare Wechselwirkungen

Zwei benachbarte Nanostäbe wirken aufeinander durch ihre jeweils erzeugten Felder Kräfte und Drehmomente aus. Für die zugehörige Dipol-Dipol-Energie mit einem jeweiligen magnetischen Moment $m_{1,2}$ und einem Abstand s gilt

$$E_{DD} = \frac{\mu_0 m_1 \cdot m_2}{4\pi s^3}. \quad (2.26)$$

Demnach ist eine um 180° versetzte Orientierung energetisch am günstigsten, während eine Parallelorientierung beider Stäbe unvorteilhaft ist. Somit wird eine Entmagnetisierung auf Ensembleebene begünstigt, während eine Magnetisierung in parallele Richtung behindert wird.

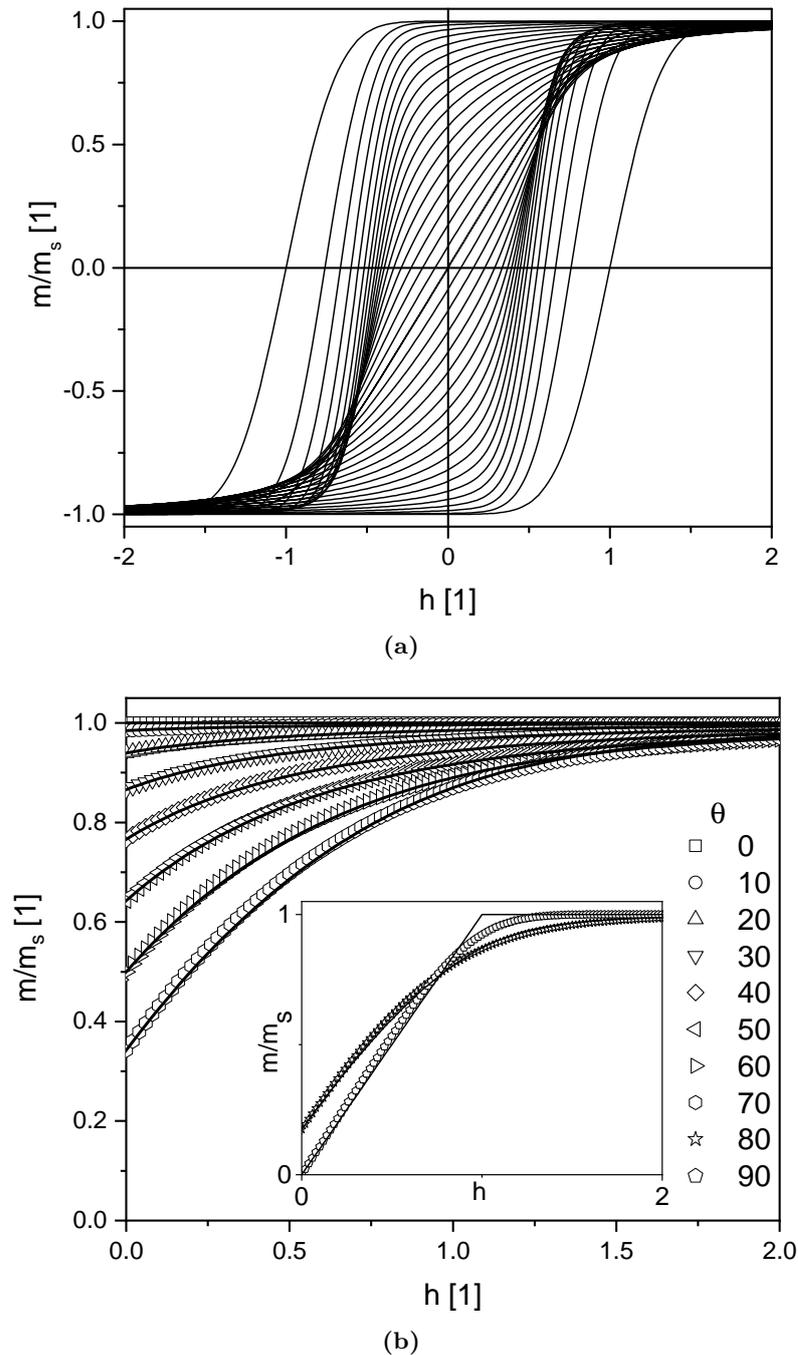


Abbildung 2.7: (a): Winkelabhängige Hysterese von Stoner-Wohlfarth-Partikeln mit einer Normalverteilung der Anisotropiekonstanten für $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ in 5° -Schritten. Die reduzierte Koordinate h ist entsprechend des Mittelwerts der Anisotropiekonstante normiert. Als Standardabweichung wurde $\frac{1}{4}K$ gewählt.

(b): Reversibler Ast der Magnetisierungsänderung für Stoner-Wohlfarth-Partikel mit einer Normalverteilung der Anisotropiekonstanten analog zu Abbildung (a) (Symbole) verglichen mit dem Stoner-Wohlfarth-Modell für den Mittelwert der Anisotropiekonstante K_F (Linie).

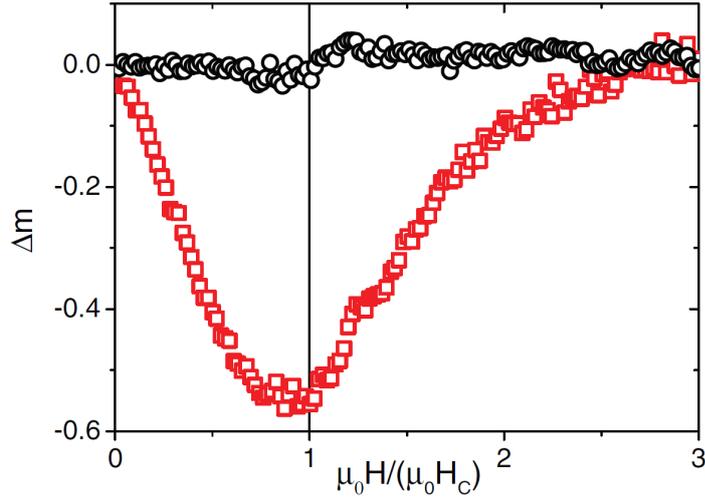


Abbildung 2.8: Modifizierter Henkel-Plot für Nanostäbe in einer mechanisch starren Gelatinematrix (schwarz) und einer Aluminiumoxid-Templat-Matrix. Aus [36].

Ob dipolare Wechselwirkungen einen signifikanten Einflussfaktor darstellen, hängt maßgeblich vom Abstand s ab. Eine Möglichkeit die Signifikanz dipolarer Wechselwirkungen zu analysieren bieten Henkel-Plots, bei denen die feldabhängige Magnetisierungsremanenz $m_m(H)$ eines Ensembles magnetischer Partikel mit der Entmagnetisierungsremanenz $m_d(H)$ verglichen werden [55]. Die Magnetisierungsremanenz entspricht dabei der Remanenz nach Anlegen einer Zielfeldstärke aus einem entmagnetisierten Zustand. Um die Entmagnetisierungsremanenz zu bestimmen, wird hingegen die Probe zunächst in eine Richtung gesättigt, eine Zielfeldstärke angelegt und dann die Remanenz gemessen. Im wechselwirkungsfreien Stoner-Wohlfarth-Modell gilt für diese Größen der Zusammenhang

$$\frac{m_D(H)}{m_{r,max}} = 1 - 2 \frac{m_m(H)}{m_{r,max}}, \quad (2.27)$$

mit der Sättigungsremanenz $m_{r,max}$. Eine mögliche Darstellung der Abweichung vom idealen Verhalten bietet der modifizierte Henkel-Plot. Hier wird die Differenz zwischen der gemessenen Entmagnetisierungsremanenz und der nach Gleichung 2.27 aus der ebenfalls gemessenen Magnetisierungsremanenz berechneten Entmagnetisierungsremanenz gegen die Feldstärke aufgetragen:

$$\Delta m(H) = \frac{m_D(H)}{m_{r,max}} - \left(1 - 2 \frac{m_m(H)}{m_{r,max}}\right). \quad (2.28)$$

Liegen tatsächlich wechselwirkungsfreie Stoner-Wohlfarth-Partikeln vor, so gilt über den ganzen Feldbereich $\Delta m = 0$. Herrschen jedoch interpartikuläre Wechselwirkungen vor oder verfügt ein Teilchen über mehrerer Domänen, ergibt sich ein feldabhängiger Kurvenverlauf. Positive Werte von Δm deuten dabei auf Effekte hin, die die Magnetisierung begünstigen, also insbesondere Kettenstrukturen oder Mehrdomänenstrukturen. Negative Werte deuten hingegen auf eine Begünstigung der Entmagnetisierung, wie beispielsweise durch dipolare Wechselwirkungen, hin [56]. Von Philipp Bender wurden Henkel-Plots verwendet, um die magnetisch wechselwirkungsfreie Dispersion der Nanostäbe in Gelen zu überprüfen. Abbildung 2.8 zeigt exemplarisch den modifizierten Henkelplot einer in einem Gelatinegel dispergierten Nickel-Nanostab-Probe und einer in einem Aluminiumoxid-Templat befindlichen Probe aus Veröffentlichung [36]. Die im Templat befindliche Probe weist einen ausgeprägten negativen Peak

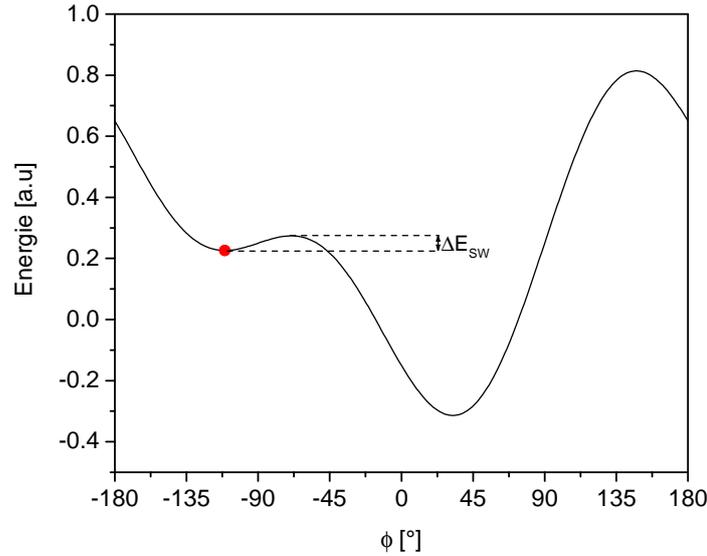


Abbildung 2.9: Energieverlauf in Abhängigkeit des Winkels ϕ für $\theta = 45^\circ$ und $h = 0.4$. Der rote Punkt kennzeichnet die Orientierung der Magnetisierung entsprechend dem unteren Hystereseast einer Magnetisierungsmessung. E_{SW} kennzeichnet die Barrierenhöhe.

im Henkelplot auf und wird auf Grund des durch die Porenstruktur vorgegebenen geringen Partikelabstands stark von dipolaren Wechselwirkungen beeinflusst. Im Gel hingegen zeigen sich nur geringfügige Abweichungen vom Idealverlauf, sodass dipolare Wechselwirkungen weitestgehend vernachlässigbar sind. Folglich konnten dipolare Wechselwirkungen als Ursache für die stark reduzierte Koerzitivfeldstärke und die abweichende Abhängigkeit von θ ausgeschlossen werden. Ein weiterer Aspekt der beim Stoner-Wohlfarth-Modell jedoch ebenfalls nicht berücksichtigt wird, ist eine endliche Temperatur $T \neq 0\text{ K}$ und die damit verbundene thermische Anregung.

2.1.5.3 Thermische Anregung

Die über das Stoner-Wohlfarth-Modell berechneten Hystereseäste entsprechen zwei lokalen Energieminima. Innerhalb eines einzelnen Minimums resultiert eine Erhöhung der Temperatur lediglich in leichten statistischen Fluktuation der Orientierung des magnetischen Moments um die 0 K-Orientierung. Das reversible Magnetisierungsverhalten ist somit weitestgehend temperaturunabhängig.

Bei irreversibler Ummagnetisierung hingegen erfolgt ein Wechsel von einem zum anderen Minimum. Im Regelfall besteht zwischen beiden Minima eine Energiebarriere in Form eines lokalen Maximums. Ein Beispiel für diese Energiebarriere zeigt Abbildung 2.9 für den Fall $\theta = 45^\circ$, $h = 0.4$. Die Magnetisierung befindet sich im lokalen Minimum bei $\phi \approx -110^\circ = 250^\circ$, entsprechend dem unteren Hystereseast. Die Energiebarriere ΔE_{SW} verhindert einen Sprung ins andere Minimum, also den oberen Hystereseast. Bei 0 K wäre erst dann ein Wechsel möglich, wenn ΔE_{SW} ab einem kritischen Feldwert verschwindet. Bei höheren Temperaturen ermöglicht thermische Energie einen Sprung über die Energiebarriere. Für eine parallele Anordnung von Feld und Stabachse ($\theta = 0^\circ$) kann ΔE_{SW} im Stoner-Wohlfarth-Modell analytisch dargestellt werden,

$$\Delta E_{SW} = \frac{(2K_F V - V M_S \mu_0 H)^2}{4K_F V}. \quad (2.29)$$

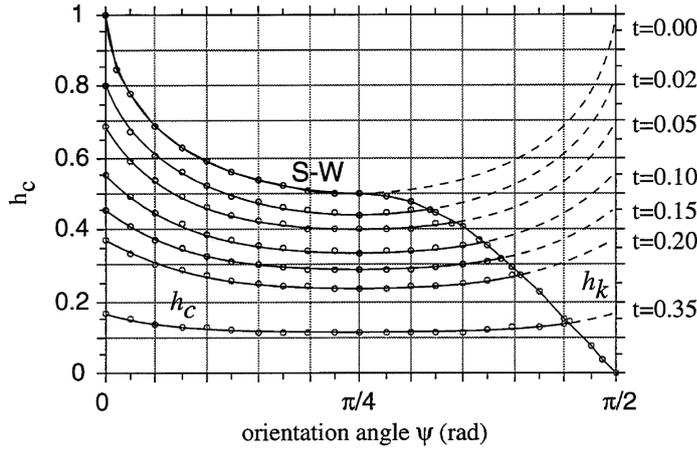


Abbildung 2.10: Reduzierte Koerzitivfeldstärke h_c beziehungsweise Umklappfeldstärke h_{sw} als Funktion des Inklinationswinkels bei verschiedenen reduzierten Temperaturen $t = 25k_B T/2K_F V$, [57].

Für die Néelsche Relaxationszeit, die einem Überspringen der Energiebarriere mittels thermischer Energie entspricht, gilt dann nach [57]

$$\tau = \left(f_0 \exp \left(\frac{-\Delta E_{SW}}{k_B T} \right) \right)^{-1}, \quad (2.30)$$

wobei f_0 eine Konstante in der Größenordnung 10^{-9} s^{-1} ist. Gibt man eine Beobachtungszeit vor, wie dies beispielsweise bei Magnetisierungsmessungen der Fall ist, kann man Gleichung 2.30 umformen, um abzuschätzen, welche Energiebarriere in diesem Zeitraum im Mittel übersprungen werden kann. Mit einer charakteristischen Zeit von $\tau = 100 \text{ s}$ ergibt sich ein Wert

$$\Delta E_T \approx 25k_B T, \quad (2.31)$$

um den die Energiebarriere des Stoner-Wohlfarth-Modells durch Temperatureinfluss effektiv abgesenkt ist. Setzt man nun beide Energieterme gleich, folgt

$$E_{SW} = E_T, \quad (2.32)$$

$$\frac{(2K_F V - V M_S \mu_0 H)^2}{4K_F V} = 25k_B T, \quad (2.33)$$

und daraus für die temperaturabhängige Koerzitivfeldstärke [57]

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - 5 \left(\frac{k_B T}{K_F V} \right)^{1/2} \right), \quad (2.34)$$

wobei $H_c(0)$ die Koerzitivfeldstärke bei 0 K ist. Für ein typisches Stabensemble ($L = 200 \text{ nm}$, $D = 20 \text{ nm}$, $K_F = 60 \text{ kJ/m}^3$, $T = 293 \text{ K}$) ergibt sich somit eine Reduktion der Koerzitivfeldstärke um etwa 16%. Bei anderen Partikelorientierungen relativ zum Feld ist eine analytische Berechnung nicht möglich, sodass numerische Verfahren herangezogen werden müssen. Solche Rechnungen wurden beispielsweise von García-Otero [57] durchgeführt. Abbildung 2.10 zeigt die dort erhaltenen Ergebnisse¹ für verschiedene reduzierte Temperaturen $t = 25k_B T/2K_F V$,

¹In dieser Abbildung wird eine abweichende Winkelindizierung verwendet. Es gilt $\theta = (\pi - \Psi) \cdot 180/\pi$.

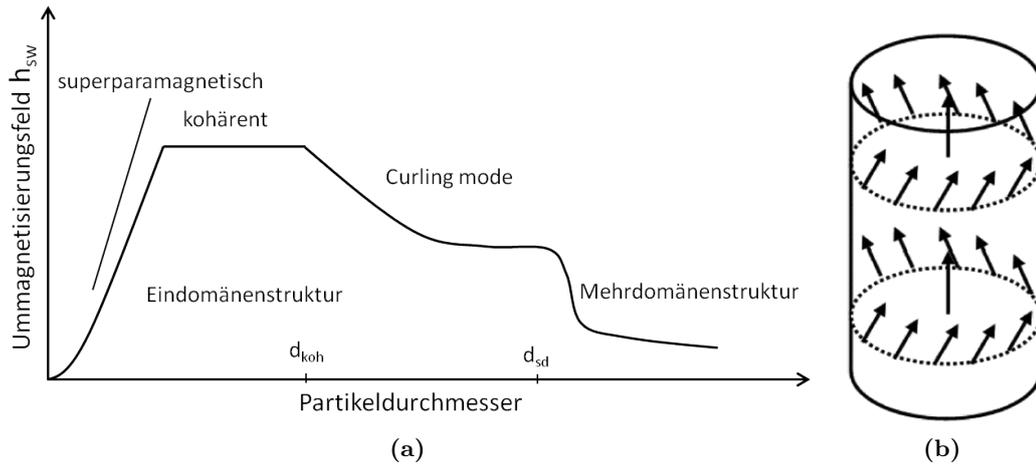


Abbildung 2.11: (a): Qualitative Abhängigkeit der Ummagnetisierungsprozesse und deren kritischen Ummagnetisierungsfeldstärken h_{sw} von der Partikelgröße bei Ellipsoiden $\theta = 0^\circ$. d_{koh} und d_{sd} markieren respektive die kritischen Durchmesser für kohärente Ummagnetisierung und Eindomänenverhalten. Nach [58] und [47].

(b): Schematische Darstellung des Curling-Modus [59].

wobei V das Partikelvolumen darstellt. Mit den oben verwendeten typischen Ensembleparametern ergibt sich als reduzierte Temperatur ein Wert von $t = 0.013$. Abgesehen vom niedrigeren Absolutwert unterscheidet sich die qualitative Winkelabhängigkeit von Umklapp- und Koerzitivfeldstärke demnach nur durch einen leicht flacheren Verlauf von dem bei 0 K. Thermische Anregung alleine kann somit nicht die einzige Erklärung darstellen. Möglicherweise sind somit alternative Ummagnetisierungsprozesse zum Stoner-Wohlfarth-Modell zu berücksichtigen.

2.1.5.4 Inkohärente Ummagnetisierung

Im Stoner-Wohlfarth-Modell verlaufen sämtliche Magnetisierungsänderungen vollkommen kohärent, sodass die atomaren Momente eines Partikels stets parallel zueinander ausgerichtet sind. Obwohl es sich bei den untersuchten Nickel-Nanostäben wie bereits gezeigt um Eindomänenpartikel handelt, heißt dies nicht zwangsweise, dass dieser Zustand auch unter Feldeinwirkung erhalten bleibt. Abhängig von der Partikelgröße und dem Inklinationwinkel θ können insbesondere bei hohen Inklinationswinkeln $\theta \approx 180^\circ$ alternative inkohärente Ummagnetisierungsprozesse energetisch günstiger sein. Abbildung 2.11 zeigt qualitativ den Verlauf der Ummagnetisierungsfeldstärken verschiedener möglicher Ummagnetisierungsmodi in Abhängigkeit der Partikelgröße eines ferromagnetischen ellipsoidalen Teilchens.

Als alternativer, weiterhin delocalisierter Ummagnetisierungsprozess liegt demnach der sogenannte Curling-Modus nahe², bei dem die Magnetisierung unter Feldeinwirkung zur Ummagnetisierung vom homogenen Eindomänenzustand in eine Vortexstruktur übergeht, siehe Abbildung 2.11 (b). Die Vortizes sind dabei so orientiert, dass die Magnetisierung parallel zur Oberfläche verläuft und so die Entmagnetisierungsenergie minimiert wird. Gleichzeitig steigt

²Ein weiterer alternativer Ummagnetisierungsprozess ist der sogenannte Buckling-Modus, der bei zylinderförmigen Partikeln auftritt und bei dem die Partikelmagnetisierung unter Feldeinwirkung in eine Struktur übergeht, die über die Partikellänge in alternierender Orientierung von der Hauptachse abweicht. Oberhalb des kritischen Radius für den Curling-Modus ist der Buckling-Modus jedoch energetisch ungünstiger, während sich unterhalb die entsprechenden Ummagnetisierungsfeldstärken lediglich in einem kleinen Übergangsbereich leicht vom kohärenten Fall unterscheiden [58]. Eine explizite Behandlung wird daher an dieser Stelle ausgespart.

im Vergleich zur kohärenten Rotation die Austauschenergie signifikant an. Welcher Ummagnetisierungsprozess energetisch günstiger ist und somit bei einer niedrigeren kritischen Feldstärke stattfindet, hängt neben der Partikelgröße auch von der Geometrie der Partikel ab.

Nach Skomski [50] kann der kritische Durchmesser d_{koh} eines Ellipsoids berechnet werden, oberhalb dessen bei einem Inklinationswinkel von $\theta = 180^\circ$ der Curling-Modus energetisch der kohärenten Ummagnetisierung vorgezogen wird. Es gilt $d_{koh} = 2ql_{ex}$, mit einem Geometriefaktor q und der magnetischen Austauschlänge l_{ex} . Der Geometriefaktor ist dabei vom Entmagnetisierungsfaktor $N_{||}$ abhängig und variiert zwischen $q_{Kugel} = 5.099$ für eine Kugel und $q_{wire} = 3.655$ für einen unendlich langen Zylinder [60]. Für letzteren Fall ergibt sich bei Nickel mit der Austauschlänge $l_{ex, Ni} = 3.37$ nm [50] ein kritischer Durchmesser von $d_{koh} = 24.6$ nm. Für die verwendeten Nanostäbe mit einem mittleren Durchmesser von etwa 20 nm wäre also eine kohärente Rotation energetisch vorteilhafter. Wegen des geringen Unterschieds des Grenzdurchmessers zur realen Partikelgröße und zudem lokaler Inhomogenitäten in der idealen Zylinderstruktur ist der Curling-Modus bei der Magnetisierungsumkehr dennoch nicht kategorisch auszuschließen. Bei Magnetisierungsmessungen würde sich dieser Modus durch eine im Vergleich zur kohärenten Rotation erniedrigte Umklapp- und somit auch Koerzitivfeldstärke äußern. Von Aharoni [61] konnte analytisch ein Ausdruck berechnet werden, der die Durchmesser- und Winkelabhängigkeit dieser Größen beschreibt. Nach zusätzlicher Normierung [49] ergibt sich folgender Ausdruck:

$$h_{sw}(\theta) = \frac{\frac{k}{S^2}(1 - \frac{k}{S^2})}{\sqrt{\frac{k^2}{S^4} \sin^2 \theta + (1 - \frac{k}{S^2})^2 \cos^2 \theta}}, \quad (2.35)$$

mit einem Geometrieparameter $k \approx 1.08$ und einem reduzierten Partikeldurchmesser $S = d/(1.03d_{koh})$. Dies gilt allerdings nur bis zu einem kritischen Inklinationswinkel θ_{koh} , oberhalb dessen wieder die kohärente Ummagnetisierung nach Gleichung 2.22 energetisch günstiger wird. Für diesen Winkel gilt wiederum nach Aharoni

$$\theta_{koh} = \sin^{-1} \left(\frac{(1 - \frac{k}{S^2})^{3/2}}{(1 - 3\frac{k}{S^2} + 3\frac{k^2}{S^4})^{1/2}} \right). \quad (2.36)$$

Zusammengefasst ergibt sich somit eine stückweise definierte Funktion für die zu erwartende Umklappfeldstärke:

$$h_{sw}(\theta) = \begin{cases} \frac{\frac{k}{S^2}(1 - \frac{k}{S^2})}{\sqrt{\frac{k^2}{S^4} \sin^2 \theta + (1 - \frac{k}{S^2})^2 \cos^2 \theta}} & \theta \leq \theta_{koh} \\ \frac{\sqrt{1 - \tan^{2/3} \theta + \tan^{4/3} \theta}}{1 + \tan^{2/3} \theta} & \theta > \theta_{koh}. \end{cases} \quad (2.37)$$

Abbildung 2.12 zeigt die so berechneten h_{sw} für verschiedene reduzierte Durchmesser $1.1 \leq S \leq 2.0$. Für steigende S sinkt zunehmend die Umklappfeldstärke h_{sw} bei $\theta = 0^\circ$. Gleichzeitig verschiebt sich der kritische Winkel θ_{koh} , ab dem wieder kohärente Ummagnetisierung bevorzugt wird, zu höheren Winkeln. Folglich ist auch die Winkelabhängigkeit von h_{sw} stark von S abhängig. Für $1.04 \leq S \leq 1.47$ ist wie auch bei rein kohärenter Ummagnetisierung ein Minimum in $h_{sw}(\theta)$ bei $\theta = 45^\circ$ zu beobachten, dessen Differenz zu $h_{sw}(\theta = 0^\circ)$ mit zunehmendem S abnimmt. Oberhalb $S = 1.47$ ergibt sich schließlich eine monoton steigende Abhängigkeit von θ , sodass h_{sw} bei $\theta = 0^\circ$ minimal wird.

Bei einem reduzierten Durchmesser von $S = 1.38$ stimmt der winkelabhängige Verlauf der Koerzitivfeldstärken qualitativ gut mit den Messdaten von Bender überein, vergleiche Abbildung 2.6 (d), sodass es naheliegt anzunehmen, dass die Ummagnetisierung der Nanostäbe nach

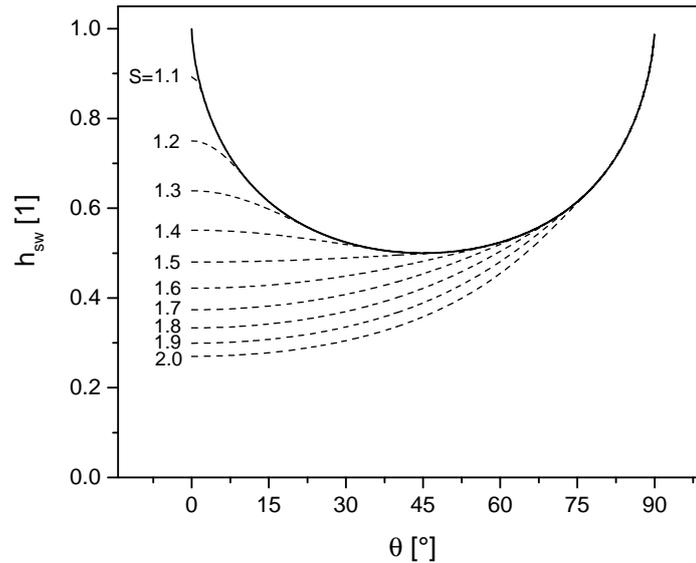


Abbildung 2.12: Nach Gleichung 2.37 berechnete normierte Umklappfeldstärke h_{sw} im Curling-Modus in Abhängigkeit des Inklinationwinkels θ für verschiedene reduzierte Durchmesser S (gestrichelt) im Vergleich zu rein kohärenter Rotation (durchgezogen).

diesem Modus verläuft. Widersprüchlich ist allerdings, dass $S = 1.38$ einem Partikeldurchmesser von $d \approx 35$ nm entspräche und somit 15 nm größer als die tatsächliche Partikelgröße wäre. Zudem geht der Curling-Modus wie auch die kohärente Ummagnetisierung von einer delokalisierten Nukleation aus. Das heißt, dass im ganzen Partikel gleichzeitig der jeweilige Ummagnetisierungsmodus eingenommen wird. In realen Nanopartikeln können jedoch bereits kleine strukturelle Inhomogenitäten ausreichen, um eine lokalisierte Ummagnetisierung zu bewirken.

2.1.5.5 Lokalisierte Ummagnetisierung

Neben der ohnehin nicht ellipsoidalen Partikelform der Nanostäbe weisen diese sowohl eine kristalline Substruktur als auch lokale Oberflächendefekte auf. Beide Abweichungen vom ideal homogenen Ellipsoid des Stoner-Wohlfarth-Modells können lokal deutlich erhöhte Entmagnetisierungsfelder bewirken, die eine lokale Magnetisierungssumkehr nahe des Defekts begünstigen [47]. Hat sich ein kleines Teilvolumen ΔV bei einer im Vergleich zum homogenen Gesamtkörper verringerten Feldstärke ummagnetisiert, kann dieser Bereich durch Wandern einer Domänenwand wachsen und schließlich zu einer Ummagnetisierung des Gesamtvolumens führen. Skomski [62] konnte analytisch nachweisen, dass im Falle zylinderförmiger Partikel bereits beliebig kleine Inhomogenitäten eine Lokalisierung des Ummagnetisierungsprozesses bewirken. Um abschätzen zu können, in welchem Maße die Koerzitiv- beziehungsweise Umklappfeldstärke von der Lokalisierung reduziert werden, können Modellrechnungen durchgeführt werden. Mikromagnetische Simulationen deuten darauf hin, dass eine Lokalisierung der Ummagnetisierung am Zylinderende am Wahrscheinlichsten ist [63]. Eine Möglichkeit diese Situation zu modellieren, bietet das Modell nach Braun [64]. Hier wird die Orientierung der Magnetisierung ϕ in Abhängigkeit der Position in einem beliebig langen Stab berechnet, der einem der Magnetisierung entgegengerichteten Feld ausgesetzt ist. In einem unendlich langen Stab entsteht dabei ein räumlich abgetrennter Bereich, dessen Magnetisierung in Feldrichtung gedreht hat und vom übrigen nicht ummagnetisierten Volumen durch zwei transversale Domänenwände abgetrennt ist. Geht man von einer Lokalisierung am Stabende aus, muss hingegen lediglich

eine Wand gebildet werden. Für $\theta = 180^\circ$ ist eine analytische Berechnung der Höhe der Energiebarriere für diesen Fall möglich und es gilt für einen Stab mit den Konstanten A und K_F sowie dem Radius r unter Einfluss eines äußeren Felds h :

$$\Delta E_{braun} = 4\sqrt{AK_F}\pi r^2 \left(\sqrt{1-h} - h \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1-h}}{\sqrt{h}} \right) \right). \quad (2.38)$$

Bei 0 K ergibt sich daraus kein direkter Einfluss auf die Koerzitivfeldstärke eines Partikels, da die Energiebarriere weiterhin erst bei $h = 1$ verschwindet. Berücksichtigt man zusätzlich thermische Anregung, ergibt sich jedoch eine Reduktion, die ebenso wie ΔE_{braun} mit der Querschnittsfläche skaliert. Nahe $h = 1$ lässt sich Gleichung 2.38 nähern:

$$\Delta E_{braun} \approx \frac{8}{3}\sqrt{AK_F}\pi r^2(1-h)^{3/2} \quad (2.39)$$

Mit analogen Betrachtungen wie in Kapitel 2.1.5.3 ergibt sich dann

$$h_{c,Braun}(\theta = 0^\circ) = \left(1 - \left(\frac{k_B T}{\frac{8}{3}\sqrt{AK_F}\pi r^2} \ln(f_0\tau) \right)^{2/3} \right). \quad (2.40)$$

Setzt man typische Werte für Nickelnanostäbe ein ($r = 10$ nm, $K_F = 60$ kJ/m³, $\tau = 10$ s, $T = 293$ K), so ergibt sich im Vergleich zur kohärenten delokalisierten Ummagnetisierung eine Reduktion der Koerzitivfeldstärke um etwa 34%.

Für andere Winkel als $\theta = 180^\circ$ ist keine so einfache Betrachtung möglich. Von Ivanov [65] wurden jedoch mikromagnetische Simulationen zu den Ummagnetisierungsmodi von Zylindern verschiedener ferromagnetischer Materialien durchgeführt. Abhängig von Material und Durchmesser ergab sich, dass die Stäbe bei hohen Inklinationswinkeln nahe $\theta = 180^\circ$ entweder durch Bildung von transversalen Domänenwänden oder Vortexdomänenwänden ummagnetisieren, wobei letztere einem lokalisierten Curlingmodus entsprechen und bei größeren Durchmessern als der erste Fall auftreten. Nahe $\theta = 90^\circ$ wurde hingegen für sämtliche Materialien eine quasi-kohärente Magnetisierungsänderung beobachtet. Für Nickel ergab sich, dass Nanostäbe unterhalb eines kritischer Durchmessers von 30 nm in Abhängigkeit von θ entweder durch Bildung transversaler Domänenwände oder kohärent ummagnetisieren. Der Verlauf der simulierten Koerzitivfeldstärken stimmte qualitativ gut mit den Messdaten von Bender überein. Da die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Nickel-Nanostäbe signifikante lokale Inhomogenitäten aufweisen, stellt lokalisierte Ummagnetisierung unter Bildung transversaler Domänenwände mit zusätzlicher thermischer Anregung somit vermutlich den wahrscheinlichsten Ummagnetisierungsmodus dar und erklärt den winkelabhängigen Verlauf sowie den reduzierten Betrag der Koerzitivfeldstärke.

Die grundlegenden Ursachen für die Abweichungen zwischen den experimentellen Magnetisierungskurven der Nickel-Nanostäbe und dem Stoner-Wohlfarth-Modells sind somit beschrieben. Die magnetischen Eigenschaften von Nickel-Nanostäben sind also weitestgehend charakterisiert. Um jedoch magnetische Aktoren modellieren zu können, muss auch das auf die Partikel wirkende magnetische Drehmoment $T(\theta, H)$ unter einer beliebigen Kombination von Inklinationswinkel und äußerem Feld bekannt sein. Im Folgenden wird daher näher auf die Modellierung von $T(\theta, H)$ eingegangen.

2.1.6 Magnetisches Drehmoment auf Stoner-Wohlfarth-Partikel

Das magnetische Drehmoment, das in einem Magnetfeld H auf Stoner-Wohlfarth-Partikel wirkt, ergibt sich unmittelbar aus der Ableitung der Zeeman-Energie nach ϕ , beziehungsweise

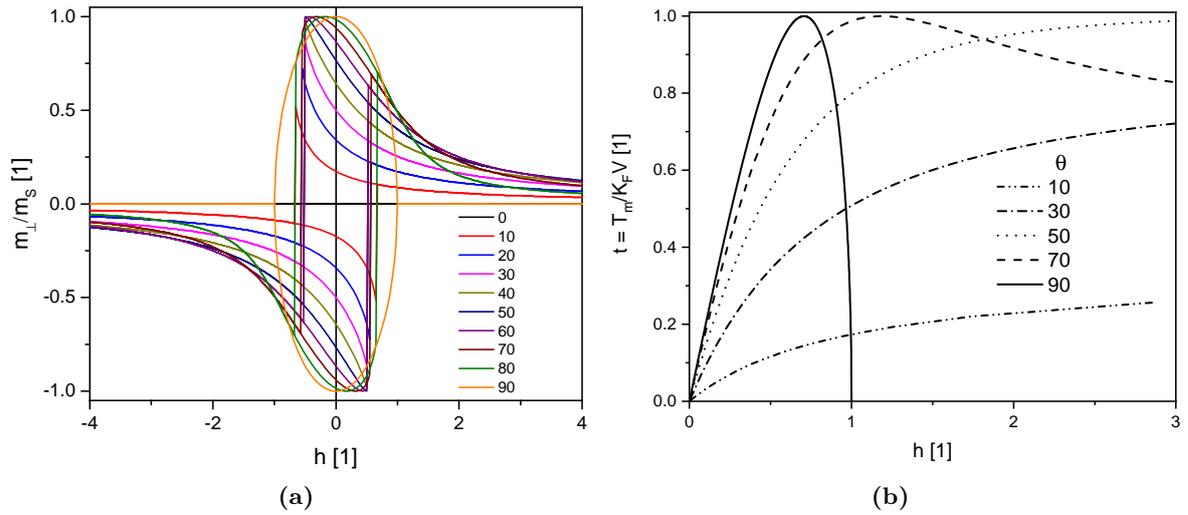


Abbildung 2.13: (a): Senkrechtkomponente der Magnetisierung von Stoner-Wohlfarth-Partikeln im Winkelbereich $\theta = 0 - 90^\circ$
 (b); Normalisierte Drehmomente auf fixierte Stoner-Wohlfarth-Partikel unter Annahme reversibler Ummagnetisierung.

äquivalent als das Drehmoment auf einen magnetischen Dipol

$$T_m = \frac{\partial E_z}{\partial \phi} = |\mu_0 \vec{H} \times \vec{m}| = \mu_0 H M_S V \sin \phi. \quad (2.41)$$

Wiederum ist es sinnvoll, für eine vereinfachte Betrachtung auf normierte Koordinaten zu wechseln. Mit der bereits definierten normierten Feldstärke h und dem normierten Drehmoment $t = T_m/(K_F V)$ folgt $t = 2h \sin(\phi(h, \theta))$. Das Drehmoment ist also proportional zu der zum äußeren Feld senkrechten Komponente des magnetischen Moments $m_{\perp} = \sin \phi$. Da im Stoner-Wohlfarth-Modell das Magnetisierungsverhalten parallel zum Feld m_{\parallel} bekannt und die Gesamtmagnetisierung $|m| = \sqrt{m_{\parallel}^2 + m_{\perp}^2}$ konstant ist, kann auch die Senkrechtkomponente ermittelt werden, wie in Abbildung 2.13 gezeigt. Daraus folgt unmittelbar das feldabhängige auf die Partikel wirkende Drehmoment.

Reversibler Bereich $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$

Mit Hinblick auf den Einsatz in Aktoren wird im Folgenden zunächst die Einschränkung gemacht, dass sich Stabachse und Nullfeld-Magnetisierung im Winkelbereich $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ befinden, sodass ausschließlich reversible Ummagnetisierung auftritt. Abbildung 2.13 (b) zeigt exemplarisch den Verlauf des Drehmoments für diesen Fall.

Das Drehmoment erreicht für alle Winkel $90^\circ > \theta > 45^\circ$ einen Maximalwert $t = 1$, jedoch bei unterschiedlichen Feldwerten. Für $\theta < 45^\circ$ steigt das Drehmoment monoton an und strebt gegen einen Wert $t < 1$. Der winkelabhängige Verlauf des maximalen Drehmoments kann aus dem Formanisotropie-Drehmoment T_a bestimmt werden, das sich durch Ableitung der Formanisotropieenergie ergibt:

$$T_a = \frac{\partial E_a}{\partial \alpha} = 2K_F V \sin \alpha \cos \alpha \quad (2.42)$$

$$t_a = 2 \sin \alpha \cos \alpha. \quad (2.43)$$

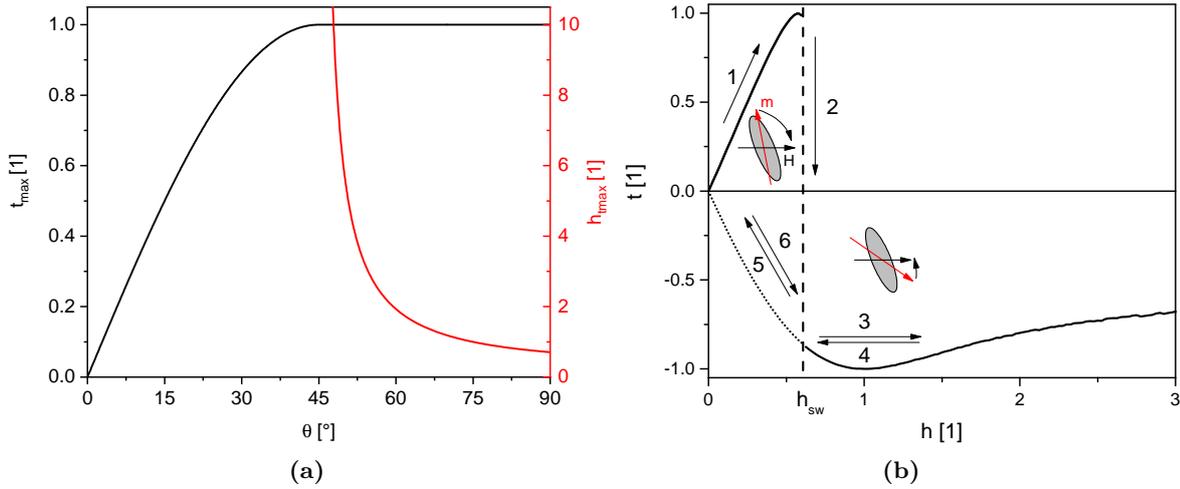


Abbildung 2.14: (a): Normiertes maximales Drehmoment t_{max} (schwarz) und normierte Feldstärke h_{tmax} bei der dieses erreicht wird (rot) in Abhängigkeit des Inklinationwinkels θ .
 (b): Normiertes Drehmoment t in Abhängigkeit der Feldstärke h auf ein Stoner-Wohlfarth-Partikel mit einer Orientierung von $\theta = 105^\circ$.

Dieses Drehmoment ist maximal, wenn die Magnetisierung um 45° aus der Stabachse herausgedreht hat. Da t_a und t im Gleichgewicht sind, kann die Feldstärke h_{tmax} berechnet werden, bei der dieses Maximum auftritt:

$$t_a(\alpha = 45^\circ) = t(h_{tmax}) \quad (2.44)$$

$$2 \sin(45^\circ) \cos(45^\circ) = 2h_{tmax} \sin(\phi) \quad (2.45)$$

$$h_{tmax} = \frac{0.5}{\sin(\theta - 45^\circ)} \quad (2.46)$$

Für $\theta < 45^\circ$ kann dieser Winkel auch bei beliebig hohen Feldstärken nicht erreicht werden, da die Magnetisierung bereits bei $\alpha_{max} = \theta$ in Feldrichtung orientiert ist. Hier gilt also für das asymptotische maximale Drehmoment

$$t_{max}(\theta < 45^\circ) = 2 \sin \theta \cos \theta. \quad (2.47)$$

Abbildung 2.14 (a) fasst die Ergebnisse dieser Rechnung zusammen.

Irreversibler Bereich $\theta > 90^\circ$

Beträgt der Winkel zwischen Feld und Stabachse über $\theta = 90^\circ$, kommt es ab einer kritischen Feldstärke zu irreversibler Ummagnetisierung. Abbildung 2.14 (b) veranschaulicht die Auswirkung auf das Drehmoment exemplarisch für ein ideales Stoner-Wohlfarth-Teilchen bei $\theta = 105^\circ$. Bei Erhöhung des Felds aus der Ruhelage steigt das wirkende Drehmoment zunächst steil an (1), bis es bei Erreichen der Umklappfeldstärke h_{sw} zu irreversibler Ummagnetisierung kommt. Dies führt zu einer sprunghaften Änderung des Vorzeichens des Drehmoments und somit in einer Umkehrung des Drehsinns (2). Das Drehmoment verläuft bei einer weiteren Erhöhung der Feldstärke nun reversibel auf einem neuen Hystereseast (3). Bei Erniedrigung des Felds (4) bleibt die Ummagnetisierung erhalten, auch nachdem wieder $h < h_{sw}$ erreicht ist (5). Die Orientierung im Nullfeld ist nun $\theta = -75^\circ = 285^\circ$. Bei erneutem Anlegen eines Felds verläuft das Drehmoment über den gesamten Feldbereich entlang des neuen Hystereseastes(6).

Das auf ideale Stoner-Wohlfarth-Partikel wirkende Drehmoment ist somit vollständig beschrieben. Ein direkter Vergleich mit Messergebnissen ist allerdings nicht ohne Weiteres möglich. Das Drehmoment wirkt bei den bislang gezeigten Magnetisierungsmessungen zwar auf die Partikel, kann jedoch nur mit Modellannahmen ausgewertet werden. Da lediglich die zum Feld parallele Magnetisierungskomponente m_{\parallel} gemessen wurde, kann nicht überprüft werden, ob die Annahme eines konstanten magnetischen Moments $|m| = \sqrt{m_{\parallel}^2 + m_{\perp}^2}$ tatsächlich zulässig ist. Auch der Betrag des Drehmoments kann nicht unmittelbar quantifiziert werden. Verwendet man statt einer mechanisch steifen hingegen eine weichelastische Matrix, äußert sich das Drehmoment in einer zusätzlichen Rotation der Stäbe relativ zur Matrix.

2.1.7 Rotation in weichelastischen Matrizen

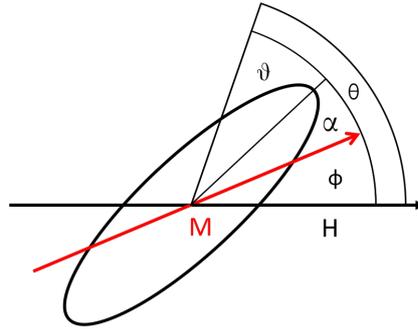


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der verwendeten Winkel eines Stoner-Wohlfarth-Partikels in einer weichelastischen Matrix.

Ist eine Partikelrotation möglich, kann die elastische Deformationsenergie $E_e = \frac{1}{2}GK_V\vartheta^2$ bei Rotation um einen Winkel ϑ unter Annahme einer linear elastischen Matrix und volumenerhaltender Verformung ($\nu = 0.5$) mit dem elastischen Schermodul der Matrix G und dem effektiven hydrodynamischen Volumen K_V in die mikromagnetische Gesamtenergie aufgenommen werden. Das hydrodynamische Volumen K_V ist dabei mit dem Partikelvolumen verknüpft, beinhaltet jedoch auch den Einfluss der Partikelgeometrie. Eine analytische Berechnung dieser Größe ist lediglich für Sonderfälle möglich, sodass in vorigen Arbeiten im Regelfall auf die Ergebnisse numerischer Simulationen, wie zum Beispiel für Zylinder von Tirado [66] oder Zylinder mit halbkugelförmigen Kappen von Aragon [67] zurückgegriffen wurde. Alternativ kann K_V jedoch auch experimentell über eine Referenzmessung bestimmt werden [44] (Details dazu finden sich in Kapiteln 2.2.4 und 4.3.4). Entsprechend dem magnetischen Drehmoment T_m und dem Anisotropiedrehmoment T_a lässt sich auch ein rückstellendes elastisches Drehmoment $T_e = \partial E_e / \partial \vartheta = K_V G \vartheta$ bestimmen. Bei minimaler Gesamtenergie müssen alle drei Drehmomente im Gleichgewicht sein:

$$\begin{aligned} T_m &= T_a = T_e \\ \mu_0 H M_s V \sin \phi &= 2K_F V \sin \alpha \cos \alpha = K_v G \vartheta. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Zusätzlich gilt nach der Definition der einzelnen Winkel, Abbildung 2.15, die Randbedingung $\theta = \vartheta + \alpha + \phi$. Das Drehmomentengleichgewicht wurden von Philipp Bender verwendet, um Magnetisierungsmessungen in weichelastischen Ni-Nanostab/Gelatine-Kompositen hinsichtlich des Schermoduls G auszuwerten. Abbildung 2.16 zeigt einen Vergleich der Hysteresenscharen zweier identischer Ni-Nanostabproben in verschiedenen Gelmatrizen aus Veröffentlichung [54]. Probe (a) zeigt ein mechanisch steifes Komposit mit einer 10 wt. %-Gelatinematrix, Probe

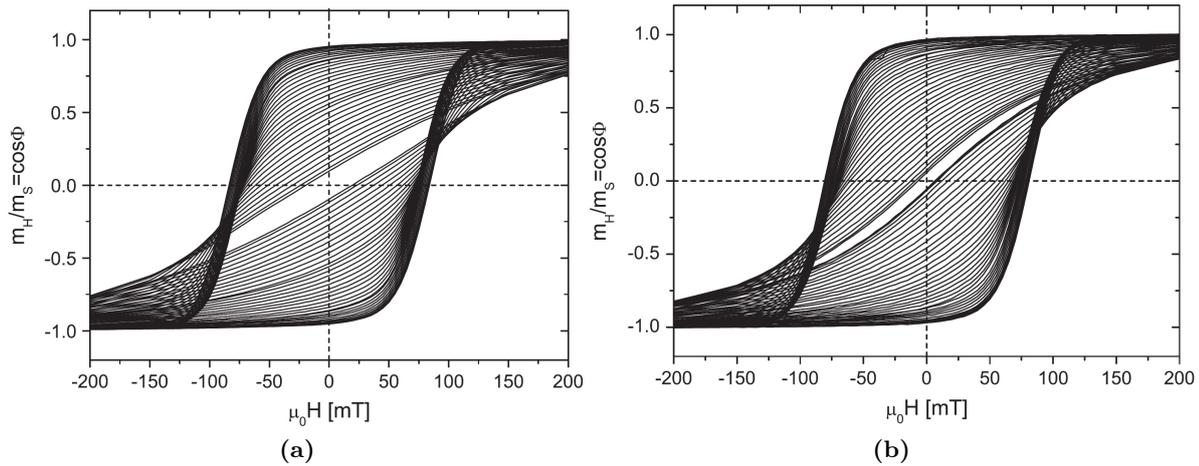


Abbildung 2.16: (a): Hysteresenschar von Ni-Nanostäben in mechanisch fester Matrix (10 wt.% Gelatine), (b): Hysteresenschar der gleichen Probe in mechanisch weicher Matrix 2.5 wt.% Gelatine. In beiden Fällen wurde θ in 5° -Schritten variiert. Aus [54].

(b) ein weichelastisches Komposit mit einer 2.5 wt.%-Gelatinematrix. Im weichen Komposit ist zu beobachten, dass sowohl die Suszeptibilität erhöht, als auch die Winkelabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke verändert sind.

Bei Magnetisierungsmessungen ist von den vier verschiedenen Winkeln in Abbildung 2.15 lediglich θ durch die Positionierung im Magnetometer vorgegeben und feldunabhängig. $\phi(H)$ kann aus der gemessenen Magnetisierung gemäß $m_{||}/m_s = \cos \phi$ ermittelt werden, wobei jedoch weiterhin ein konstantes Gesamtmoment $|m|$ vorausgesetzt wird. Die beiden restlichen Winkel können dann bei bekannter Formanisotropiekonstante K_F und bekanntem Partikelvolumen V durch Lösung der impliziten Gleichung 2.48 extrahiert werden. Es gelang auf diese Weise die erhöhte Suszeptibilität, beziehungsweise reduzierte Koerzitivfeldstärke zu modellieren. Ebenfalls konnte der logarithmische Anstieg des Schermoduls G der Gelatinematrix mit zunehmender Aushärteszeit qualitativ korrekt ausgewertet werden, jedoch waren die ermittelten Absolutwerte deutlich größer als makrorheologische Referenzwerte. Damit liegt die Vermutung nahe, dass der Betrag des magnetischen Drehmoments überschätzt wurde.

Als alternativer Ansatz kann der feldabhängige Drehwinkel der Stäbe $\vartheta(H)$ direkt gemessen werden, ohne Annahmen über die magnetischen Eigenschaften der Partikel treffen zu müssen. Das noch unbestimmte $\alpha(H)$ muss allerdings weiterhin aus dem Drehmomentgleichgewicht bestimmt werden. Im Stoner-Wohlfarth-Modell muss dazu die implizite Gleichung

$$\sin \alpha \cos \alpha = \frac{M_s}{2K_F} \mu_0 H \sin(\theta - (\vartheta + \alpha)). \quad (2.49)$$

für jedes Wertepaar $H, \vartheta(H)$ gelöst werden. Somit kann das modellierte feldabhängige magnetische Drehmoments $T_m = \mu_0 H M_s V \sin(\theta - (\vartheta + \alpha))$ mit dem zum experimentell bestimmten Rotationswinkel $\vartheta(H)$ direkt proportionalen rückstellenden elastischen Drehmoment $T_e(H)$ verglichen werden:

$$T_e(H) = K_V G \vartheta(H) = T_m(H). \quad (2.50)$$

Trägt man den Rotationswinkel als Funktion des Drehmoments auf ($\vartheta(T_m)$), kann durch Analyse der Linearität und Steigung überprüft werden, ob das Stoner-Wohlfarth-Modell ein qualitativ und quantitativ geeignetes Modell zur Beschreibung des auf die Stäbe wirkenden magnetischen Drehmoments darstellt.

Die Messung des Rotationswinkels $\vartheta(H)$ erfolgt in dieser Arbeit optisch. Bei hinreichend großen Partikeln ist dieser Schritt weitestgehend trivial. So untersuchte beispielsweise Tokarev [68] die Rotation von einzelnen als mikrorheologische Sonden verwendeten Nickel-Stäben mit einem Durchmesser von 200 nm mit konventioneller Lichtmikroskopie. Da die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Nanostäbe jedoch eine Größenordnung kleiner sind, ist ihre Rotation mit einem Lichtmikroskop nicht mehr auflösbar. Im Folgenden wird ausgeführt, wie dennoch eine optische Untersuchung möglich ist.

2.2 Optische Eigenschaften

Die in dieser Arbeit verwendeten Ni-Nanostäbe zeichnen aus, dass sie neben ihrer magnetischen auch eine optische Anisotropie aufweisen. Grund dafür ist die unterschiedliche elektrische Polarisierbarkeit entlang der langen beziehungsweise kurzen Halbachsen. Eine Konsequenz und die physikalische Grundlage für die verwendeten optischen Messmethoden ist die bei gegebener Partikelorientierung von der Polarisationsrichtung abhängige Extinktion linear polarisierten Lichts. Im Folgenden wird daher auf Basis des Standardwerks von Bohren und Huffman [40] die Absorption und Streuung von Licht an Partikeln in einem homogenen Medium näher erläutert.

2.2.1 Extinktion entlang der Hauptachsen

Licht kann als elektromagnetische Welle mit den zueinander senkrecht orientierten elektrischen \vec{E} - und magnetischen \vec{H} -Feld-Vektoren dargestellt werden. Das Kreuzprodukt beider Komponenten ist der in Ausbreitungsrichtung des Lichts verlaufende Poynting-Vektor $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$, der der Energieflussdichte des Lichts entspricht. Im Regelfall sind Messgeräte nicht in der Lage dessen hochfrequente Oszillation aufzuzeichnen und messen nur einen zeitlichen Mittelwert, dessen Betrag als Intensität $I = |\langle \vec{S} \rangle|$ definiert wird. Trifft Licht mit Anfangsintensität I_0 auf absorbierende Partikel in einem lichtdurchlässigen Medium, wie beispielsweise auf eine kolloidale Suspension von Ni-Nanostäben in Wasser, so wird die transmittierte Intensität I mit zunehmender durchstrahlter optischer Weglänge h exponentiell abgeschwächt. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz gilt für optisch hinreichend dünne Materialien

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\gamma h \quad (2.51)$$

$$I = I_0 \cdot \exp(-\gamma h), \quad (2.52)$$

mit dem Extinktionskoeffizienten γ . Dieser wiederum ist proportional zur Anzahl N pro Einheitsvolumen und dem mittleren Extinktionsquerschnitt $\langle C_{ext} \rangle$ der absorbierenden Partikel, $\gamma = N \langle C_{ext} \rangle$. Der Extinktionsquerschnitt kann in einen Absorptionsquerschnitt C_{abs} und einem Streuquerschnitt C_{sca} zerlegt werden, $C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}$. Die Bestimmung dieser Komponenten stellt das Grundproblem der Lichtstreuung dar. Für Einzelpartikel werden diese Querschnitte bestimmt, indem die Maxwell-Gleichungen mit geeigneten Randbedingungen für die richtungsabhängige Streuung an Einzelpartikeln gelöst werden. Dies ist geschlossen jedoch lediglich für Kugeln im Rahmen der Mie-Theorie möglich. Für alle anderen Geometrien müssen entweder Näherungen gemacht werden, oder mit Hilfe numerischer Verfahren Lösungen ermittelt werden.

In vorangegangenen Arbeiten [35, 69] wurden die optischen Eigenschaften von Ni-Nanostäben mit Hilfe der Rayleigh-Näherung für Ellipsoide beschrieben. Diese geht davon aus, dass die Wellenlänge des einfallenden Lichts die Partikelgröße deutlich übersteigt, sodass die Feldstärke

über den Gesamtpartikel konstant ist. Unter dieser Näherung gilt für die Polarisierbarkeit α_i für eine Polarisationsrichtung parallel zu den jeweiligen Hauptachsen

$$\alpha_i = V \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_i(\epsilon - \epsilon_m)} \quad (2.53)$$

, wobei ϵ die Permittivität des Partikels, ϵ_m die Permittivität der umgebenden Matrix, und L_i die Depolarisationsfaktoren entlang der jeweiligen Achsen sind. Die Depolarisationsfaktoren sind analog zu den Entmagnetisierungskomponenten N_{\parallel} und $N_{\perp} = \frac{1}{2}(1 - N_{\parallel})$ entlang der langen beziehungsweise kurzen Achsen, siehe Gleichung 2.15 und vom Zahlenwert identisch. Für die Absorptions- und Streuquerschnitte gilt in der Rayleigh-Näherung weiterhin

$$C_{absi} = k \operatorname{Im}(\alpha_i), \quad (2.54)$$

$$C_{scai} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha_i|^2. \quad (2.55)$$

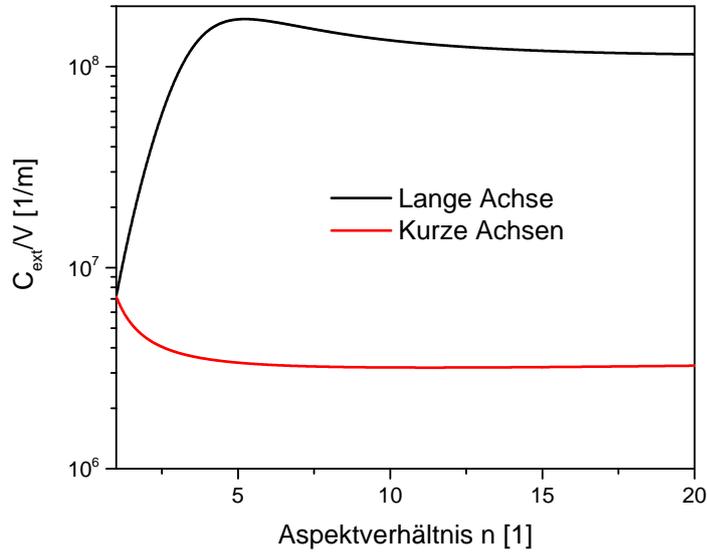


Abbildung 2.17: Auf Volumen normierte Extinktionsquerschnitte für Polarisationsrichtungen entlang der Hauptachsen von Ellipsoiden in Rayleigh-Näherung in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses $n = L/D$. Als Parameter für die Berechnung wurden $d = 20$ nm, $\epsilon = -12.96 + 16.37i$ [70] und $\epsilon_m = 1.75$ [71] gewählt.

Setzt man die entsprechenden Polarisierbarkeiten der Hauptachsen ein, zeigt sich, dass der Extinktionsquerschnitt entlang der langen Achse im Vergleich zu Polarisation in Richtung der kurzen Achsen deutlich größer ist, Abbildung 2.17, und somit entsprechend Gleichung 2.52 deutlich mehr Licht absorbiert wird. Da die Länge von Nickel-Nanostäben mit $L > 200$ nm in der Größenordnung der Wellenlänge $\lambda = 633$ nm liegt, ist die Gültigkeit der Rayleigh-Näherung jedoch fragwürdig. Krämer konnte in seiner Dissertation [72] mit Hilfe von FEM-Simulationen zeigen, dass durch diese Näherung die optische Anisotropie zwar korrekt wiedergegeben wird, die absoluten Extinktionsquerschnitte aber insbesondere bei hohen Aspektverhältnissen überschätzt werden. Auf Grundlage dieser FEM-Berechnungen wurde eine Datenbank simulierter Extinktionsquerschnitte $C_{ext}(L, D)$ in Abhängigkeit der Stababmessungen erstellt, die eine korrekte Beschreibung der optischen Eigenschaften ermöglicht. Aus den bekannten Extinktionsquerschnitten entlang der Hauptachsen kann auch der Extinktionsquerschnitt für eine beliebige Partikelorientierung relativ zur Polarisationsrichtung des einfallenden

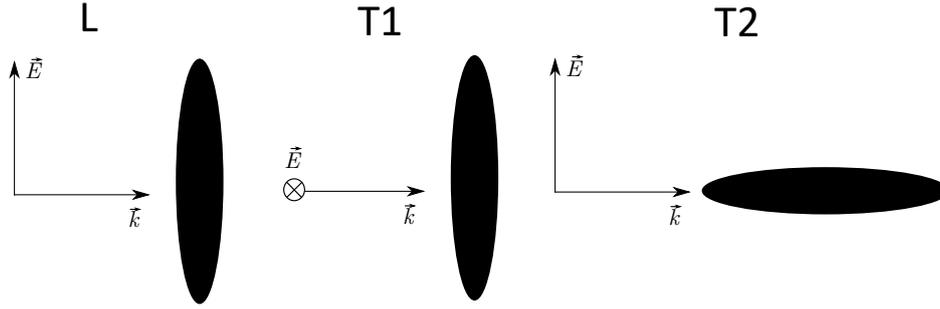


Abbildung 2.18: Veranschaulichung der Orientierung des Partikels relativ zur Polarisationsrichtung von Licht mit dem elektrischen Feldvektor \vec{E} und dem Wellenvektor \vec{k} . Bei T1 ist \vec{E} in die Zeichenebene gerichtet.

Lichts berechnet werden. Mit den relativen Polarkoordinaten der langen Partikelachse θ und ϕ gilt [40]

$$C_{ext} = \cos^2(\theta)C_{ext,L} + \sin^2(\theta)\sin^2(\phi)C_{ext,T1} + \sin^2(\theta)\cos^2(\phi)C_{ext,T2}, \quad (2.56)$$

wobei $C_{ext,L}$, $C_{ext,T1}$ und $C_{ext,T2}$ die jeweiligen Extinktionsquerschnitte entlang der Hauptachsen darstellen, siehe Abbildung 2.18. Die Kenntnis des Extinktionsquerschnitts eines Einzelpartikels reicht jedoch zur Beschreibung der optischen Eigenschaften von Ni-Nanostab-Kolloiden nicht aus. Für die verwendeten Messverfahren muss stattdessen der mittlere Extinktionsquerschnitt $\langle C_{ext} \rangle$ eines Ensembles mit einer Orientierungsverteilung betrachtet werden. Abhängig vom Messverfahren sind verschiedene Verteilungen relevant.

2.2.2 Feldabhängige optische Transmission eines Nanostab-Kolloids in einem quasistatischen Feld

Eine Suspension von Nickel-Nanostäben in Wasser unterliegt bei Abwesenheit eines äußeren Feldes lediglich thermischer Anregung. Demnach sind die Partikel statistisch verteilt und jede Orientierung ist gleich wahrscheinlich. Den mittleren Extinktionsquerschnitt $\langle C_{ext} \rangle_x$ für diesen Sonderfall erhält man durch Mittlung über die durch die Polarkoordinaten aufgespannte Einheitskugeloberfläche:

$$\langle C_{ext} \rangle_x = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi C_{ext} \sin\theta d\theta d\phi \quad (2.57)$$

$$\langle C_{ext} \rangle_x = \frac{1}{3}(C_{ext,L} + C_{ext,T1} + C_{ext,T2}). \quad (2.58)$$

Alle Hauptorientierungen tragen also gleichmäßig zur Extinktion bei. Wirkt ein Magnetfeld \vec{H} auf die Suspension, bewirkt die Zeeman-Energie $E_z = \mu_0 H M_S V \cos(\beta)$ mit der Sättigungsmagnetisierung M_S , dem Partikelvolumen V und dem Winkel zwischen Magnetisierung und Feldrichtung β eine Ausrichtung der Partikel in Feldrichtung. Gleichzeitig wirkt die thermische Energie $E_T = k_B T$ mit der Temperatur T und der Boltzmann-Konstante k_B dieser Ausrichtung entgegen. Das Verhältnis beider Energien ohne Winkelkomponente wird als $\zeta = (\mu_0 H M_s V)/(k_B T)$ definiert. Durch die Wechselwirkung beider Energien richten sich die Stäbe rotationssymmetrisch um die Feldachse herum aus. Diese Orientierungsverteilung kann analog zur Momentverteilung superparamagnetischer Partikelensembles beschrieben werden. Nach [35] gilt die Verteilungsfunktion

$$n(\beta)d\beta = \frac{1}{2} \exp(\zeta \cos\beta) \sin\beta d\beta. \quad (2.59)$$

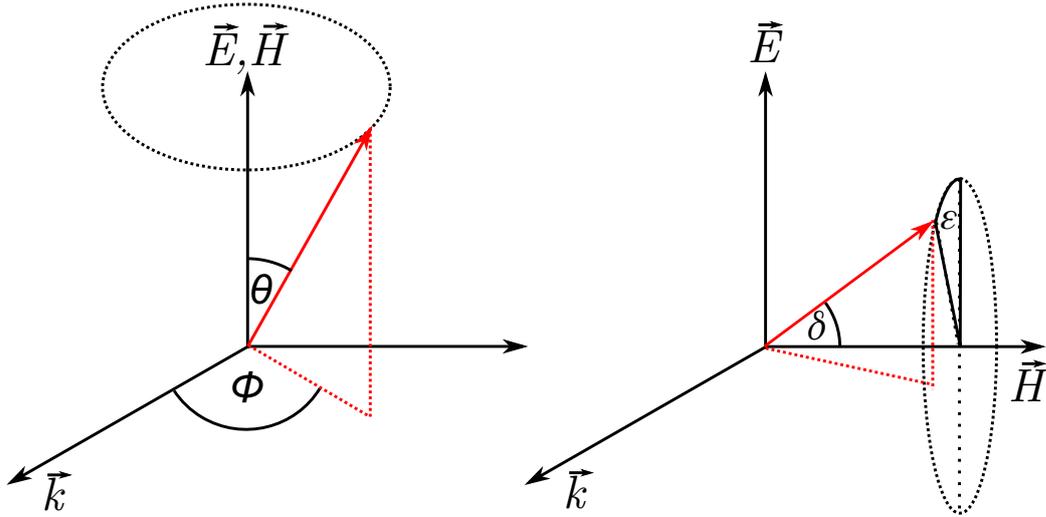


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung der Partikelorientierung (rot) unter Einwirkung eines externen Magnetfeldes \vec{H} relativ zu Ausbreitungsrichtung \vec{k} und Polarisationsrichtung \vec{E} und Definition der verwendeten Winkel. Im linken Bild gilt $\vec{H} \parallel \vec{E}$, im rechten $\vec{H} \perp \vec{E}$.

Der Zusammenhang zwischen β und den Polarwinkeln θ, ϕ ist von der Polarisationsrichtung \vec{E} relativ zur Feldrichtung \vec{H} abhängig. Insbesondere sind im Hinblick auf die verwendeten Messverfahren die Fälle $\vec{E} \parallel \vec{H}$ und $\vec{E} \perp \vec{H}$ von Interesse, die auch in Abbildung 2.19 illustriert sind.

$\vec{E} \parallel \vec{H}$

Wird ein Magnetfeld parallel zur Polarisationsrichtung angelegt, entspricht der Winkel zwischen Feld und Stabachse β dem Polarwinkel θ . Somit folgt aus Gleichung 2.56 mit Koordinatenwechsel

$$(C_{ext})_{\parallel} = \cos^2(\beta)C_{ext,L} + \sin^2(\beta)\sin^2(\phi)C_{ext,T1} + \sin^2(\beta)\cos^2(\phi)C_{ext,T2}. \quad (2.60)$$

Eine weitere Vereinfachung ergibt sich daraus, dass in diesem Fall die Partikelverteilung symmetrisch bezüglich ϕ ist, sodass darüber gemittelt werden kann:

$$(C_{ext})_{\parallel} = \cos^2 \beta C_{ext,L} + \frac{1}{2} \sin^2 \beta (C_{ext,T1} + C_{ext,T2}), \quad (2.61)$$

$$= \cos^2 \beta C_{ext,L} + \frac{1}{2} (1 - \cos^2 \beta) (C_{ext,T1} + C_{ext,T2}), \quad (2.62)$$

$$= f(\cos^2 \beta). \quad (2.63)$$

Um den mittleren Extinktionsquerschnitt eines Ensembles von Nanostäben

$$\langle C_{ext} \rangle_{\parallel} = f(\langle \cos^2 \beta \rangle) \quad (2.64)$$

zu bestimmen, muss also nur noch der Erwartungswert von $\cos^2 \beta$ ermittelt werden. Unter Verwendung der Verteilungsfunktion 2.59 ergibt sich

$$\langle \cos^2 \beta \rangle = \frac{\int_0^{\pi} \cos^2 \beta \exp(\zeta \cos \beta) \sin \beta d\beta}{\int_0^{\pi} \exp(\zeta \cos \beta) \sin \beta d\beta} \quad (2.65)$$

$$= \frac{2 + \zeta^2 - 2\zeta \coth \zeta}{\zeta^2}. \quad (2.66)$$

$\vec{E} \perp \vec{H}$

Wird ein Magnetfeld senkrecht zur Polarisationsrichtung angelegt, kommt es zu einem Symmetriebruch, sodass eine Koordinatentransformation notwendig ist. Mit den Winkeln zwischen Feld und Partikelorientierung δ und dem Winkel zwischen Polarisationsrichtung und Projektion der langen Achse auf die \vec{E} - \vec{k} -Ebene ϵ (siehe Abbildung 2.19) gelten die Zusammenhänge [72]

$$\cos^2 \theta = \cos^2 \epsilon \sin^2 \delta, \quad (2.67)$$

$$\cos^2 \phi = 1 - \frac{\cos^2 \delta}{1 - \cos^2 \epsilon \sin^2 \delta}. \quad (2.68)$$

Einsetzen in Gleichung 2.56 ergibt

$$\begin{aligned} (C_{ext})_{\perp} &= \cos^2 \epsilon \sin^2 \delta C_{ext,L} + \cos^2 \delta C_{ext,T1} \\ &+ (1 - \cos^2 \epsilon \sin^2 \delta - \cos^2 \delta) C_{ext,T2}. \end{aligned} \quad (2.69)$$

Die Verteilung ist bezüglich ϵ symmetrisch, sodass $\langle \sin^2 \epsilon \rangle = \langle \cos^2 \epsilon \rangle = \frac{1}{2}$ gilt. Mit $\delta = \beta$ folgt

$$\begin{aligned} \langle C_{ext} \rangle_{\perp} &= \frac{1 - \langle \cos^2 \beta \rangle}{2} C_{ext,L} \\ &+ \frac{1 + \langle \cos^2 \beta \rangle}{2} C_{ext,T2} + \langle \cos^2 \beta \rangle (C_{ext,T1} - C_{ext,T2}). \end{aligned} \quad (2.70)$$

Für $\langle \cos^2 \beta \rangle$ gilt weiterhin Gleichung 2.66. Aus den Extinktionsquerschnitten der betrachteten Sonderfälle ergeben sich die transmittierten Intensitäten durch Einsetzen in Gleichung 2.52:

$$I_x = I_0 \exp(-Nh \langle C_{ext} \rangle_x), \quad (2.71)$$

$$I(H)_{\perp,\parallel} = I_0 \exp(-Nh \langle C_{ext} \rangle_{\perp,\parallel}(H)). \quad (2.72)$$

Zur Auswertung von Transmissionsmessungen ist zudem eine Normierung auf die Nullfeldintensität I_x sinnvoll:

$$\frac{I(H)_{\perp,\parallel}}{I_x} = \exp(-Nh(\langle C_{ext} \rangle_{\perp,\parallel}(H) - \langle C_{ext} \rangle_x)). \quad (2.73)$$

Abbildung 2.20 zeigt exemplarisch den gemessenen feldabhängigen Verlauf der so normierten transmittierten Intensität durch ein Nanostab-Kolloid für $\vec{E} \parallel \vec{H}$ (schwarz) und $\vec{E} \perp \vec{H}$ (rot). Mit steigender Feldstärke ist aufgrund der zunehmenden Ausrichtung in Feldrichtung im ersten Fall eine Abnahme, im zweiten eine Zunahme der transmittierten Intensität zu beobachten. Aus Anpassung der Messdaten mit 2.73 (Linien) können das mittlere magnetische Moment m und die Teilchenzahl pro Einheitsvolumen N ermittelt werden. Details zur experimentellen Umsetzung und Anpassung finden sich in Kapitel 4.3.

Neben der feldabhängigen Ausrichtung aus einer isotropen Ausgangslage im viskosen Medium, ist auch die kohärente Rotation parallel ausgerichteter Nanostäbe von Interesse.

2.2.3 Feldabhängige optische Transmission anisotroper Nanostab/Hydrogel-Komposite

Unter der Annahme hinreichend großer Ausrichtungsfelder kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass alle Partikel parallel orientiert sind. In Hinblick auf die in dieser

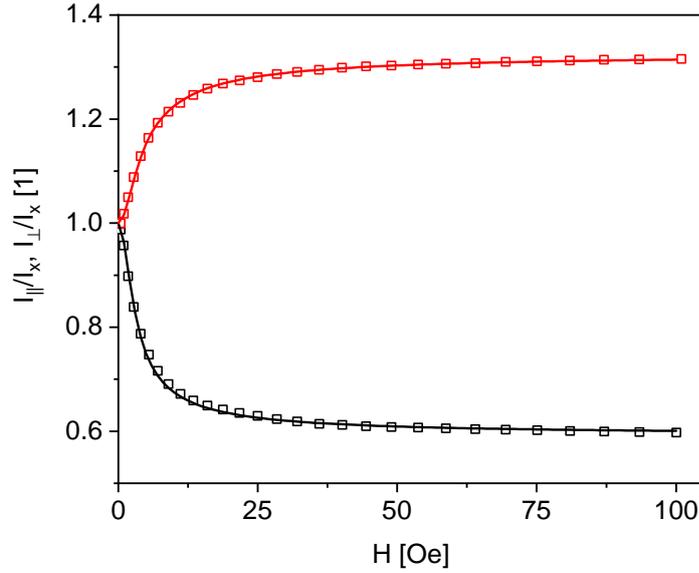


Abbildung 2.20: Transmittierte Intensität in Abhängigkeit der angelegten Feldstärke senkrecht (rot) bzw. parallel (schwarz) zur Polarisationsrichtung, normiert auf Nullfeldintensität I_x . Symbole zeigen Messpunkte, Linien die jeweiligen Anpassungskurven.

Arbeit verwendeten Messaufbauten gilt weiterhin, dass die lange Stabachse in einer Ebene senkrecht zum Wellenvektor des einfallenden Lichts \vec{k} orientiert ist und einen Winkel ϑ_0 mit der Polarisationsrichtung einschließt, sodass der in Abbildung 2.18 gezeigte Fall T2 keine Rolle spielt. Somit gilt für den Extinktionsquerschnitt

$$C_{ext} = \cos^2(\vartheta_0)C_{ext,L} + \sin^2(\vartheta_0)C_{ext,T1}, \quad (2.74)$$

und damit für die transmittierte Intensität

$$I_{dilute} = I_0 \exp(-Nh(\cos^2(\vartheta_0)C_{ext,L} + \sin^2(\vartheta_0)C_{ext,T1})). \quad (2.75)$$

Im Gegensatz zu den in den vorigen Kapiteln betrachteten symmetrischen Verteilungen muss hier bei Erweiterung auf ein Ensemble zusätzlich linearer Dichroismus berücksichtigt werden. Aufgrund der Parallelorientierung der Stäbe dreht sich außer in den Sonderfällen $\vec{E} \parallel \vec{H}$ und $\vec{E} \perp \vec{H}$ fortwährend die Polarisationsrichtung des die Suspension durchstrahlenden Lichts. Diese optische Aktivität lässt sich berücksichtigen, indem getrennt voneinander die Extinktion der Senkrecht- und Parallelkomponente des einfallenden Lichts relativ zur Partikelachse betrachtet werden. Für die \vec{E} -Feldkomponenten gilt dann $E_{||} = \cos(\vartheta_0)E_0$, beziehungsweise $E_{\perp} = \sin(\vartheta_0)E_0$, mit der Amplitude des Feldvektors E_0 . Da die Intensität linear polarisierten Lichts proportional zum Quadrat des E-Felds ist, definiert man analog zu diesen Feldkomponenten die Senkrecht- und Parallelkomponenten der einfallenden Intensität $I_{||,0} = \cos^2(\vartheta_0)I_0$ und $I_{\perp,0} = \sin^2(\vartheta_0)I_0$. Diese Komponenten werden nun entsprechend ihrer jeweiligen Extinktionsquerschnitte $C_{ext,L}$ beziehungsweise $C_{ext,T1}$ abgeschwächt. Für die transmittierten Komponenten folgt

$$I_{||} = \cos^2(\vartheta_0)I_0 \exp(-NhC_{ext,L}), \quad (2.76)$$

$$I_{\perp} = \sin^2(\vartheta_0)I_0 \exp(-NhC_{ext,T1}). \quad (2.77)$$

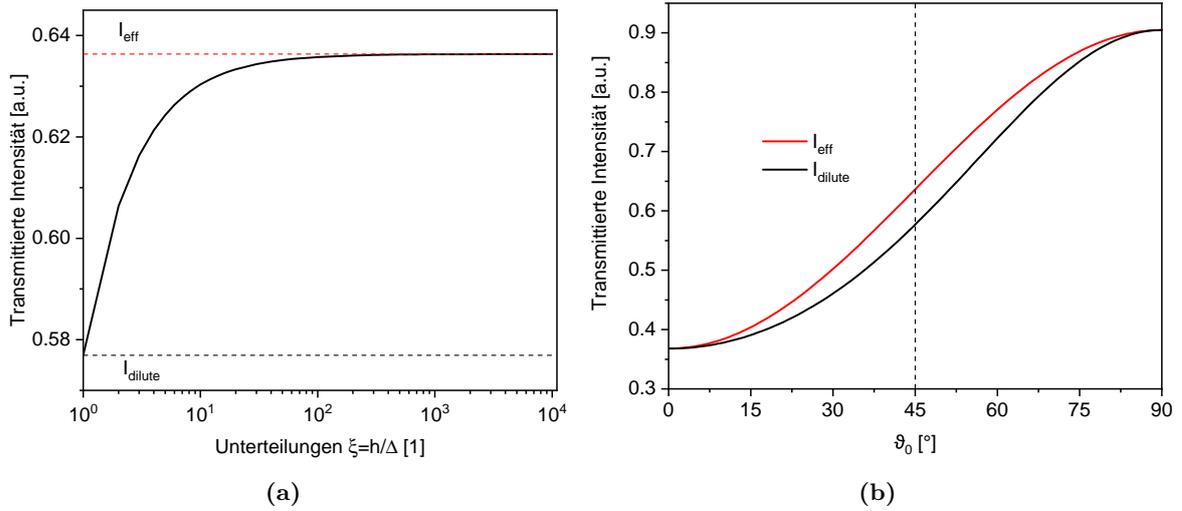


Abbildung 2.21: (a): Mit Gleichung 2.80 berechnete transmittierte Intensität in Abhängigkeit der Anzahl der Teilstücke ξ mit der die optische Weglänge unterteilt wurde.
 (b): Transmittierte Intensität in Abhängigkeit des Winkels zwischen Polarisationsrichtung und langer Partikelachse ohne Berücksichtigung der Drehung der Polarisationsrichtung (Gleichung 2.75, schwarz) und mit Berücksichtigung (rot).
 Als Parameter wurden $I_0 = 1$, $NhC_{\text{ext},L} = 1$, $NhC_{\text{ext},T1} = 0.1$ und für Teilabbildung (a) $\vartheta_0 = 45^\circ$ gewählt.

Aus dem Verhältnis von I_\perp zu I_\parallel kann nun ein neuer Winkel ϑ_1 ermittelt werden, der die Polarisationsrichtung des transmittierten Lichts relativ zur langen Partikelachse beschreibt:

$$\vartheta_1 = \arctan \left(\sqrt{\frac{I_\perp}{I_\parallel}} \right) = \arctan \left(\tan(\vartheta_0) \cdot \sqrt{\exp(-Nh(C_{\text{ext},T1} - C_{\text{ext},L}))} \right). \quad (2.78)$$

Der Winkel ϑ_1 ist dabei größer als ϑ_0 . Die Polarisationsrichtung dreht sich also zur kurzen Achse, da $I_{\parallel,0}$ aufgrund des größeren Absorptionsquerschnitts stärker abnimmt. Unterteilt man nun die optische Weglänge in ξ beliebig kleine Teilstücke mit der Länge $\Delta = h/\xi$, kann man Gleichung 2.78 als Rekursionsvorschrift verwenden:

$$\vartheta_{n+1} = \arctan \left(\tan(\vartheta_n) \cdot \sqrt{\exp(-N\Delta(C_{\text{ext},T1} - C_{\text{ext},L}))} \right). \quad (2.79)$$

Setzt man ϑ_n entsprechend der Teilstücke in Gleichung 2.75 ein, kann man die transmittierte Intensität I_ξ unter Berücksichtigung der Drehung der Polarisationsrichtung berechnen:

$$I_\xi = I_0 \cdot \prod_{n=1}^{\xi} \exp(-N\Delta(\cos^2(\vartheta_n)C_{\text{ext},L} + \sin^2(\vartheta_n)C_{\text{ext},T1})). \quad (2.80)$$

Abbildung 2.21 zeigt die so ermittelte Intensität in Abhängigkeit der Anzahl der Teilstücke ξ für frei gewählte exemplarische Parameter. Bei hinreichend kleinen Unterteilungen strebt die transmittierte Intensität gegen einen Maximalwert, der sich (ohne mathematischen Beweis) als

$$I_{\text{eff}}(\vartheta_0) = I_0 \cdot (\cos^2(\vartheta_0) \exp(-NhC_{\text{ext},L}) + \sin^2(\vartheta_0) \exp(-NhC_{\text{ext},T1})) \quad (2.81)$$

darstellen lässt. Durch die Drehung der Polarisationsrichtung wird also weniger Licht absorbiert als nach Gleichung 2.75 erwartet. Wie in Abbildung 2.21 (b) gezeigt, ist der Unterschied

dabei winkelabhängig. Während bei Parallel- und Senkrechtstellung keine Drehung der Polarisationsrichtung und somit auch keine Intensitätsänderung auftritt, ist der Effekt nahe $\vartheta_0 = 45^\circ$ am stärksten ausgeprägt. Da bei Transmissionsmessungen zur Untersuchung der feldabhängigen Rotation gerade dieser Winkel als Polarisatororientierung ϑ' gewählt wird, um die Sensitivität zu optimieren, muss Dichroismus bei der Auswertung also zwingend berücksichtigt werden. Um aus dem gemessenen feldabhängigen Transmissionsignal auf die Staborientierung zu schließen, kann ausgenutzt werden, dass die jeweiligen Einzelterme gerade den Maximal- und Minimalwerten der transmittierten Intensität entsprechen, die bei senkrechter, beziehungsweise paralleler Orientierung der Stäbe zur Polarisationsrichtung auftreten:

$$I_{max} = I_0 \cdot \exp(-NhC_{ext,T1}), \quad (2.82)$$

$$I_{min} = I_0 \cdot \exp(-NhC_{ext,L}). \quad (2.83)$$

Unter Verwendung dieser Extremwerte kann Gleichung 2.81 umgeformt werden:

$$I = \cos^2(\vartheta_0)I_{min} + (1 - \cos^2(\vartheta_0))I_{max}, \quad (2.84)$$

$$\vartheta_0 = \arccos \sqrt{\left(\frac{I_{max} - I}{I_{max} - I_{min}}\right)}. \quad (2.85)$$

Da I_{max} und I_{min} experimentell einfach gemessen werden können, ist für die Bestimmung der Staborientierung ϑ_0 keine Kenntnis der exakten Extinktionsquerschnitte oder Partikelzahl erforderlich. Aus der Staborientierung kann schließlich gemäß $\vartheta(H) = \vartheta_0(H) - \vartheta'$ direkt auf den mittleren feldabhängigen Rotationswinkel der Nanostäbe geschlossen werden. Details zur experimentellen Umsetzung finden sich in Kapitel 4.3.3.

In beiden zuvor behandelten Messmethoden wurden die Nanostäbe einem quasistatischen Feld ausgesetzt. Verwendet man stattdessen ein oszillierendes Magnetfeld mit einer variablen Frequenz ω bei konstanter Feldamplitude, ergeben sich zusätzliche Untersuchungsmöglichkeiten. So können die viskoelastischen Eigenschaften komplexer Matrixmaterialien untersucht oder das hydrodynamischen Volumen der Nanostäbe K_V charakterisiert werden. Im Folgenden wird auf Basis von [44] auf die theoretischen Grundlagen für diese Messungen eingegangen.

2.2.4 Feldabhängige optische Transmission eines Nanostab-Kolloids in einem oszillierenden Feld

Messprinzip

Ein um die y-Achse oszillierendes Magnetfeld mit einer konstanten Feldamplitude H_0 , einer Winkelamplitude β_0 und einer Kreisfrequenz ω kann dargestellt werden als

$$\mathbf{H}(t) = H_0 \begin{pmatrix} \cos(\beta(t)) \\ \sin(\beta(t)) \end{pmatrix}, \quad (2.86)$$

mit dem zeitabhängigen Feldwinkel $\beta(t) = \beta_0 \exp(i\omega t)$. Nickel-Nanostäbe folgen als Eindomänenpartikel der Oszillationsbewegung durch Rotation in der viskoelastischen Matrix. In Abhängigkeit der Rotationsdynamik ändern sich dabei sowohl Phasenverschiebung φ als auch Oszillationsamplitude θ_0 . Diese Oszillation lässt sich als

$$\theta(t) = \theta_0(\omega) \exp(i(\omega t + \varphi(\omega))) = \hat{\theta}_0(\omega) \exp(i\omega t) \quad (2.87)$$

mit der phasenverschobenen Amplitude

$$\hat{\theta}_0(\omega) = \theta_0(\omega) \exp(i\varphi(\omega)) \quad (2.88)$$

beschreiben. Zur Vereinfachung kann $\hat{\theta}_0$ nun auf die Winkelamplitude des Magnetfelds normiert werden, was in der komplexen Antwortfunktion

$$\hat{X}(\omega) = A(\omega) \exp(i\varphi(\omega)), \quad (2.89)$$

beziehungsweise deren Real- und Imaginärteilen

$$X'(\omega) = A(\omega) \cos(\varphi(\omega)), \quad (2.90)$$

$$X''(\omega) = A(\omega) \sin(\varphi(\omega)), \quad (2.91)$$

mit der normierten Amplitude $A(\omega) = \theta_0(\omega)/\beta_0$ resultiert.

Sowohl Amplitude als auch Phasenverschiebung können messtechnisch erfasst werden. Um diese Daten allerdings auswerten zu können, ist es notwendig, das erhaltene Signal zu modellieren. Für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Materialien geschah dies auf Basis des Voigt-Kelvin-Modells.

Voigt-Kelvin-Modell

Das Voigt-Kelvin-Modell stellt neben dem Maxwell-Modell eines der beiden fundamentalen mechanischen Äquivalente zu viskoelastischen Materialien dar. Es besteht aus der Parallelschaltung eines rein viskosen Dämpfers und einer rein elastischen Feder. Für die getriebene oszillierende Schwingung der Stäbe ergibt sich somit die Bewegungsgleichung [73]:

$$I\ddot{\theta} + \xi_r\dot{\theta} + \kappa\theta = T(t) + y(t) \quad (2.92)$$

mit dem Trägheitsmoment I , dem Rotationsreibungskoeffizienten ξ_r , einem elastischen Rückstellparameter κ , dem antreibenden Drehmoment $T(t)$, sowie einer stochastischen Anregung $y(t)$. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass die Feldamplitude groß genug ist, um thermische Anregung und somit $y(t)$ vernachlässigen zu können. Zudem werden lediglich Frequenzen betrachtet, bei denen das Regime niedriger Reynoldszahlen gilt, sodass Trägheitsmomente ebenfalls keine Rolle spielen. Damit vereinfacht sich Gleichung 2.92 zu

$$\xi_r\dot{\theta} + \kappa\theta = T(t). \quad (2.93)$$

Aus dem Winkel zwischen Feld und Stabachse $\beta(t) - \theta(t)$ folgt das auf die Stäbe wirkende Drehmoment:

$$T(t) = m\mu_0 H_0 \sin(\beta(t) - \theta(t)). \quad (2.94)$$

Um Matrix- und Partikeleigenschaften zu trennen, kann weiterhin der Rotationsreibungskoeffizient faktorisiert werden, $\xi_r = K_V\eta_0$, mit dem hydrodynamischen Volumen K_V und der frequenzunabhängigen Viskosität η_0 . Analog gilt $\kappa = K_V G_0$ mit dem statischen Schermodul G_0 , unter der Annahme, dass die Verformung linear und volumenerhaltend ist. Mit dem Sondenparameter $K = K_V/(m\mu_0 H_0)$ erhält man

$$K\eta_0\dot{\theta} + KG_0\theta = \sin(\beta(t) - \theta(t)). \quad (2.95)$$

Unter Annahme kleiner Winkel lässt sich mit dem Ansatz

$$\theta(t) = \hat{\theta}_0(\omega) \exp(i\omega t) \quad (2.96)$$

diese Differentialgleichung lösen und man erhält

$$\hat{\theta}_0(\omega) = \frac{\beta_0}{1 + KG_0 + i\omega\eta_0} \quad (2.97)$$

$$= \frac{\gamma\beta_0}{1 + i\omega\tau_\nu\gamma}, \quad (2.98)$$

mit $\gamma = 1/(1 + KG_0)$ und $\tau_\nu = K\eta_0$. Einfache Umformung führt schließlich auf die Real- und Imaginärteile der Antwortfunktion:

$$X'(\omega) = \frac{\gamma}{1 + (\omega\tau_\nu)^2\gamma^2}, \quad (2.99)$$

$$X''(\omega) = \frac{-\gamma^2\omega\tau_\nu}{1 + (\omega\tau_\nu)^2\gamma^2}. \quad (2.100)$$

Eine Anpassung der frequenzabhängigen Transmissionsdaten ermöglicht schließlich die Bestimmung der charakteristischen Relaxationszeit τ_ν . Bei bekannter Viskosität η_0 eines rein viskosen Referenzmediums lässt sich demnach K und nach zusätzlicher Bestimmung des magnetischen Moments m das hydrodynamische Volumen K_V ermitteln. Details zur experimentellen Umsetzung finden sich in Kapitel 4.3.4.

Somit sind die optischen Eigenschaften und Modelle der in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden beschrieben. Bei den bisherigen Betrachtungen wurde davon ausgegangen, dass bei Partikelrotation keine interpartikulären Wechselwirkungen auftreten. Eines der Ziele dieser Arbeit ist zu überprüfen, ob diese Annahme zulässig ist. Insbesondere wird dabei die elastische Wechselwirkung in elastischen Matrizen mit FEM-Simulationen genauer untersucht. Im Folgenden werden die Mechanismen dieser Wechselwirkungen aufgezeigt.

2.3 Elastische Wechselwirkung zweier rotierender Partikel in elastischen Matrizen

In diesem Teilkapitel wird die elastische Wechselwirkung zweier harter Partikel in einer weichelastischen Matrix behandelt. Die dargestellten Rechnungen und Herleitungen basieren auf einer Veröffentlichung von Puljiz [74]. Für eine ausführliche Dokumentation der mathematischen Schritte sei auf diese Publikation verwiesen. Die Bezeichnungen der einzelnen Variablen werden in diesem Teilkapitel mit dieser Veröffentlichung konsistent gewählt, um bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit war noch keine geschlossene Lösung für interagierende elongierte Partikel verfügbar. Demnach beschränkt sich die Beschreibung auf die Wechselwirkung harter Kugeln.

In einer isotropen, homogenen, und unendlich ausgedehnten elastischen Matrix können Verschiebungen einzelner Volumenelemente mit dem Verschiebungsfeld $\vec{u}(\vec{r})$ beschrieben werden. Wirkt eine Punktkraft \vec{F} an einer Position \vec{r}_0 auf die Matrix, so gilt die Navier-Cauchy-Gleichung der linearen Elastizitätstheorie:

$$\nabla^2 \vec{u}(\vec{r}) + \frac{1}{1 - 2\nu} \vec{\nabla} \vec{\nabla} \cdot \vec{u}(\vec{r}) = -\frac{1}{\mu} \vec{F} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0), \quad (2.101)$$

wobei μ den Schermodul, ν die Poissonzahl und δ die Delta-Funktion darstellen. Die Lösung dieser Gleichung kann mit Hilfe einer Green-Funktion G ausgedrückt werden,

$$\vec{u}(\vec{r}) = \underline{\mathbf{G}}(\vec{r}, \vec{r}_0), \quad (2.102)$$

wobei $\underline{\mathbf{G}}(\vec{r}, \vec{r}_0)$ ein Tensor zweiter Stufe ist. Für das gestellte Problem ergibt sich nach längerer Rechnung

$$\underline{\mathbf{G}}(\vec{r}, \vec{r}_0) = \frac{1}{16\pi(1 - \nu)\mu} \left(\frac{3 - 4\nu}{r} \hat{\mathbf{I}} + \frac{\vec{r}\vec{r}}{r^3} \right), \quad (2.103)$$

wobei $\hat{\mathbf{I}}$ die Einheitsmatrix ist und $\vec{r}\vec{r}$ das dyadische Produkt repräsentiert. Mit Hilfe dieser Green-Funktion kann nun das Verschiebungsfeld eines prinzipiell beliebig geformten harten

Einschlusses beschrieben werden:

$$\vec{u}(\vec{r}) = \int_{\delta V} dS' \underline{\mathbf{G}}(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{f}(\vec{r}'). \quad (2.104)$$

Hier befindet sich \vec{r}' auf der Partikeloberfläche δV und $\vec{f}(\vec{r}')$ ist die vom harten Einschluss auf die Matrix übertragene Kraft pro Einheitsfläche. Analog zu ähnlichen Problemen in der Elektrostatik kann eine Multipolentwicklung der Greenfunktion vorgenommen werden. Bei Abbruch nach dem ersten Entwicklungsterm ergibt sich dann

$$\vec{u}(\vec{r}) = \underline{\mathbf{G}}(\vec{r}) \cdot \vec{F} - \left(\frac{1}{2} \vec{T} \times \vec{\nabla} + \underline{\mathbf{S}} \cdot \vec{\nabla} \right) \cdot \underline{\mathbf{G}}(\vec{r}), \quad (2.105)$$

mit dem Drehmomentvektor \vec{T} und dem sogenannten Stresslet $\underline{\mathbf{S}}$, die jeweils dem antisymmetrischen und symmetrischen Anteils des ersten Entwicklungsterms entsprechen. Für eine rotierende Kugel ergeben sich dann unter den Randbedingungen

$$\vec{u}(\vec{r} \in \delta V) = \vec{\Omega} \times (\vec{r} - \vec{r}_0), \quad (2.106)$$

also der Bedingung, dass die Matrix an der um den Rotationsvektor $\vec{\Omega}$ rotierenden Partikeloberfläche haftet (Stick-Randbedingung) und

$$\vec{u}(|\vec{r}| \rightarrow \infty) = \vec{0}, \quad (2.107)$$

dem Verschwinden des Verschiebungsfelds im Unendlichen, die Lösung

$$\vec{u}(\vec{r}) = \left(\frac{a}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} \right)^3 \vec{\Omega} \times (\vec{r} - \vec{r}_0). \quad (2.108)$$

Um den Einfluss einer zusätzlichen Verformung der Matrix durch beispielsweise eine zweite sich bewegende Kugel auf die Bewegung der ersten Kugel zu berechnen, wird die Eigenbewegung mit dem Einfluss der Matrixverformung überlagert. Damit ergibt sich als Stick-Randbedingung

$$U_i + [\vec{\Omega} \times (\vec{r} - \vec{r}_0)]_i = \int_{\delta V} G_{ij}(\vec{r} - \vec{r}') f_j(\vec{r}') dS' + u_i(\vec{r}). \quad (2.109)$$

Über deren Integration gelangt man schließlich zu

$$\vec{U} = \frac{5 - 6\nu}{24\pi(1 - \nu)\mu a} \vec{F} + \left(1 + \frac{a^2}{6} \nabla^2 \right) \vec{u}(\vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\vec{r}_0} \quad (2.110)$$

als Verschiebungsterm, sowie

$$\vec{\Omega} = \frac{1}{8\pi\mu a^3} \vec{T} + \frac{1}{2} \vec{\nabla} \times \vec{u}(\vec{r}) \quad (2.111)$$

als Rotationsterm und

$$\underline{\mathbf{S}} = -\frac{4\pi(1 - \nu)\mu a^3}{4 - 5\nu} \left(1 + \frac{a^2}{10} \nabla^2 \right) \left(\frac{1}{1 - 2\nu} \underline{\mathbf{I}} \vec{\nabla} \cdot \vec{u}(\vec{r}) + \frac{5}{2} (\vec{\nabla} \vec{u}(\vec{r}) + (\vec{\nabla} \vec{u}(\vec{r}))^T) \right) \Big|_{\vec{r}=\vec{r}_0} \quad (2.112)$$

als Stresslet-Term mit dem Partikelradius a . Beide Terme zeigen dabei eine Analogie zu den Faxénschen Sätzen, die ursprünglich für die Bewegung von Kugeln in flüssigen Medien mit

niedriger Reynoldszahl aufgestellt wurden. Diese Analogie wird verwendet, um über die sogenannte „Method of Reflections“ aus der Hydrodynamik [75] die tatsächliche Wechselwirkung zweier Kugeln zu modellieren. Unter der Annahme zweier Kugeln mit identischem Radius a mit den extern aufgebrachten Drehmomenten \vec{T}_i und \vec{T}_j lassen sich zunächst die Rotationssterme beider Kugeln ohne Wechselwirkung $\vec{\Omega}^{(0)}$ aufstellen:

$$\vec{\Omega}_{i,j}^{(0)} = \frac{1}{8\pi\mu a^3} \vec{T}_{i,j}. \quad (2.113)$$

Diesen Rotationsbewegungen entsprechen die jeweiligen Matrixverschiebungsfelder

$$\vec{u}_{i,j}^{(0)} = \left(\frac{a}{|\vec{r} - \vec{r}_{i,j}|} \right)^3 \vec{\Omega}_{i,j}^{(0)} \times (\vec{r} - \vec{r}_{i,j}). \quad (2.114)$$

Durch Einsetzen in Gleichungen 2.110, 2.111, 2.112 lassen sich die Einflüsse der Matrixverformung durch die zweite Kugel auf die erste (und umgekehrt) berechnen. Für die Rotation ergibt sich als Wechselwirkungsterm

$$\vec{\Omega}_i^{(1)} = \frac{1}{2} \vec{\nabla} \times \vec{u}_j^{(0)}(\vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\vec{r}_i}. \quad (2.115)$$

Bei der expliziten Berechnung muss eine Taylorentwicklung um $\vec{r} = \vec{r}_i$ durchgeführt werden. Als erster Entwicklungsterm ergibt sich

$$\vec{\Omega}_i^{(1)} = \frac{1}{16\pi\mu r_{ij}^3 (3\hat{r}_{ij}\hat{r}_{ij} - \hat{\mathbf{I}}) \cdot \vec{T}_j}, \quad (2.116)$$

mit dem Einheits-center-to-center-Vektor \hat{r}_{ij} . Betrachtet man nun zwei Kugeln mit gleichem Radius und gleichem Drehmoment, die entweder parallel oder senkrecht zum Drehmomentvektor angeordnet sind ($\hat{r}_{ij} \parallel \vec{T}$, $\hat{r}_{ij} \perp \vec{T}$) reduziert sich dieser Term zu

$$\vec{\Omega}_{\parallel}^{(1)} = \frac{1}{8\pi\mu r_{ij}^3} \vec{T}, \quad (2.117)$$

$$\vec{\Omega}_{\perp}^{(1)} = -\frac{1}{16\pi\mu r_{ij}^3} \vec{T}. \quad (2.118)$$

Die Rotation vergrößert sich also gegenüber einem isolierten Teilchen durch die elastische Wechselwirkung bei $\hat{r}_{ij} \parallel \vec{T}$ und verringert sich bei $\hat{r}_{ij} \perp \vec{T}$. Ist keine mikroskopische Untersuchung der Einzelpartikelbewegung, sondern lediglich eines Ensembles möglich, wie bei den in dieser Arbeit verwendeten optischen Transmissionsmessungen, wäre dieser Effekt dennoch sichtbar. Die elastische Matrix erschiene dann bei signifikanter Wechselwirkung gegenüber Rotation steifer oder nachgiebiger als für isolierte Einzelpartikel. Das Verhältnis von wechselwirkungsfreier Rotation $\vec{\Omega}^{(0)}$ zu der mit Wechselwirkung $\vec{\Omega}^{(0)} + \vec{\Omega}^{(1)}$ kann als Maß für diese Steifigkeitsänderung aufgefasst werden. Für die beiden zuvor betrachteten Sonderfälle gilt dann:

$$\left(\frac{\vec{\Omega}^{(0)}}{\vec{\Omega}^{(0)} + \vec{\Omega}^{(1)}} \right)_{\parallel} = \frac{r_{ij}^3}{r_{ij}^3 + a^3}, \quad (2.119)$$

$$\left(\frac{\vec{\Omega}^{(0)}}{\vec{\Omega}^{(0)} + \vec{\Omega}^{(1)}} \right)_{\perp} = \frac{2r_{ij}^3}{2r_{ij}^3 - a^3}. \quad (2.120)$$

3 Synthese

Die Synthese magnetisch texturierter Nanostab-Hydrogele lässt sich in zwei Schritte unterteilen. Zunächst werden in einem zweistufigen AAO(Anodized Aluminum Oxide)-Templatbasierten Verfahren Nickel-Nanostäbe hergestellt, indem Nickel elektrochemisch in homogene, selbstorganisiert gewachsene Porenkanäle aus Aluminiumoxid abgeschieden wird. Diese Stäbe werden dann weiterverarbeitet und als magnetische Phase in Gelatine- oder Polyacrylamid-Hydrogele eingebracht. Da das Nanostab-Synthese-Verfahren bereits seit vielen Jahren verwendet wird und umfassend dokumentiert ist [54], beschränkt sich die folgende Beschreibung auf das Synthese-Protokoll. Nicht explizit genannt ist dabei die Reinigung der Aluminiumbleche mit destilliertem Wasser nach jedem Einzelschritt. Die Weiterverarbeitung zu Gelen ist hingegen bislang weniger ausführlich dokumentiert und wird daher detaillierter beschrieben.

3.1 Herstellung der Nickel-Nanostäbe

Reinigung und Elektropolitur

Aluminium-Bleche (99.9%, FW Metallservice, $D = 1$ mm) wurden auf Stücke mit einer Grundfläche von $9\text{ cm} \times 7.5\text{ cm}$ zurechtgeschnitten, gereinigt und mit Aceton entfettet. Um eine mikroskopisch glatte Oberfläche zu gewährleisten, wurden die Bleche anschließend in einer Perchlorsäure-Ethanol-Lösung (70 wt.% HClO_4 : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 1 : 4$, $T=3^\circ\text{C}$) bei einer Spannung von 15 V über 3 min unter Verwendung von Edelstahl-Kathoden elektropoliert.

Zweistufige Anodisierung

Die zweistufige Anodisierung basiert auf der von Masuda et al. [76] beschriebenen Methode. Zunächst wird eine erste Anodisierung von Aluminium durchgeführt, die bei geeigneter Wahl der Prozessparameter zur Bildung einer porösen Oxidschicht führt. Diese poröse Struktur ist zwar zunächst ungeordnet, bildet aber mit zunehmender Anodisierungszeit an der Grenzfläche von Aluminium zu Aluminiumoxid eine hexagonal geordnete Struktur aus. Wird die Oxidschicht nun selektiv entfernt, bleibt die Struktur in Form geordneter Mulden im Aluminium zurück. Diese dienen bei einer zweiten Anodisierung als Wachstumskeim einer von Beginn an geordneten Porenstruktur.

In der vorliegenden Arbeit wurde die erste Anodisierung in 1M H_2SO_4 bei -6°C über 24 h unter Verwendung von Blei-Kathoden bei einer Anodisierungsspannung von 20 V durchgeführt. Der verwendete Probenhalter ermöglichte die parallele Kontaktierung von fünf Aluminiumblechen zwischen sechs Bleifolien. Der Kontaktierung geschuldet konnte nicht die ganze Grundfläche anodisiert werden. Um eine schlecht definierte Porenstruktur an der Dreiphasen-Grenzfläche Luft- H_2SO_4 -Aluminium zu vermeiden, wurde dieser kritische Bereich mit Isolierband abgeklebt und damit die im Elektrolyten befindliche offene Fläche auf $6.5\text{ cm} \times 7.5\text{ cm}$ beschränkt. Die selektive Auflösung der ersten Oxidschicht erfolgte in einer Phosphor-Chromsäure-Mischung (0.12M H_3PO_4 , 0.2M H_2CrO_4 , $T=60^\circ\text{C}$). Die anschließende zweite Anodisierung wurde unter identischen Prozessbedingungen wie die erste Anodisierung durchgeführt, jedoch über einen Zeitraum von lediglich ≈ 15 min. Um die Dicke des Barrierenoxids zwischen Porenboden und Aluminium zu verringern und somit die spätere elektrochemische

Abscheidung von Nickel zu erleichtern, wurde die Anodisierungsspannung unmittelbar vor Beendigung der zweiten Anodisierung alle 5 Sekunden in 1 V-Schritten von 20 auf 5 V gesenkt. Eine zusätzliche Porenaufweitung und -glättung erfolgte durch nasschemisches Ätzen in 0.1M H_3PO_4 bei $T=20^\circ\text{C}$ über 15 min.

Elektrochemische Abscheidung von Nickel

Die Abscheidung von Nickel in die Porenkanäle erfolgte aus einem Nickel-Watts-Bad [77] (300 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 45 g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 45 g/L H_3BO_3 , $T=35^\circ\text{C}$) unter Verwendung von Nickel-Gegenelektroden. Um trotz der isolierenden Porenböden Nickel abscheiden zu können, wurde eine stromgepulste Abscheidung nach Nielsch et al.[78] durchgeführt. Mittels eines programmierbaren Stromgebers (Keithley, Sourcemeter 2601) wurden wiederholt bei einer Stromdichte von 50 mA/cm^2 ein kathodischer Abscheidepuls von 16 ms, ein anodischer Entladepuls von 4 ms und eine Wartezeit von 0.2 s generiert. Über die Anzahl der Wiederholungen konnte die Länge der synthetisierten Stäbe variiert werden.

Überführung in eine stabile wasserbasierte Suspension

Um die Stäbe zu extrahieren, wurde die Aluminiumoxidschicht über einen Zeitraum von etwa vier Stunden in einer NaOH-Lösung ($\text{pH} \approx 11.5$) aufgelöst. Die Zugabe des Surfactants Polyvinylpyrrolidon (1 g/250 mL, Acros Organics, Molekülmasse 3500 g/mol) während des Auflösungsprozesses verhinderte durch sterische Abstoßung eine unmittelbare Agglomeration der Stäbe. Die Partikel wurden durch wiederholtes Waschen in eine stabile wasserbasierte Suspension überführt. Ein Waschschriff entsprach dabei einer Zentrifugation bei 15557 rcf über einen Zeitraum von 15 min, dem Dekantieren des Überstandes und der Redispersion in bidestilliertem Wasser unter Zuhilfenahme eines Ultraschallbades. Nach mindestens fünf dieser Waschschriffe folgte ein abschließender langsamer Zentrifugationsschriff bei 200 rcf über 2 h, bei dem große Agglomerate und Verunreinigungen durch Sedimentation von den Stäben getrennt werden konnten.

Die auf die beschriebene Weise hergestellten Nickel-Nanostäbe verfügen über eine positive Oberflächenladung [79] und sind über einen Zeitraum von einigen Wochen in leicht saurem destilliertem Wasser stabil. Da die Stabilisierung dominant elektrostatischer Natur ist, eignen sich PVP-umhüllte Stäbe lediglich für Anwendung in wässrigen Systemen mit geringer Ionenstärke sowie für die Kombination mit positiv geladenen Typ-A-Gelatine-Gelen. Bei der Herstellung von Polyacrylamid-Gelen hingegen wird während der radikalischen Polymerisation durch Zugabe des Initiator-Paars der pH-Wert der Suspension zwischen 8.0 und 9.0 gepuffert [80]. Gleichzeitig nimmt auch die Ionenstärke zu, wodurch die elektrostatische Abschirmlänge reduziert wird und es zu einer raschen Agglomeration der Stäbe kommt [46]. Für diese Zwecke wird daher ein weiterer Beschichtungsschriff mit kurzkettiger Polyacrylsäure (PAA) vorgenommen. Die PAA-Moleküle bilden mit der Staboberfläche eine stabile Verbindung aus und organisieren sich in einer negativ geladenen Borstenstruktur, die eine zusätzliche Stabilisierung im basischen Bereich bewirkt [81].

Funktionalisierung von Ni-Nanostäben mit Polyacrylsäure

Die Umhüllung erfolgte durch Zugabe von 2 mg Polyacrylsäure (Sigma Aldrich, $\langle M_w \rangle = 1800\text{ g/mol}$) pro cm^2 Staboberfläche¹ zur Nanostab-Wasser-Suspension. Diese Lösung wur-

¹Die Staboberfläche wurde mit Hilfe von optischen Transmissionsmessungen (siehe Kapitel 4.3) abgeschätzt.

de homogenisiert und anschließend über einen Zeitraum von 16 h bei Raumtemperatur mit einem Laborschüttler behandelt, um eine gute Durchmischung zu erzielen. Um Polymerreste aus der Lösung zu entfernen, wurden die Nanostäbe in Folge mindestens drei mal jeweils mit einem Permanentmagneten von der Flüssigkeit separiert und in bidestilliertem Wasser redispersiert. Die Dauer der Separation nahm dabei durch wachsende kolloidale Stabilisierung mit jeder Wiederholung von anfangs 1 h auf 24 h zu. Abschließend wurde der pH-Wert der Suspension zur Optimierung der kolloidalen Stabilität durch Zugabe von NaOH auf pH 9.0 eingestellt.

3.2 Nanostab-Hydrogel-Komposite

Als Gele werden Systeme bezeichnet, die aus mindestens einer festen, aber porösen Netzwerkkomponente und einer flüssigen oder gasförmigen Matrixkomponente - im Fall von Hydrogelen handelt es sich um Wasser - bestehen. Beide Komponenten durchdringen sich dabei gegenseitig vollständig. Rheologisch gesehen ist ein Gel von anderen viskoelastischen Materialien dadurch abgegrenzt, dass es dominant elastisches Verhalten zeigt und eine dauerhafte mechanische Stabilität aufweist[82]. Hydrogele lassen sich weiter anhand der Art der Quervernetzung der Netzwerkkomponente unterteilen. Während bei physikalisch vernetzten Hydrogelen die einzelnen Polymerketten über eine Vielzahl von möglichen, in der Regel reversiblen Bindungen vernetzt sind, weisen chemisch vernetzte Hydrogele nach Gelbildung irreversible kovalente Bindungen und einen festen Vernetzungsgrad auf. Somit bieten beide Typen verschiedene Vorteile. Physikalische Gele sind aufgrund ihrer Reversibilität zwar oft leichter zu handhaben, sind aber in ihren mechanischen Eigenschaften stark von Vorbehandlung und Lagerungszeit abhängig und somit schlechter reproduzierbar. Chemisch vernetzte Gele sind hingegen nach Gelbildung in ihren mechanischen Eigenschaften weitestgehend zeitunabhängig und besser reproduzierbar, stellten sich in Verbindung mit Nickel-Nanostäben jedoch zunächst als kritisch bezüglich der kolloidalen Stabilisierung während der Mischung der Komponenten heraus. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl physikalisch (Gelatine) als auch chemisch vernetzte Hydrogele (Polyacrylamid) als Matrix-Materialien für Ferrogele verwendet. Im Folgenden werden deren jeweilige Eigenschaften, Einsatzgebiete und Syntheseprotokolle vorgestellt.

3.2.1 Gelatinegele

Gelatine ist ein Gemisch aus verschiedenen Proteinen, das aus tierischem Kollagen, einem Bestandteil von Bindegewebe, Haut, Knochen oder Hufen, gewonnen wird. In Verbindung mit Wasser bildet Gelatine ein thermoreversibles, physikalisch vernetztes Gelnetzwerk aus, dessen mechanische Eigenschaften über Temperatur, Massenanteil sowie Gelbildungszeit beeinflusst werden. Gelatinegele werden bereits seit mehreren Jahren als Matrixphase für Nanostab-Hydrogel-Komposite verwendet [29, 38, 39]. In dieser Arbeit wurden sowohl weich-elastische Gelatinegele für feldabhängige optische Transmissionsmessungen, als auch mechanisch steifere Gelatinegele für Magnetisierungsmessungen hergestellt.

Praktische Durchführung

Zur Herstellung Gelatine-basierter Ni-Nanostab-Ferrogele wurde Typ-A Gelatine-Pulver (Sigma-Aldrich, G6144, 90-110g Bloom) im gewünschten Massenverhältnis in einem Schnappglas mit bidestilliertem Wasser versetzt und zunächst eine Stunde auf einem Laborrüttler gemischt. Daraufhin wurde die gequollene Gelatine-Wassermischung in einem Wasserbad auf 60 °C erhitzt und 3 Stunden auf dieser Temperatur gehalten, um einen vollständigen Übergang in

den Solzustand sicherzustellen. Dieses Gelatine-Sol wurde dann in einer Polystyrolküvette mit Hilfe eines ebenfalls auf 60 °C temperierten Ultraschallbades mit der gewünschten Menge an Nanostab-Suspension für mindestens 1 min vermischt und homogenisiert. Die genauen Prozessparameter richteten sich dabei nach dem Einsatzgebiet.

Für Magnetisierungsmessungen wurden 250 μL 20 wt.% Gelatine-Sol mit 250 μL Nanostab-Fluid vermischt und davon etwa 160 μL in einen PTFE-Probenhalter gefüllt. Um eine vorzeitige Gelbildung zu vermeiden, wurde der Probenhalter nach Befüllen verschraubt, mit Parafilm abgedichtet und während des Transports zum Magnetometer in 60 °C warmem bidestilliertem Wasser gelagert. Noch im Solzustand wurde diese Probe einem homogenen Magnetfeld von 5000 Oe ausgesetzt, wodurch sich die Nickel-Stäbe entlang der Feldrichtung orientierten. Durch Abkühlen auf eine Temperatur von 20 °C bildete sich ein, in Hinblick auf die wirkenden Kräfte, mechanisch starres Gelnetzwerk aus², das die Orientierung der Nanostäbe auch gegenüber transversalen externen Magnetfeldern einfro. Typische Volumenanteile an Ni-Stäben in derartigen Proben lagen bei etwa $2 \cdot 10^{-4}$.

Für optische Transmissionsmessungen wurden geringere Massenanteile an Gelatine verwendet, um weich-elastische Matrizen zu erhalten. Bei einer typischen Probe wurden 1.6 g 7.5 wt.% Gelatine-Sol in einer Polystyrolküvette abgewogen und mit 390 μL bidestilliertem Wasser, sowie 10 μL Nanostab-Suspension vermischt und im erwärmten Ultraschallbecken homogenisiert. Da Polystyrolküvetten unzureichende optische Eigenschaften aufweisen, wurde das Ferrogel-Sol anschließend in eine vorgewärmte Küvette aus optischem Spezialglas (Hellma, Makro-Küvette 6040-OG) gefüllt. Die Ausrichtung der Stäbe erfolgte im homogenen Magnetfeld einer Spule bei einer Feldstärke von etwa 200 Oe über einen Zeitraum von 24 h. Der Volumenanteil an Nanostäben lag typischerweise im Bereich von $5 \cdot 10^{-7}$.

3.2.2 Polyacrylamidgele

Polyacrylamid (PAAm)-Gele sind vor allem in der Protein- und Nukleinsäureanalyse weit verbreitet, wo sie in Verbindung mit Natriumlaurylsulfat (SDS) als Matrix für die Gelelektrophorese Anwendung finden (*sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis - SDS-PAGE*) [83]. Dort ist ein zentraler Vorteil dieses Gels seine flexibel und genau einstellbare Porengröße, sodass je nach Prozessparametern sowohl die Trennung großer als auch kleiner Moleküle möglich ist. Obwohl dieser Aspekt für die durchgeführten Untersuchungen an Nickel-Nanostäben nicht von großer Bedeutung ist, stellen Reproduzierbarkeit und zeitliche Stabilität hier deutliche Vorteile gegenüber Gelatine dar. Im Folgenden wird auf Basis von *Acrylamide Polymerization - A Practical Approach* [80] ein Überblick über die Herstellung solcher Gele gegeben.

Polyacrylamid-Gele bezeichnen im Regelfall Gele, bei denen Acrylamid (AAm) und ein Quervernetzer wie N,N'-Methylenbisacrylamid (MBA) copolymerisieren. Erst durch den Quervernetzer können sich die ansonsten linearen Polyacrylamid-Ketten zu einem kovalent vernetzten Gelnetzwerk zusammenschließen, wie schematisch in Abb. 3.1 gezeigt. Die Polymerisation erfolgt dabei radikalisch. Durch Freisetzung von Radikalen mittels eines Initiators werden Acrylamid-Monomere zu freien Radikalen umgewandelt, die mit nicht aktivierten Monomeren reagieren und eine Kettenreaktion starten. Die wachsenden Polymerketten werden dann zufällig über die Quervernetzer-Komponente miteinander verknüpft, bis schließlich alle Monomere aufgebraucht sind. Sowohl der Gesamtanteil an Monomeren in der Lösung, als auch das Verhältnis von Acrylamid zu Quervernetzer beeinflussen Porosität und mechanische Eigenschaften des Gels.

²Die maximal zu erwartenden Rotationswinkel sind $< 1^\circ$

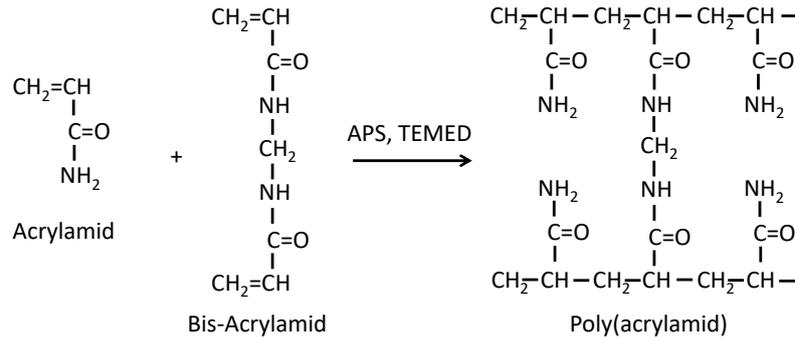


Abbildung 3.1: Copolymerisation von AAm und MBA

Ein häufiges und auch in dieser Arbeit verwendetes Initiator-Paar ist Ammoniumpersulfat (APS) in Verbindung mit N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TEMED). Hierbei beschleunigt TEMED die ansonsten nur langsam verlaufende Zersetzung von APS und somit die Generation von freien Radikalen. Die Konzentration von APS und TEMED beeinflusst dabei die Gelbildung entscheidend. Hohe Initiatorkonzentrationen bewirken zwar eine schnellere Gelbildung, jedoch auch kürzere Polymerketten und somit reduzierte Elastizität. Da die Polymerisation zudem exotherm verläuft, können große Wärmemengen entstehen, die die Polymerisation lokal weiter beschleunigen und somit zu inhomogenen Netzwerken und schlechter Reproduzierbarkeit führen. Geringere Initiatorkonzentrationen ermöglichen lange Polymerketten, können aber auch bewirken, dass die Polymerisation sehr lange dauert und Monomere unpolymerisiert in Lösung bleiben. Um möglichst gut definierte Gelmatrizen zu erhalten, muss somit eine Konzentration gewählt werden, die die negativen Effekte beider Extremfälle minimiert. Als praktikabel hat sich dabei eine Konzentration herausgestellt, die nach ungefähr 15 Minuten zu einer makroskopisch sichtbaren und nach 45 Minuten zu einer vollkommen abgeschlossenen Polymerisation führt.

Ein weiterer wichtiger Faktor, der die Gelbildung beeinflussen kann, ist die Präsenz von Inhibitoren, die durch Einfangen der freien Radikale die Kettenbildung hemmen oder unterbrechen und zu kurzen Kettenlängen und grobporigen Gelstrukturen führen. Den wichtigsten Inhibitor stellt bei PAAM-Gelen im Wasser gelöster Sauerstoff dar. Um den Sauerstoffgehalt zu minimieren, ist es daher notwendig, die Precursurlösung möglichst vollständig zu entgasen.

Nachdem nun die grundlegenden Reaktionsprozesse von Polyacrylamidgelen erläutert wurden, wird im Folgenden das verwendete Syntheseprotokoll zur Herstellung von PAAM-Ni-Nanostab-Kompositen für optische Transmissionsmessungen vorgestellt.

Praktische Durchführung

Die in dieser Arbeit verwendeten Polyacrylamidgele wurden über radikalische Copolymerisation von Acrylamid und MBA in Wasser unter Zugabe von APS und TEMED hergestellt. APS diente dabei zugleich als Puffer [80] für die Precursurlösung bei einem pH-Wert nahe 9. Um möglichst konstante Ausgangsbedingungen sicherzustellen, wurde innerhalb einer Messreihe jeweils eine eigene Stammlösung aus 27.3 % AAm und 0.363 % MBA in Wasser hergestellt, unter Vakuum entgast und luftdicht verschlossen. Die Stammlösung wurde bei 4 °C lichtgeschützt gelagert und vor Gebrauch auf Raumtemperatur erwärmt. Da TEMED in Anwesenheit von Wasser oxidiert [84] und APS sich zu zersetzen beginnt, wurden diese täglich frisch zu Ausgangslösungen von 1 wt.% in Wasser angemischt und nur in einem Zeitfenster weniger

Gelbezeichnung	Wasser [μL]	Monomer-Stammlösung [μL]	1 wt.% APS/TEMED [μL]
A	1855	375	150
B	1895	335	150
C	1935	295	150
D	1961	253	158

Tabelle 3.1: Bestandteile der verwendeten Standardgele. Der elastische Modul der Gele nimmt mit sinkender Monomerkonzentration ab.

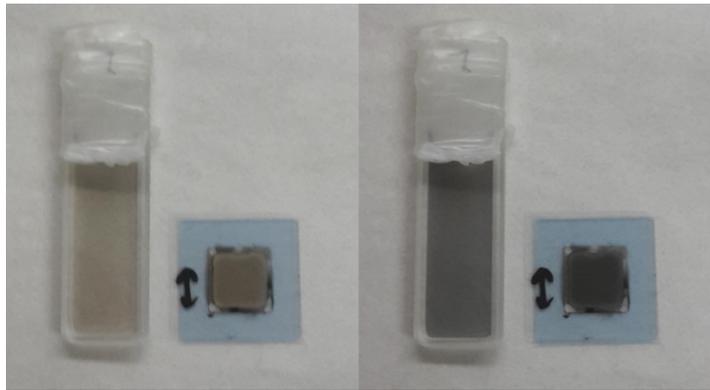


Abbildung 3.2: Exemplarische PAAm-Gel/Ni-Nanostab Transmissionsproben in Küvette und Gene Frame aufgenommen durch Polarisator parallel (links) bzw. senkrecht (rechts) zur Ausrichtungsachse der Nanostäbe.

Stunden verwendet. Die starke Verdünnung der Initiatoren wurde gewählt, um Ungenauigkeiten beim Pipettieren weniger μL zu minimieren.

Zur Herstellung eines Gels für optische Transmissionmessungen wurde zunächst die gewünschte Menge Stammlösung bei Raumtemperatur in einer Polystyrolküvette mit ebenfalls entgastem, bidestilliertem Wasser und der Nanostab-Suspension mit Hilfe eines Ultraschallbades vermischt, wobei die Wassermenge entsprechend der Menge an zugegebener Stabsuspension reduziert wurde. Anschließend wurde in rascher Abfolge APS und TEMED beigegeben und in der Monomerlösung durch Rühren und vorsichtiges Pumpen mit einer Einwegpipette vermischt. Die Volumenanteile der einzelnen Komponenten richtete sich dabei nach den gewünschten Eigenschaften des Gels, siehe Tabelle 3.1.

In Abhängigkeit des Volumenanteils an Nanostäben kamen verschiedene optische Weglängen zum Einsatz. Optische Weglängen zwischen 10 und 1 mm wurden mit Glasküvetten aus optischem Spezialglas realisiert, 500 beziehungsweise 250 μm mit zwei von selbstklebenden Abstandshaltern getrennten Glasplättchen (Gene Frames) mit einer nutzbaren Grundfläche von $10 \times 10 \text{ mm}$. Bei Verwendung der Glasküvetten wurde die Precursorlösung umgefüllt und die Küvette mit Parafilm abgedichtet um Sauerstoffabsorption und Austrocknung zu vermeiden. Die Nanostäbe wurden dann in einer Spule mit einem homogenen Magnetfeld von 200 Oe parallel ausgerichtet und durch die Gelbildung in ihrer Orientierung fixiert. Bei Nutzung der Gene Frames wurde ein Glasplättchen mit einem selbstklebenden Abstandshalter versehen, ein Tropfen von 50 beziehungsweise 25 μL Precursorlösung in die abgegrenzte Fläche gegeben und durch Aufkleben des zweiten Glasplättchens verteilt und abgedichtet. Zur Ausrichtung der Stäbe wurden diese dem homogenen Magnetfeld von 200 Oe eines Helmholtz-Spulenpaars ausgesetzt. Abbildung 3.2 zeigt exemplarisch beide Geometrien und illustriert die Ausrichtung der Stäbe anhand der erzielten optischen Anisotropie.

4 Messmethoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl die Eigenschaften der Nickel-Nanostäbe selbst, als auch die der umgebenden elastischen Matrizen untersucht. Dazu kamen eine Vielzahl experimenteller, teilweise aufeinander basierender Methoden zum Einsatz. Diese lassen sich in vier Obergruppen kategorisieren - Elektronenmikroskopie, Magnetisierungsmessungen, optische Transmissionsmessungen und Rheometrie. Im Folgenden werden diese Messverfahren vorgestellt.

4.1 Elektronenmikroskopie

Elektronenmikroskopie wurde in dieser Arbeit verwendet, um die geometrischen Abmessungen der synthetisierten Nickel Nanostäbe zu charakterisieren. Sämtliche in dieser Arbeit verwendete elektronenmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM, JEOL JEM-2011) bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV angefertigt. Da es sich hierbei um ein weit verbreitetes Standardverfahren handelt [85], wird im Folgenden lediglich die Probenpräparation und Auswertung ausgeführt.

Zur Präparation der TEM-Proben wurde ein Tropfen der Nanostab-Wasser-Suspension von etwa 10 μL auf ein Kohlestoff-beschichtetes Kupfernetz gegeben und vor Einschleusen mindestens zwei Stunden getrocknet. Die Aufnahmen der auf dem Kohlestofffilm zurückgebliebenen Stäbe wurden mit Hilfe der Software ImageJ (1.47v) hinsichtlich Morphologie und Größenverteilung auf Basis von etwa 300 Einzelstäben ausgewertet. Abbildung 4.1 zeigt ein Beispiel einer TEM-Aufnahme und die zugehörigen Häufigkeitsverteilungen der Stablänge und -durchmesser.

4.2 Magnetisierungsmessungen

Winkelabhängige Magnetisierungsmessungen wurden mit einem Vibrating Sample Magnetometer (VSM) durchgeführt. Zusätzliche Untersuchungen der Vektorkomponenten der Magnetisierung wurden zudem an einzelnen Proben mit einem Vector VSM (VSSM) am National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, USA vorgenommen. Bei-

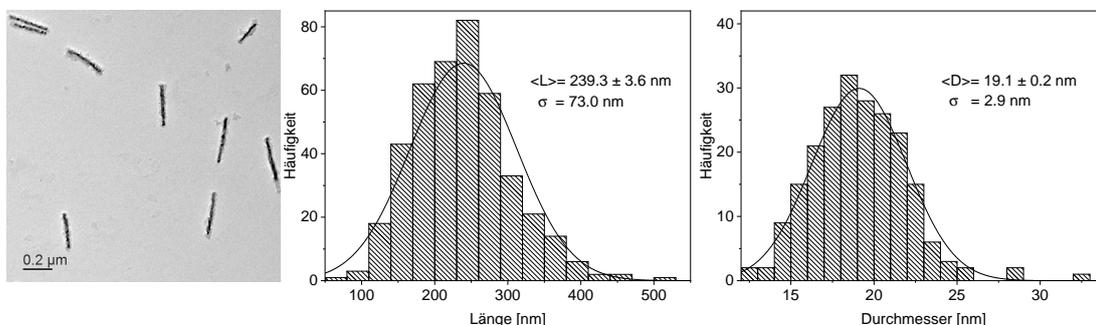


Abbildung 4.1: TEM-Aufnahme einer Ni Nanostab-Probe (a) mit Längen- (b) und Durchmesserverteilung (c).

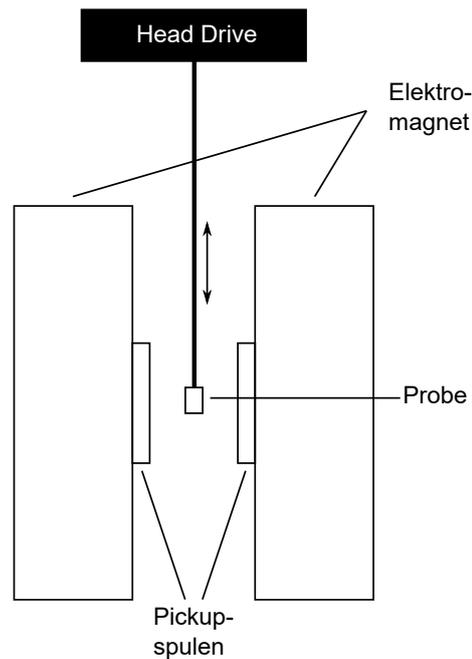


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung eines VSMs.

de Geräte basieren auf demselben Prinzip. Über einen Antrieb (Head Drive) wird die zu vermessende Probe periodisch in Schwingung versetzt. Diese Schwingung bewirkt eine zeitliche Änderung der magnetischen Flussdichte und induziert somit eine Spannung in den zwei Pickup-Spulenpaaren, die proportional zum magnetischen Moment der Probe ist. Statische äußere Felder tragen nicht zum Signal bei. Nach vorheriger Kalibrierung mit beispielsweise einer standardisierten Nickel-Kugel ist es möglich, das magnetische Moment in Abhängigkeit der angelegten Feldstärke aufzunehmen. Abbildung 4.2 zeigt eine schematische Darstellung des Messaufbaus.

Das im Labor der Arbeitsgruppe verwendete Lakeshore 7300-VSM verfügt über ein ortsfestes Helmholtzspulenpaar mit einem maximalen Feldbereich von ± 8000 Oe und ermöglicht die Rotation der Probe relativ zum angelegten Feld. Das magnetische Moment kann damit jedoch lediglich parallel zum angelegten Feld detektiert werden. Im Gegensatz dazu befindet sich beim VVSM die zu vermessende Probe ortsfest zwischen zwei senkrechten Paaren von Pickup-Spulen, während die Feldspulen mit einem maximalen Feldbereich von ± 20000 Oe drehbar gelagert sind. Dies ermöglicht es, innerhalb der durch die Pickup-Spulen-Paare aufgespannten Ebene die Vektorkomponenten der Magnetisierung zu ermitteln. Nach Herstellerangaben weist das verwendete VSM ein Grundrauschen von $5 \cdot 10^{-6}$ emu und eine Ausgabestabilität von $\pm 0.05\%$ auf. Die entsprechenden Unsicherheiten liegen bei sämtlichen in dieser Arbeit dargestellten Messungen innerhalb der Symbolgröße. Die reale Messunsicherheit ist vermutlich etwas größer, kann jedoch nicht genauer beziffert werden.

4.2.1 Messverfahren

VSM - Feldabhängige Magnetisierungsmessung

Nach Ausrichten der Stäbe in einer 10 wt%-Gelatinematrix (siehe Kapitel 3) wurde die hysteretische Magnetisierungskurve aufgezeichnet, indem eine Feldrampe von $8000 \text{ Oe} \rightarrow -8000 \text{ Oe} \rightarrow$

8000 Oe punktweise abgefahren wurde. Die Schrittweite wurde dabei in Hinblick auf die Koerzitivfeldstärken der Nanostäbe für $|H| > 2500$ Oe zu $\Delta H = 100$ Oe und für $|H| \leq 2500$ Oe zu $\Delta H = 25$ Oe gewählt. Die Magnetisierung pro Punkt wurde über einen Zeitraum von 10 s über 100 Einzelmessungen gemittelt. Die Winkelabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften wurde durch Messungen unter verschiedenen Winkeln zwischen Stabachse und Feld zwischen 0 und 90° untersucht.

VSM - Magnetisierungsremanenz

Den Ausgangspunkt von Magnetisierungsremanenzmessungen stellt der entmagnetisierte Zustand dar. Um diesen näherungsweise zu erreichen, wurde die Probe alternierend einem positiven und negativen Feld mit stetig abnehmender Amplitude entlang der Texturachse ausgesetzt. Stäbe, deren H_c nicht mehr überschritten wird, verbleiben in der Orientierung der letzten Ummagnetisierung. Unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung von H_c führt dies bei hinreichend kleiner Amplitudenschrittweite dazu, dass die magnetischen Momente des Stabensembles gleichmäßig in beide Richtungen der Texturachse ausgerichtet sind und das Gesamtmoment verschwindet. Die Messung erfolgte, indem jeweils eine Feldstärke H_m angefahren, anschließend das Feld wieder auf 0 reduziert und die verbleibende Magnetisierung in Feldrichtung gemessen wurde. Die Messgröße stellte die diesem Feld zugehörige Remanenz $m_m(H_m)$ dar.

VSM - Entmagnetisierungsremanenz

Entmagnetisierungsremanenzmessungen wurden durchgeführt, indem zunächst ein Sättigungsfeld $-H_{sat}$ angelegt, dann die Zielfeldstärke H_D angefahren, und schließlich das Feld auf 0 reduziert wurde. Wiederum stellte die Remanenz $m_D(H_D)$ die Messgröße dar.

VVSM - Feldabhängige Magnetisierungsvektormessung

Für die Durchführung der Magnetisierungsvektormessungen wurden Nanostab-Gelatine-Gelkomposite hergestellt und im isotropen Zustand an das NIST verschickt. Das Gelatine-Gel wurde von der dort angestellten Kooperationspartnerin Cindi L. Dennis, PhD, bei 60°C aufgeschmolzen, in einem Ultraschallbecken über mindestens eine Minute homogenisiert und eine Menge von 75 mg in einen Flüssigprobenhalter gefüllt. Die Stäbe wurden ausgerichtet, indem während des Abkühlens auf Raumtemperatur und somit der Gelbildung über einen Zeitraum von etwa 50 Stunden ein Feld von 5000 Oe angelegt wurde. Für die Magnetisierungsmessungen wurde eine Feldrampe von 0 Oe \rightarrow 19000 Oe \rightarrow -19000 Oe \rightarrow 19000 Oe gewählt. Vor jeder Feldrampe wurden die Stäbe entlang ihrer langen Achse gesättigt, um einen definierten Ausgangszustand sicherzustellen. Die Winkelabhängigkeit des Magnetisierungsvektors wurde über Drehung der Feldspulen für Winkel zwischen 0 und 90° untersucht.

Um die über diese Messverfahren erhaltenen Daten auswerten zu können, müssen diese zunächst verarbeitet und korrigiert werden.

4.2.2 Verarbeitung und Korrektur der Messdaten

Aufgrund der umgebenden wasserhaltigen Gelatinematrix und dem Probenhaltermaterial (Teflon) ist dem richtungsabhängigen ferromagnetischen Signal der Ni-Nanostäbe ein isotropes diamagnetisches Signal in Feldrichtung überlagert. Dies macht sich in den Daten durch eine negative Steigung der Magnetisierung mit zunehmender Feldstärke bemerkbar. Weiterhin

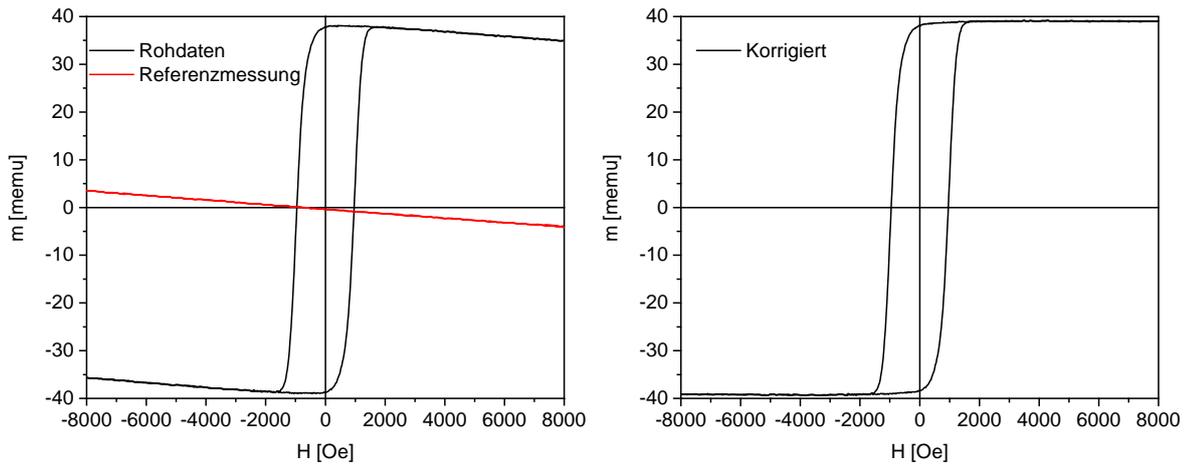


Abbildung 4.3: Links: Rohdaten einer feldabhängigen Magnetisierungsmessung bei Parallelstellung von Ausrichtungsachse und Feld (schwarz), sowie Referenzmessung eines Gelatine-Gels ohne Nanostäbe in identischem Probenhalter (rot), Rechts: Mit Hilfe der Referenzmessung korrigierte Messdaten.

kann es durch leichte Fehlorientierung zu einer Verschiebung des Absolutwerts des magnetischen Moments kommen. Da für die Analyse der Daten nur die Signatur der ferromagnetischen Stäbe relevant ist, müssen diese Messartefakte korrigiert werden.

Eine Möglichkeit besteht darin, eine Referenzmessung durchzuführen, bei der das Magnetisierungsverhalten von einem Gelatinehydrogel ohne Nanostäbe bei ansonsten gleichen Voraussetzungen gemessen wird. Aus dem so erhaltenen Signal kann eine Steigung und eine Verschiebung ermittelt werden, um die die Probandaten korrigiert werden. Abbildung 4.3 zeigt exemplarisch eine unkorrigierte Magnetisierungskurve von Nickelnanostäben, deren lange Achsen parallel zum Feld orientiert sind, sowie eine Messung an Gelatine ohne magnetische Phase. Durch die Korrektur um die Referenzmessung verschwinden sowohl die negative Steigung, als auch die Verschiebung, sodass lediglich die ferromagnetische Signatur zurückbleibt.

Da die Stäbe nachweislich ein ausgeprägtes Sättigungsverhalten zeigen, bietet es sich an, die zu korrigierende Steigung und Verschiebung direkt aus den Rohdaten zu ermitteln. Diese Methode ist zwar prinzipiell weniger exakt, spart jedoch zum einen zusätzliche Messungen und ist zum anderen weniger empfindlich gegenüber leichten Unterschieden in der Positionierung. Die Korrektur anhand der Rohdaten erfolgt mit folgenden Regeln:

1. Die feldabhängige Steigung der Magnetisierung in Sättigung wird bei $\theta = 0$ nahe des Maximalfelds über mindestens 10 Datenpunkte bestimmt und von den Rohdaten abgezogen.
2. Der Absolutwert der steigungsbereinigten Magnetisierung in Sättigung wird im positiven und negativen Feldbereich jeweils über mindestens 10 Datenpunkte gemittelt. Die Hälfte der Differenz beider Beträge ergibt die zu korrigierende Verschiebung.

Diese Korrektur kann ohne Weiteres nur auf die Ergebnisse von Messungen der Parallelkomponente angewendet werden. Bei hinreichend hoher Signalstärke ist für die Senkrechtkomponente der Magnetisierung keine solche Korrektur notwendig, da keine diamagnetischen Beiträge in diese Richtung auftreten sollten. Bei schwacher Signalstärke können dennoch Messartefakte auftreten, die für eine sinnvolle Analyse korrigiert werden müssen. Im Gegensatz zur Parallelkomponente erwartet man hier jedoch bereits von Modellseite in einem breiten Winkelbereich

auch bei hohen Feldstärken eine signifikante Reststeigung. Details zur Korrektur in diesem Fall finden sich im Anhang.

4.2.3 Bestimmung der Switching-Field-Distribution aus der feldabhängigen Entmagnetisierungsremanenz

Bei idealen uniaxialen Eindomänenpartikel entspricht eine irreversible Magnetisierungsänderung dem Sprung von einem Hystereseseast auf den anderen, also einem Sprung der Nullfeldmagnetisierung um 180° . Für vollkommen identische Partikel würde dieser Sprung im Stoner-Wohlfarth-Modell exakt bei einer Feldstärke H_{sw} auftreten. Reale Systeme weisen hingegen eine gewisse Variation in ihren magnetischen Eigenschaften auf. Eine Möglichkeit die Verteilung der Umklappfelder darzustellen, stellt die Switching-Field-Distribution $P(h)$ dar. Diese kann für Stoner-Wohlfarth-Partikel im Spezialfall $\theta = 0^\circ$ direkt aus der Ableitung der steigenden Äste der Magnetisierungskurve $m(H)$ nach der Feldstärke ermittelt werden [86], da hier die Magnetisierung einer Überlagerung der kastenförmigen Hysteresen der Einzelpartikel entspricht:

$$P(h) = \left| \frac{1}{2} \frac{d \cos \phi}{dh} \right|. \quad (4.1)$$

Für Winkel $\theta \neq 0^\circ$ ist dies nicht möglich, da hier reversible Ummagnetisierungen dem irreversiblen Umklappen überlagert sind. Eine Abhilfe bietet die Entmagnetisierungsremanenz.

Die Entmagnetisierungsremanenz stellt ein Maß für die feldabhängige Magnetisierungsumkehr aus einem unidirektional magnetisierten Ausgangszustand dar. Da die Aufnahme des Messwerts bei Nullfeld vorgenommen wird, tragen lediglich irreversible Ummagnetisierungen zu einer Änderung bei. Unter der Annahme, dass sich die einzelnen Partikel wie Eindomänenpartikel verhalten, bildet $m_D(H)$ den kumulativen Anteil an Partikeln ab, der bei einer Feldstärke H ummagnetisiert ist. Eine Entmagnetisierungsremanenz von 0 kennzeichnet demnach die Feldstärke, bei der die magnetisierungsgewichtete Hälfte aller Partikel ihre Magnetisierung umgekehrt haben. Sie entspricht damit dem mittleren Umklapp- oder Switchingfeld $\langle H_{sw} \rangle$ des Partikelensembles.

Um eine Switching-Field-Distribution auch für Inklinationwinkel $\theta \neq 0^\circ$ zu bestimmen, kann analog zum zuvor beschriebenen Verfahren die Entmagnetisierungsremanenz nach der Feldstärke abgeleitet werden. Problematisch sind dabei jedoch die wegen des erhöhten Messaufwands bedingten Kompromisse hinsichtlich der Punktdichte und des Signal-Rausch-Verhältnisses (siehe Abbildung 4.4), die eine direkte Ableitung ohne weitere Verarbeitung der Daten praktisch unmöglich macht. Um dennoch eine Abschätzung zur Form der Verteilung machen zu können, wurde die gemessene Entmagnetisierungsremanenz mit einer kumulierten Verteilungsfunktion angepasst. Als Grundlage wurden dafür entsprechend der Gestalt zuvor bestimmter Switching-Field-Distributions [49] zwei überlagerte Gaußverteilungen mit den jeweiligen Mittelwerten $\mu_{1,2}$ und Standardabweichungen $\sigma_{1,2}$ gewählt:

$$m_D(H_D) = \frac{A}{2} \cdot \left(c \cdot \operatorname{erfc} \left(-\frac{H_D - \mu_1}{\sqrt{2\sigma_1^2}} \right) + (1 - c) \cdot \operatorname{erfc} \left(-\frac{H_D - \mu_2}{\sqrt{2\sigma_2^2}} \right) \right) + m_{D,0}, \quad (4.2)$$

wobei c den Gewichtungsfaktor, A und $m_{D,0}$ Skalierungs- und Verschiebungsparameter, und erfc die komplementäre gaußsche Fehlerfunktion darstellen. Die Ableitung dieser Funktion nach H ergibt eine Abschätzung der intrinsischen Switching Field Distribution der Nanostäbe bei Inklinationswinkeln $\theta \neq 0^\circ$. Wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist, stimmt die Position des Peak-Maximums in guter Näherung mit $H(m_D = 0)$ überein.

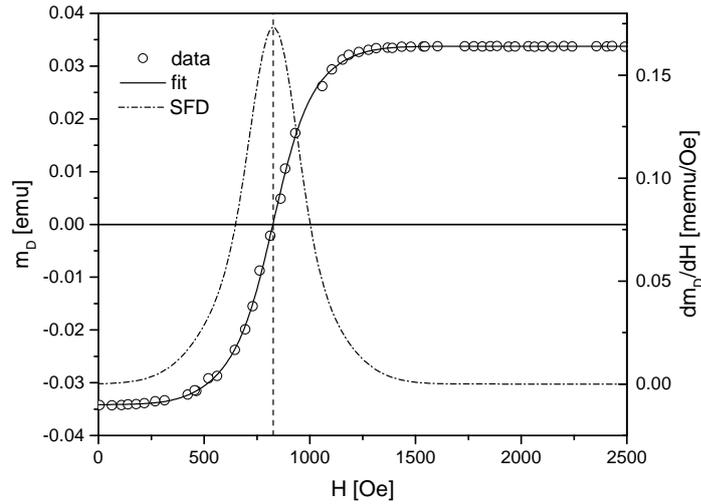


Abbildung 4.4: Bestimmung der Switching-Field-Distribution einer Nanostabprobe einem Inklinationswinkel von $\theta = 25^\circ$ über Anpassung der Entmagnetisierungsremanenz mit der Verteilungsfunktion zweier überlagerter Normalverteilungen. Die Position des Peakmaximums stimmt in guter Näherung mit $H(m_D = 0)$ überein.

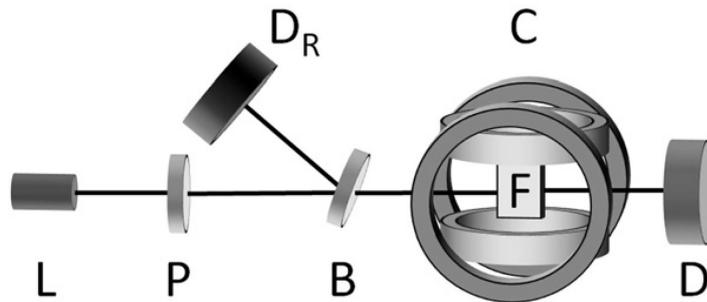


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Messaufbaus für optische Transmissionsmessungen. Aus [41]

4.3 Optische Transmissionsmessungen

Magnetfeldabhängige optische Transmissionsmessungen stellen eine zentrale Methode dieser Arbeit dar. Hier wird ausgenutzt, dass die Nickelnanostäbe neben ihrer magnetischen Anisotropie auch eine kolineare optische Anisotropie aufweisen. Dies ermöglicht es, die mittlere Orientierung eines Stabensembles aus der Extinktion von linear polarisiertem Licht zu ermitteln, und auf Grundlage geeigneter Modelle Rückschlüsse auf Partikel- oder Matriceigenschaften zu ziehen. Für die durchgeführten Untersuchungen wurden verschiedene auf diesem Grundkonzept basierende Methoden angewendet, die sich in quasistatische optische Transmission (DC-OT, siehe Kapitel 2.2.2 und 2.2.3) und dynamische Transmission (OF-OT, siehe Kapitel 2.2.4) unterteilen lassen. Beide Messmodi verwenden den gleichen in Abbildung 4.5 skizzierten Aufbau.

4.3.1 Messaufbau

Ein He-Ne-Laser **L** emittiert Licht mit einer Wellenlänge $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, das auf ein drehbares $\lambda/2$ -Plättchen **P** trifft, durch das die Polarisationsrichtung vorgegeben werden kann. Über einen Strahlteiler **B** wird ein Teil des Strahls zu Referenzdetektor **D_R** hin ausgekoppelt. Der Hauptstrahl trifft auf eine Küvette **F**, die die Fluid- oder Gelprobe enthält und sich zwischen zwei senkrecht gekreuzten Helmholtzspulenpaaren **C** befindet, die abhängig von der Feldfrequenz über zwei bipolare Netzgeräte (KEPCO BOP 72-14MG 1 kW [0 – 200 Hz]) bzw. Audioverstärker (Raveland XCA 1002 [200–5000 Hz]) angesteuert werden. Nach Durchqueren der Probe trifft das Licht schließlich auf den Hauptdetektor **D**. Probenunabhängige Schwankungen in der Laserintensität werden kompensiert, indem das Verhältnis von Hauptdetektor- und Referenzdetektorspannung $R = U_D/U_{D_R}$ gebildet wird. Der gesamte Aufbau befindet sich zur Abschirmung von äußeren Lichtquellen in einer lichtundurchlässigen Kunststoffgehäuse.

4.3.2 DC-Fluid-Messung

Für die Durchführung einer DC-Fluid-Messung wird eine bestimmte Menge des konzentrierten Ausgangsfluids mit etwa 2 mL verdünnt, im Ultraschallbecken homogenisiert und in die Küvette gefüllt. Nun wird eine Feldrampe von 0 bis 10 mT einmal parallel und einmal senkrecht zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts durchgefahren und bei jedem angefahrenen Feldwert die transmittierte Intensität aufgezeichnet. Es liegt messtechnisch nahe, die jeweiligen transmittierten Intensitäten $I_{\perp,\parallel}(H)$ auf die Intensität eines isotropen Ensembles von Stäben $I_x = I(H = 0)$ zu normieren. Dieser Fall entspricht Gleichung 2.73:

$$\frac{I(H)_{\perp,\parallel}}{I_x} = \exp(-Ns(\langle C_{ext} \rangle_{\perp,\parallel}(H) - \langle C_{ext} \rangle_x)) \quad (4.3)$$

Für die Anpassung der Messdaten wurde ein Skript verwendet, das die Extinktionsquerschnitte auf Basis von FEM-Simulationsergebnissen als Funktion der geometrischen Abmessungen L und D interpoliert. Details zu dieser Auswertung finden sich in [41]. Bei Vorgabe der aus TEM-Aufnahmen bestimmten mittleren Stablänge L bleiben als freie Fitparameter lediglich die Partikelzahl pro Einheitsvolumen N_v , sowie der Durchmesser D . Aus Letzterem lässt sich nach der Anpassung unmittelbar das Partikelvolumen $V = L\pi D^2/4$ sowie das magnetische Moment $m = M_S V$ bestimmen.

Eine zusätzliche Messung der transmittierten Intensität einer Wasserprobe ohne Nanostäbe I_0 ermöglicht die Bestimmung eines feldunabhängigen Extinktionsanteils n_a . Dieser Wert stellt ein Maß für den Anteil an unmagnetischen Agglomeraten dar und bietet einen Anhaltspunkt zur Charakterisierung der Probengüte und zeitlichen kolloidalen Stabilität. Die Zahl der feldabhängig beweglichen Partikel pro Einheitsvolumen beträgt dann $N_f = N(1 - n_a)$. Mit

$$I_x = I_0 \exp(-Nh\langle C_{ext} \rangle_x) \quad (4.4)$$

ergibt sich nach Umformen

$$n_a = 1 + \frac{N_f h C_{ext,x}}{\ln(I_x/I_0)}. \quad (4.5)$$

4.3.3 DC-Gel-Messung

Mit DC-Gel-Messungen wird die feldabhängige Rotation $\vartheta(H)$ von Nickel-Nanostäben in elastischen Matrizen untersucht. Dies ermöglicht es zu analysieren, ob das magnetische Drehmoment $T_m(H)$ qualitativ und quantitativ akkurat modelliert wird.

Der verwendete Aufbau ist konzeptionell identisch mit dem für DC-Fluid-Messungen verwendeten. Anstatt zweier gekreuzter Spulenpaare kommt hier jedoch ein einzelnes wassergekühltes Elektromagnetenspulenpaar (Bruker, B-E10) zum Einsatz, das erheblich größere maximale Feldstärken ($H \leq 3000$ Oe) ermöglicht.

Die Orientierung der Stäbe lässt sich nach einmaliger Messung der Extremalwerte aus der transmittierten Intensität bestimmen, ohne eine genaue Kenntnis des mittleren Extinktionsquerschnitts C_{ext} vorauszusetzen, siehe Kapitel 2.2.3. Diese notwendige Referenzmessung erfolgt, indem bei fester Probenpositionierung die Polarisationsrichtung über Rotation des $\lambda/2$ -Plättchens variiert und jeweils die transmittierte Intensität gemessen wird, wie exemplarisch in Abbildung 4.6 (a) gezeigt. Im Vergleich zur direkten Messung der Extremalwerte an nur zwei Punkten bietet dieses Vorgehen die Möglichkeit, die Ausrichtung der Probe genau zu ermitteln. Zusätzlich wird der Einfluss eventueller kurzfristiger Intensitätsschwankungen, die trotz des Referenzdetektors auftreten, minimiert.

Die feldabhängige Rotationsmessung erfolgt, indem bei fester Polarisatorstellung die transmittierte Intensität als Funktion des angelegten Felds gemessen wird, siehe Abbildung 4.6 (b). Als Ausgangsorientierung wird $\vartheta' = 45^\circ$ gewählt. Dies bietet den Vorteil, dass hier eine Orientierungsänderung in einer größtmöglichen Intensitätsänderung resultiert und somit die Sensitivität maximiert wird. Für jeden Feldwert kann aus der transmittierten Intensität die Orientierung der Partikel $\vartheta_0(H)$, und daraus unmittelbar der Rotationswinkel $\vartheta(H) = \vartheta_0(H) - \vartheta'$ ermittelt werden. Abbildung 4.6 (c) zeigt ein Beispiel für eine solche Messung.

Um die Modellierung des auf die Stäbe wirkenden magnetischen Drehmoments zu überprüfen, wird wie in Kapitel 2.1.7 beschrieben ϑ als Funktion des modellierten magnetischen Drehmoments T_m aufgetragen. Bei qualitativ korrekter Modellierung ergibt sich eine Gerade, Abbildung 4.6 (d), deren Steigung nach Gleichung 2.50 umgekehrt proportional zum Schermodul der Matrix G und der Volumenkonstante K_V ist:

$$\frac{\vartheta}{T_m} = \frac{1}{K_V G}. \quad (4.6)$$

Da sowohl G als auch K_V unabhängig experimentell bestimmt werden können, kann überprüft werden, ob das auf die Stäbe wirkende Drehmoment auch quantitativ zuverlässig modelliert wurde.

4.3.4 Dynamische Transmissionsmessungen (OF-OT)

Optische Transmissionsmessungen im oszillierenden Feld wurden in dieser Arbeit dazu verwendet, die hydrodynamischen Volumina K_V der verwendeten Nickel-Nanostäbe zu charakterisieren und die Gelbildung von Polyacrylamidgelen in situ zu untersuchen. Die Grundlagen des Messverfahrens sind in Kapitel 2.2.4 beschrieben.

Das oszillierende Magnetfeld wird realisiert, indem einem statischen Feld $H_y = H_0$ ein dazu senkrecht Wechselfeld $H_x(\omega)$ mit Feldamplitude $H_{x0} = H_0 \sin \beta_0$ überlagert wird. Eine durch diese technische Umsetzung bedingte leichte Variation in der Feldamplitude ($\approx 2\%$ bei $\beta_0 = 12^\circ$) ist experimentell vernachlässigbar. Da die verwendeten Bipolar-Netzteile lediglich für Frequenzen bis 400 Hz geeignet sind, wird für höhere Frequenzen bis maximal 5000 Hz bei einer Feldamplitude von 6 mT ein Audioverstärker (Raveland XCA 1002) verwendet. Das optische Signal wird für Licht aufgenommen, das unter einem Polarisationswinkel von 45° zur y-Achse auf die Probe trifft. Dies erzeugt ein symmetrisches optisches Signal und resultiert analog zur DC-Gel-Messung in einer maximalen Sensitivität. Sowohl Detektorsignal als auch Feldstärke werden über ein USB-DAQ-Gerät (National Instruments 6366) aufgezeichnet. Pha-

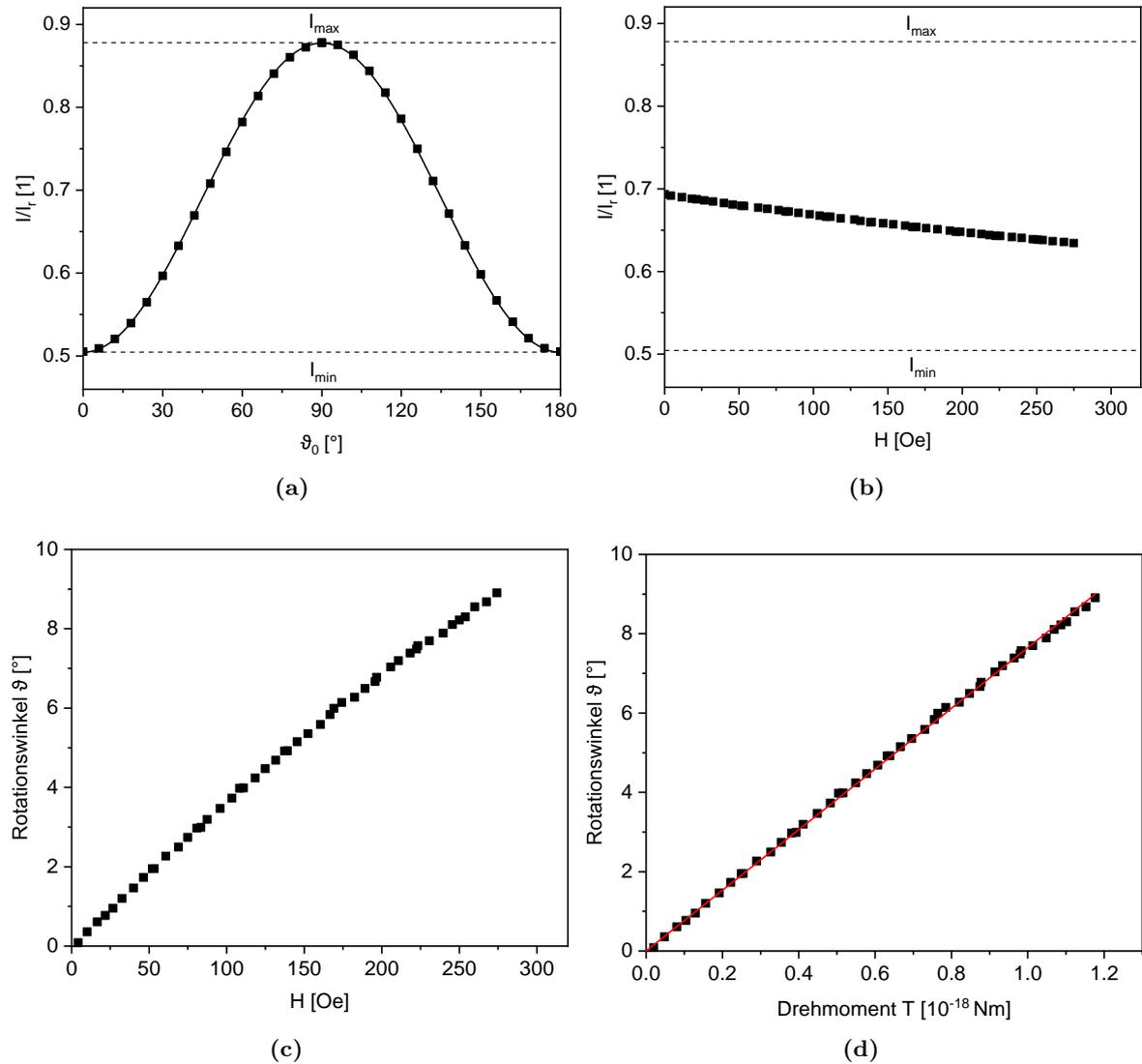


Abbildung 4.6: (a): Transmittierte Intensität in Abhängigkeit des Winkels zwischen kurzer Stabachse und Polarisationsrichtung ϑ_0 . Symbole zeigen Messpunkte, die Linie die Anpassung mit 2.84 zur Bestimmung von I_{min} und I_{max} .

(b): Transmittierte Intensität in Abhängigkeit des angelegten Felds H in einem PAAM-Gel mit einem Inklinationswinkel $\theta = 70^\circ$.

(c): Rotationswinkel der Stäbe ϑ in Abhängigkeit der Feldstärke.

(d): Rotationswinkel ϑ in Abhängigkeit des auf die Stäbe wirkenden Drehmoments (schwarze Punkte) und lineare Anpassung (rot).

senverschiebung und Amplitude der Staboszillation relativ zum angelegten Feld werden über einen in Labview realisierten Lock-In-Algorithmus bestimmt.

Bestimmung von K_V

Die experimentelle Bestimmung von K_V erfolgte, indem in einem rein viskosen Medium mit bekannter Viskosität η_0 eine Referenzmessung durchgeführt wurde. Für vernachlässigbare Schermoduln $G_0 \rightarrow 0$ vereinfachen sich Real- und Imaginärteil der Antwortfunktion, Gleichungen 2.99 und 2.100, zu

$$X'(\omega) = \frac{1}{1 + (\omega\tau_\nu)^2}, \quad (4.7)$$

$$X''(\omega) = \frac{-\omega\tau_\nu}{1 + (\omega\tau_\nu)^2}. \quad (4.8)$$

Die Antwortfunktion hat also die Gestalt einer Debye-Relaxation. Das Minimum von X'' wird bei einer charakteristischen Frequenz

$$\omega_c = 1/\tau_\nu = 1/(K\eta_0) \quad (4.9)$$

erreicht. Mit bekanntem η_0 lässt sich aus ω_c direkt K beziehungsweise bei bekanntem magnetischen Moment m das hydrodynamische Volumen $K_V = Km\mu_0H_0$ bestimmen.

Um möglichst den gesamten Relaxationspeak aufzeichnen zu können, wurde die Viskosität so gewählt, dass das Relaxationsmaximum in die Mitte des praktikablen Messbereichs fiel, also $\approx 50 - 100$ Hz. Dazu wurden Glycerin-Wasser-Mischungen verwendet, deren Viskositäten mit einem Kugelrollviskosimeter (Anton Paar LOVIS 2000 ME) bestimmt wurden. Messungen erfolgten im Regelfall in einem Frequenzbereich von $0.5 - 5000$ Hz bei einer Feldamplitude von $\mu_0H_0 = 6$ mT. Abbildung 4.7 zeigt Realteil (oberer Ast) und Imaginärteil (unterer Ast) einer

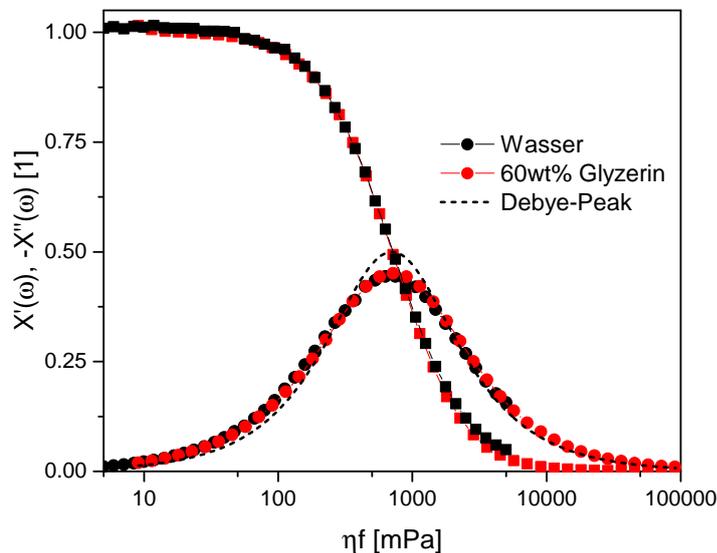


Abbildung 4.7: Realteil (Quadrate) und negativer Imaginärteil (Kreise) der Antwortfunktion X in Abhängigkeit der mit der Viskosität skalierten Frequenz ηf in Wasser (schwarz) und 60 wt.% Glycerin (rot) bei 21°C .

solche Messung in Wasser (schwarz), sowie 60 wt.% Glycerin (rot) bei einer Temperatur von 21°C . Durch Skalierung der Frequenz mit der Viskosität fallen beide Kurven zusammen, wie

bei konstantem K_V zu erwarten. Im Vergleich zum theoretischen Kurvenverlauf für eine einzige Relaxationsfrequenz (Debye-Peak), gezeigt in gestrichelten Linien, ist der Maximalwert von $-X''(\omega_c)$ leicht reduziert und verbreitert. Dies kann durch eine mit einer Lognormal-Verteilung der Relaxationszeiten gewichtete Überlagerung der Debyefunktionen

$$P_{\log N}(\tau_v) = (\sqrt{2\pi}\sigma\tau_v)^{-1} \exp(-0.5 \ln(\tau_v/\tau_v^0)^2 \sigma^{-2}) \quad (4.10)$$

mit dem Positionsparameter $\ln(\tau_v^0)$ und der Breite σ berücksichtigt werden. Aus diesen Parametern folgt als Erwartungswert

$$\bar{\tau}_v = \tau_v^0 \exp(\sigma^2/2) \quad (4.11)$$

und daraus gemäß $\tau_v = K_V \eta_0 / (m \mu_0 H_0)$ der entsprechende Erwartungswert für das hydrodynamische Volumen K_V .

Untersuchung der Gelbildung

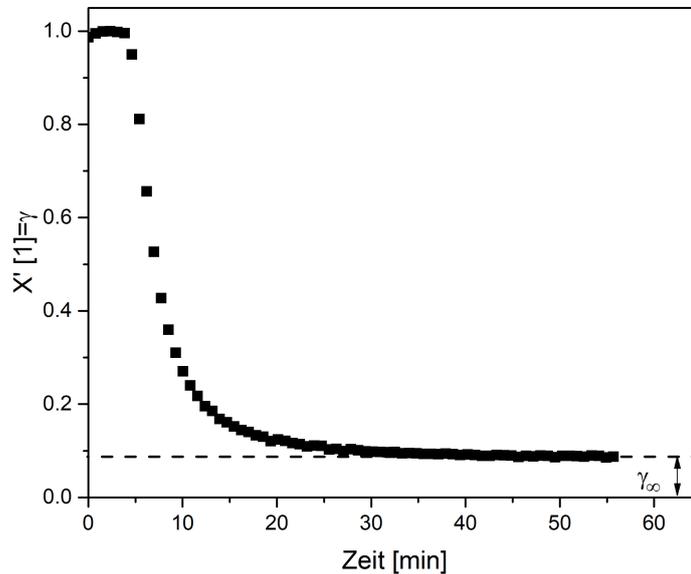


Abbildung 4.8: Realteil der Antwortfunktion X' in Abhängigkeit der Zeit bei $f=2$ Hz und $\mu_0 H_0 = 12$ mT. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wurden einem PAAm-Gel-Precursor TEMED und APS zugesetzt (Rezept C).

Die Gelbildung von Polyacrylamid kann ebenfalls mit Hilfe von Transmissionsmessungen im oszillierenden Feld untersucht werden. Hier wird die Messmethode jedoch leicht abgewandelt. Da sich das System in seinen mechanischen Eigenschaften über einen kurzen Zeitraum stark verändert, ist es nicht möglich, eine mehrminütige frequenzabhängige Messung durchzuführen. Stattdessen wird bei einer festen niedrigen Frequenz $\omega_0 \ll \omega_c$ lediglich der Realteil der Antwortfunktion untersucht. Für den Spezialfall niedriger Frequenzen strebt Gleichung 2.99 gerade gegen

$$X'(\omega_0) = \gamma = 1/(1 + KG). \quad (4.12)$$

Mit zunehmender Ausbildung des Gelnetzwerks und somit zunehmendem Schermodul G nimmt X' ab, wie exemplarisch in Abbildung 4.8 gezeigt. Dies ermöglicht es, den Gelbildungsprozess zeitaufgelöst auf mikroskopischer Skala zu untersuchen. Die asymptotische Annäherung an γ_∞ impliziert, dass die Gelbildung nach etwa 45 Minuten weitestgehend abgeschlossen ist. Aus

dem asymptotischen Grenzwert γ_∞ lässt sich nach zusätzlicher Bestimmung von K_V zudem der Schermodul G des vollständig vernetzten Gels abschätzen.

4.4 Rheometer

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene kommerzielle Rheometer-Setups für die Bestimmung makrorheologischer Referenzwerte verwendet.

Kugelrollviskosimeter

Die Null-Scherraten-Viskosität von Glycerin-Wasser-Mischungen sowie Gelatinesolen wurde mit Hilfe eines mit einer Dichtemesseinheit (Anton Paar DMA 4100 M) gekoppelten Kugelrollviskosimeters (Anton Paar LOVIS 2000 ME) ermittelt. Dichtemessgerät und Kugelrollviskosimeter wurden gleichzeitig mit der zu vermessenden Flüssigkeit befüllt. Die Dichte wird bestimmt, indem ein mit der Flüssigkeit gefülltes U-förmiges Rohr zur Schwingung in Eigenfrequenz angeregt wird. Da das Volumen durch die Geometrie vorgegeben ist, kann somit aus der Verschiebung der Eigenfrequenz im Vergleich zum leeren Rohr die Dichte abgeleitet werden. Die Viskosität wird bestimmt, indem die Fall- oder Rollzeit einer Stahlkugel in einem mit der zu vermessenden Flüssigkeit gefüllten Glasrohr gemessen wird. Aus der Bewegungsgleichung unter Berücksichtigung von Gewichtskraft, Auftrieb und Reibung kann bei bekannter Dichte die dynamische Viskosität η ermittelt werden.

SAOS-Rheometer

Die statischen Schermodule von Gelatine- und Polyacrylamid-Hydrogelen wurden mit Hilfe einer Small Amplitude Oscillatory Shear Rheometers (Thermo Fisher Scientific HAAKE MARS II) mit Kegel-Platte Geometrie (C60/2°) gemessen. Die entsprechenden Materialien wurden vor Gelbildung in den Messaufbau eingefüllt. Um Verdunstungseffekte zu vermeiden, wurde der Messaufbau abgedichtet und zusätzliche Gelproben als Feuchtigkeitsreservoirs in der Probenkammer angebracht. Der statische Schermodul wird gemäß

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (4.13)$$

aus der Steigung einer quasistatischen Scher-Schubspannungsrampe $\tau(\gamma)$ mit einer Rampengeschwindigkeit von 1/6 Pa/s bestimmt.

4.5 FEM-Simulation

Finite-Elemente-Methode (FEM)-Simulationen wurden verwendet, um die mechanische Wechselwirkung von rotierenden Nickel-Nanostäben in einer elastischen Matrix zu untersuchen. Diese Methode wurde gewählt, da eine mathematische Beschreibung entsprechend Kapitel 2.3 für die spezielle Stabform bislang nicht bekannt ist. Selbst mit dem dort ausgeführten hochsymmetrischen System von idealen interagierenden Kugeln stellt die Herleitung von geschlossenen Wechselwirkungstermen eine äußerst aufwendige Aufgabe dar. Bei der FEM wird hingegen die zu analysierende Struktur durch einen Gitterbildungs-Algorithmus (Meshing) in eine Vielzahl mathematisch einfacher zu beschreibender Elemente aufgeteilt und die Reaktion des Gesamtkörpers unter beispielsweise einer äußeren Belastung durch das Verhalten der interagierenden Einzelemente angenähert. Die zugrundeliegenden Differentialgleichungen werden

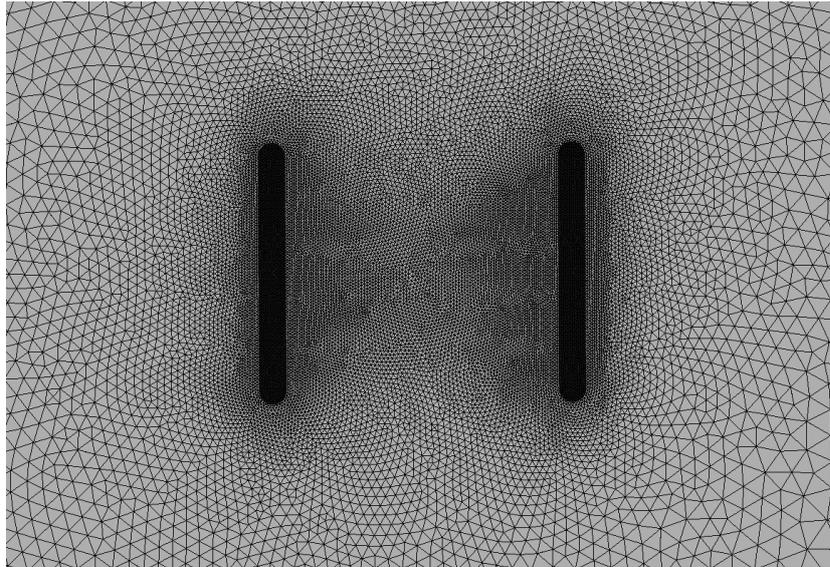


Abbildung 4.9: Mesh zweier Stäbe mit einem reduzierten Abstand von $x/L = 1.15$.

von modernen FEM-Softwarepaketen (z.B. Abaqus oder COMSOL) automatisch für die erzeugte Meshstruktur unter Vorgabe der Randbedingungen und Problemstellung aufgestellt und gelöst.

Um die Wechselwirkung von Stäben zu analysieren, wurde eine ausgedehnte würfelförmige linear elastische Matrix erzeugt, in der sich die Stäbe als unverformbare Einschlüsse befinden. Um Randeffekte zu vermeiden, wurde die Dimension der Matrix so gewählt, dass die charakteristische Stablänge über eine Größenordnung kleiner war als die Kantenlänge. Um Bewegungen der Gesamtstruktur auszuschließen, wurden als Randbedingung die Matrixflächen translatorisch fixiert. Die Mesh-Erzeugung erfolgte mit dem Mesh-Modul der kommerziellen FEM-Suite Abaqus-CAE unter Verwendung quadratisch tetraederförmiger Elemente mit zehn Stützstellen (C3D10). Abbildung 4.9 zeigt exemplarisch das Schnittbild eines so erzeugtes Meshs auf Partikelebene. Da die größten Verformungen und Spannungen in der Nähe der Partikel zu erwarten sind, ist die lokale Meshdichte nahe deren Oberfläche im Vergleich zur restlichen Matrix erhöht. Um eine bessere Übersicht zu gewährleisten, sind die stabförmigen Einschlüsse schwarz gekennzeichnet. Die der Simulation zugrundeliegenden Differentialgleichungen wurden mit dem Solver-Modul Abaqus/Standard gelöst.

5 Ergebnisse - Modellierung des magnetischen Drehmoments

In dieser Arbeit wird die zuverlässige quantitative Modellierung der Drehmomente im Hinblick auf die Anwendung von Nickel-Nanostäben als aktive Komponenten in weichelastischen Aktoren untersucht. Wie eingehend im Detail beschrieben, sind folgende Aspekte zu untersuchen:

1. **Quantitative Modellierung des magnetischen Drehmoments:** Unter welchen Einschränkungen, beziehungsweise mit welchen Modifikationen ermöglicht das bislang verwendete Stoner-Wohlfarth-Modell mit einer effektiven Anisotropiekonstante K_{eff} eine quantitative Modellierung des magnetischen Drehmoments beziehungsweise der Partikelrotation?
2. **Bestimmung von Grenzfeldstärken zur Vermeidung unerwünschter Ummagnetisierung:** Bis zu welchem Feldbereich kann bei Inklinationswinkeln $\theta > 90^\circ$ irreversible Ummagnetisierung vermieden werden?
3. **Geeignetes Matrixsystem für Nanostab-Hydrogel-Komposite:** Lässt sich ein alternatives Matrixsystem implementieren, das gegenüber den bislang verwendeten Gelatinegelelen verbesserte Eigenschaften aufweist?
4. **Einfluss von Vielteilcheneffekten:** Müssen bei hohen Partikelkonzentrationen interpartikuläre Wechselwirkungen bei der Modellierung der Partikelrotation berücksichtigt werden?

Der erste Teil des Ergebniskapitels beschäftigt sich mit den ersten beiden Fragestellungen. Anhand eines weitestgehend geschlossenen Fallbeispiels wird mit mehreren Messverfahren an einer einzelnen Probe untersucht, unter welchen Bedingungen das Stoner-Wohlfarth-Modell korrekte Vorhersagen trifft, wo wesentliche Abweichungen auftreten und was die Ursachen dafür sind. Zunächst wird exemplarisch die strukturelle Vorcharakterisierung der Nanostabprobe S32 vorgestellt. Nach der Längenbestimmung mittels TEM werden über statische und dynamische feldabhängige optische Messverfahren die Teilchendichte im Kolloid N , das mittlere magnetische Moment m und das hydrodynamische Volumen der Partikel K_V bestimmt. Eine genauere Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften erfolgt durch Magnetisierungsmessungen im VSM. Neben regulären Hysteresekurven werden Entmagnetisierungsremanenzmessungen analysiert, um Einblicke in sowohl die reversiblen, als auch die irreversiblen Ummagnetisierungseigenschaften der Stäbe zu erlangen. In Kombination mit den Ergebnissen von Magnetisierungs-Vektor-Messungen wird daraufhin die korrekte Modellierung des Drehmoments durch das Stoner-Wohlfarth-Modells überprüft und mittels quasistatischer feldabhängiger Transmissionsmessungen an einer verdünnten Nanostab/Gelatinehydrogel-Probe verifiziert.

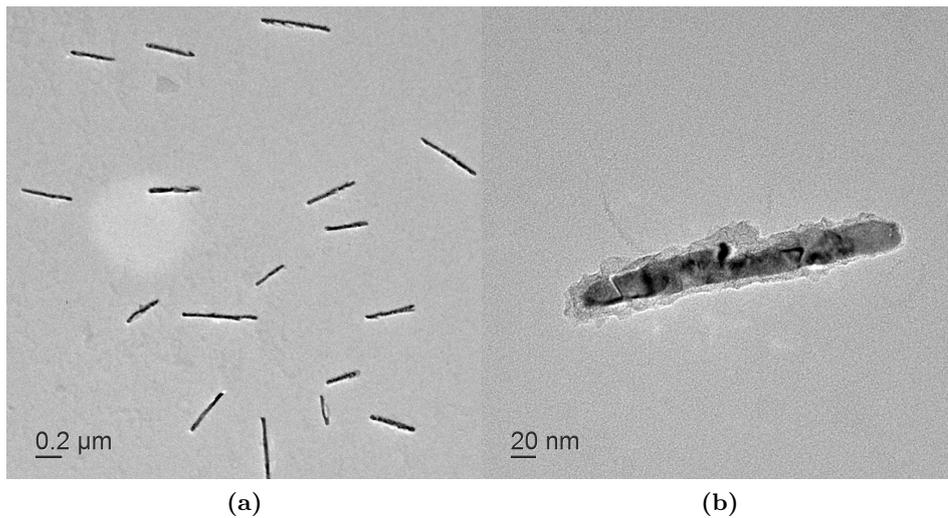


Abbildung 5.1: TEM-Hellfeld-Aufnahmen von Stäben der Probe S32 in verschiedenen Vergrößerungen.

5.1 Strukturelle Charakterisierung

Abbildung 5.1 zeigt Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe S32. Die Stäbe weisen eine zylindrische Form, sowie eine deutliche Polydispersität in Form einer Längen- und Durchmesser-Verteilung auf. Um diese zu charakterisieren, wurden Aufnahmen von über 300 Stäben untersucht und ausgewertet. Für die präsentierte Probe ergab sich eine mittlere Länge von $\langle L \rangle = 342 \text{ nm}$ mit einer Standardabweichung $\sigma_L = 70 \text{ nm}$ und ein mittlerer Durchmesser von $\langle D \rangle = 20 \text{ nm}$ mit einer Standardabweichung $\sigma_D = 3 \text{ nm}$. Daraus resultieren ein mittleres Volumen $V = \langle L \rangle \pi \langle D \rangle^2 / 4 = 1.1 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3$ und ein Aspektverhältnis von $n = \langle L \rangle / \langle D \rangle = 17.1$.

Teilabbildung (b) zeigt die Vergrößerung eines einzelnen Stabes. Hier ist ersichtlich, dass die Nanostäbe in mehrererlei Hinsicht von einem ideal homogenen Partikel abweichen. Neben strukturellen Inhomogenitäten der Teilchenkontur zeigt sich eine polykristalline Substruktur in Form von Kontrastvariationen innerhalb des einzelnen Stabes. Weiterhin ist auch eine dünne Schicht um den Stab zu erkennen, die aus einem weniger kontrastreichen Material besteht als der Nickelkern. Die Struktur der Schicht ist inhomogen und weist über die Stablänge Dickenfluktuationen auf. Eine weitere Behandlung der Stäbe mit stärker konzentrierter Natronlauge bewirkt keine Abnahme der Dicke dieser Schicht. Aus welchem Material diese Schicht besteht, ist bislang nicht bekannt. Da während des Herauslösen der Stäbe aus der Aluminiumoxidmatrix Polyvinylpyrrolidon als Surfactant beigegeben wird, ist zu erwarten, dass sich daraus eine organische Schicht um die Stäbe bildet, die für eine sterische Stabilisierung der Partikel sorgt. In Anbetracht der wirkenden Beschleunigungsspannungen im TEM ($U = 200 \text{ kV}$) sollte diese allerdings transparent sein und somit keinen signifikanten Kontrast liefern. Zudem würde die so aufgenommene Schichtdicke nicht die tatsächlichen Eigenschaften im Lösungsmittel wiedergeben, da Polymerschichten bei der notwendigen Trocknung vor Einschleusen in das Mikroskop kollabieren. Eine andere Möglichkeit ist, dass die im Mikroskop sichtbare Schicht beim Auflösen der Aluminiumoxidschicht in Natronlauge entsteht. Durch die Reaktion von Natriumhydroxid mit Aluminiumoxid und Aluminium bilden sich je nach experimentellen Bedingungen Aluminiumhydroxid oder Natriumaluminat, die sich an den Staboberflächen sammeln könnten. Eine weitere mögliche Erklärung ist, dass es sich um eine Nickeloxid-Schicht

handelt. Diese bildet sich bei Kontakt von Nickel und Sauerstoff und formt in kurzer Zeit eine < 1 nm dünne Schicht, die weitere Oxidation verhindert [87]. Da sich die Stäbe in einer wässrigen Suspension befinden, muss eine solche Schicht existieren. Als alleinige Erklärung reicht die erwartete Schichtdicke jedoch nicht aus. Nur auf Basis der TEM-Aufnahmen kann nicht abschließend geklärt werden, über welche Materialzusammensetzung die beobachtete Schicht verfügt.

Keines der in Frage kommenden Materialien beeinflusst jedoch die ferromagnetische Signatur des Nickelkerns. Lediglich NiO könnte sich zwar prinzipiell antiferromagnetisch verhalten und durch Austauschwechselwirkung die Magnetisierungseigenschaften des ferromagnetischen Kerns beeinflussen, jedoch ist dies bei der gegebenen Schichtdicke bei Raumtemperatur nicht zu erwarten [88]. Die hydrodynamischen Eigenschaften der Partikel sind durch die Schicht hingegen stärker betroffen, was sich in einem vergrößerten hydrodynamischen Volumen K_V äußert. Da die im TEM beobachtete Schichtdicke die effektive Schichtdicke im Lösungsmittel erfahrungsgemäß unterschätzt und lediglich als untere Grenze dienen kann [49], müssen andere Verfahren zur Bestimmung von K_V herangezogen werden.

Im Folgenden werden zunächst das mittlere Volumen und somit der mittlere Durchmesser des Nickelkerns anhand von DC-OT-Messungen charakterisiert, siehe Kapitel 4.3.2. Es hat sich gezeigt, dass die so bestimmten Größen sowohl reproduzierbar sind, als auch in guter Näherung mit den Auswertungen von TEM-Aufnahmen übereinstimmen¹. Gleichzeitig bietet sich die Möglichkeit, die Probengüte über den Anteil an unmagnetischen Extinktionsbeiträgen und die Partikelanzahl im Probenvolumen abzuschätzen. Mit Hilfe dieser Ergebnisse wird dann durch eine OF-OT-Messung in einem rein viskosen Material mit bekannter Viskosität das hydrodynamische Volumen K_V bestimmt, siehe Kapitel 4.3.4.

5.2 Feldabhängige optische Charakterisierung

DC-OT

Abbildung 5.2 zeigt die auf I_x normierte transmittierte Intensität $I_{||}, I_{\perp}$ während einer DC-OT-Messung an einem Nickel-Nanostab-Fluid der Probe S32 ($10 \mu\text{l}$ konzentriertes Fluid verdünnt in $2000 \mu\text{l}$ Wasser), bei einer Temperatur von 20°C in Abhängigkeit der Feldstärke \vec{H} . Mit zunehmender Feldstärke richten sich die Partikel stärker gegen die thermische Anregung in Feldrichtung aus. Die höhere Polarisierbarkeit entlang der Stabachse bewirkt bei paralleler Orientierung von Polarisator und Feldrichtung eine Abnahme, bei senkrechter Orientierung eine Zunahme der transmittierten Intensität. Durch eine getrennte Anpassung der beiden Äste mit Gleichung 2.73 ergaben sich für die gezeigte Probe folgende Größen:

$$\begin{aligned} m_{||} &= 5.34 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3 & N_{||} &= 7.55 \cdot 10^{15} \text{ 1/m}^3 \\ m_{\perp} &= 5.00 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3 & N_{\perp} &= 9.06 \cdot 10^{15} \text{ 1/m}^3 \\ n_{agg} &= 0.25 \end{aligned}$$

Die durch die Anpassung erhaltenen Fitwerte für den Volumenanteil an Nanostäben in Suspension sowie das mittlere magnetische Moment unterscheiden sich leicht. Grund für diese Abweichung ist vermutlich eine nicht vollkommen hinreichende Beschreibung der optischen Eigenschaften des Partikelensembles. Im Folgenden werden daher die Mittelwerte beider Anpassungen, $\langle m \rangle = 5.2 \pm 0.2 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$ und $\langle N \rangle = 8.31 \pm 0.75 \cdot 10^{15} \text{ 1/m}^3$ verwendet. Die

¹Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Auswertung automatisiert erfolgt, während die Auswertung der TEM-Aufnahmen in größerem Maß vom Urteil des Experimentatoren beeinflusst sein kann, da hier wegen Kontrastvariationen und Überlappung eine Automatisierung problematisch ist.

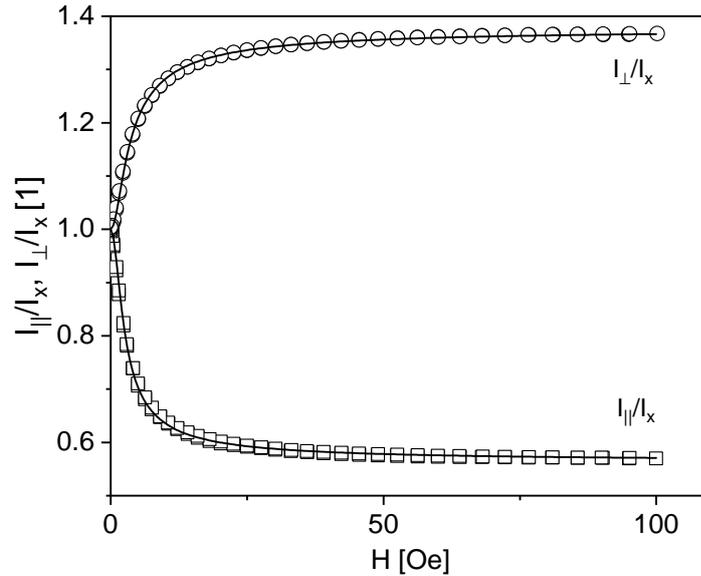


Abbildung 5.2: Transmittierte Intensität $I(H)$ in Abhängigkeit der externen Feldstärke H für senkrechte (oberer Ast), bzw. parallele Orientierung (unterer Ast) zwischen Polarisator und Feld. Punkte zeigen Messdaten der Probe S32, Linien zeigen Anpassungen der jeweiligen Äste nach Gleichung 2.73 unter Verwendung des in [72] entwickelten Skripts.

mittlere Partikelzahl entspricht hierbei der Anzahl an Stäben pro Einheitsvolumen in der verdünnten optischen Transmissionsprobe. Nachfolgende Konzentrationsangaben wurde auf Basis dieses Werts und der jeweiligen Mischungsverhältnisse bestimmt.

OF-OT

Partikel der Probe S32 werden im Folgenden unter anderem als rotierende Sonden in weich-elastischen Gelatinegelen verwendet. Wie bereits erwähnt, muss für diesen Zweck mit Hilfe von OF-OT-Messungen das hydrodynamische Volumen K_V ermittelt werden. Bei Verwendung in Gelatinegelen tritt zusätzlich die Besonderheit auf, dass Gelatine bereits im Solzustand an der Partikeloberfläche adsorbiert [44] und folglich K_V vergrößert. Somit ist die Bestimmung in einem Glycerin-Wasser-Gemisch wie in Kapitel 3 beschrieben nicht sinnvoll. Da die Adsorption von der Gelatinekonzentration abhängt, werden die Messungen direkt in einem Gelatinesol mit der gewünschten Konzentration, in diesem Fall 5.5 wt.%, durchgeführt. Um den Solzustand zu gewährleisten, findet die Messung bei 40 °C statt.

Abbildung 5.3 zeigt den Real- und Imaginärteil der Antwortfunktion $X(\omega)$ bei einer OF-OT-Messung in Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit des oszillierenden Felds ω für Stäbe der Probe S32 bei einer konstanten Feldamplitude von $H_0 = 60$ Oe. Volle Punkte zeigen Messdaten im Gelatinesol, während offene Punkte einer Messung in Wasser, wiederum bei 40 °C, entsprechen. Beide Resultate zeigen qualitativ die gleiche Signatur, jedoch ist die Position des Response-Peaks ω_c in Gelatine zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben. Grund für diese Verschiebung ist neben der bereits erwähnten Adsorption von Gelatine an den Staboberflächen auch eine erhöhte Viskosität des Sols. Während die temperaturabhängige Viskosität von Wasser wohlbekannt ist, ist die von Gelatinesolen vom Typ und der Charge abhängig. Daher wurden in einem Kugelrollviskosimeter die konzentrationsabhängige spezifische Viskosität von Gelatinesolen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gelatinecharge ermittelt.

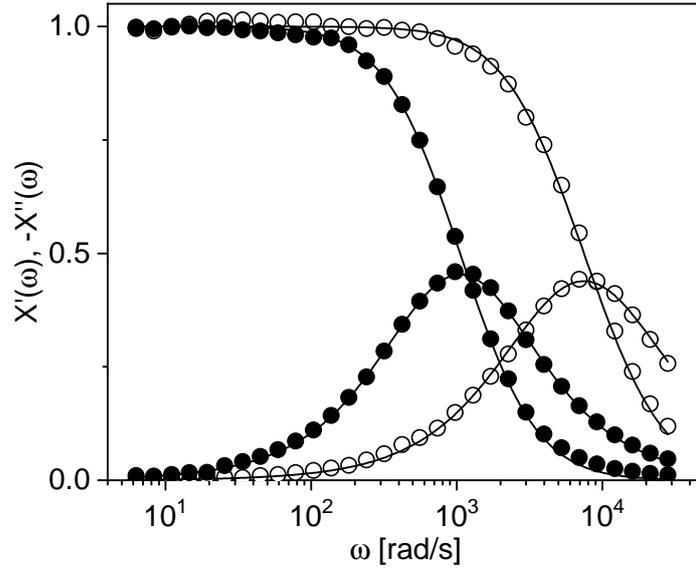


Abbildung 5.3: Real- und Imaginärteil der optischen Antwortfunktion $X(\omega)$ in Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit ω in einem 5.5 wt.% Gelatine-Sol (volle Symbole) und in Wasser (offene Symbole) bei je 40 °C.

Parameter	S32	S34	S40	S41	S42
$\langle l \rangle$ [nm]	342	239	270	350	315
$\langle d \rangle$ [nm]	20	20	20	21	23
$\langle m \rangle$ [10^{-17} Am ²]	5.2	4.0	4.2	6.1	6.6
$\langle K_V \rangle$ [10^{-20} m ³]	5.6 / 13	2.1	2.8	6.2	3.3
Beschichtung	PVP	PVP	PAA	PAA	PAA
Kapitel	5	5	6	6/7	7

Tabelle 5.1: Charakteristische Größen der verschiedenen verwendeten Nickelnanostabproben. Im Fall von Probe S32 kennzeichnen bei K_V der erste Wert die in Wasser ermittelte Größe, der zweite die in einem 5.5 wt.% Gelatinesol.

Aus Anpassung der Messdaten für Wasser und Gelatinesol mit Gleichung 4.8 unter Berücksichtigung einer Log-Normal-Verteilung von ω_c ergeben sich $\omega_{c,Wasser} = 7326$ rad/s sowie $\omega_{c,Gelatine} = 1048$ rad/s mit den jeweiligen Verteilungsparametern $\sigma_{Wasser} = 0.54$ und $\sigma_{Gelatine} = 0.47$. Mit

$$K_V = \frac{m\mu_0 H_0}{\omega_c \eta_0} \quad (5.1)$$

und den Viskositäten $\eta_{Wasser} = 0.653$ mPas und $\eta_{Gelatine} = 2.02$ mPas ergeben sich somit $\langle K_{V,Wasser} \rangle = 5.6 \cdot 10^{-20}$ m³, sowie $\langle K_{V,Gelatine} \rangle = 1.3 \cdot 10^{-19}$ m³. Durch die adsorbierende Gelatine hat sich die Volumenkonstante also um einen Faktor ~ 2.4 erhöht. Neben der reinen geometrischen Dimensionen beinhaltet K_V messprinzipbedingt auch Formeffekte sowie Einflüsse der unregelmäßigen Partikelkontur.

Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der Charakterisierung für die verschiedenen Proben, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden. Die entsprechenden Messdaten finden sich im Anhang.

5.3 Magnetisierungsmessungen - Hysteresen

Hysteresekurven $m_{||}(H)$

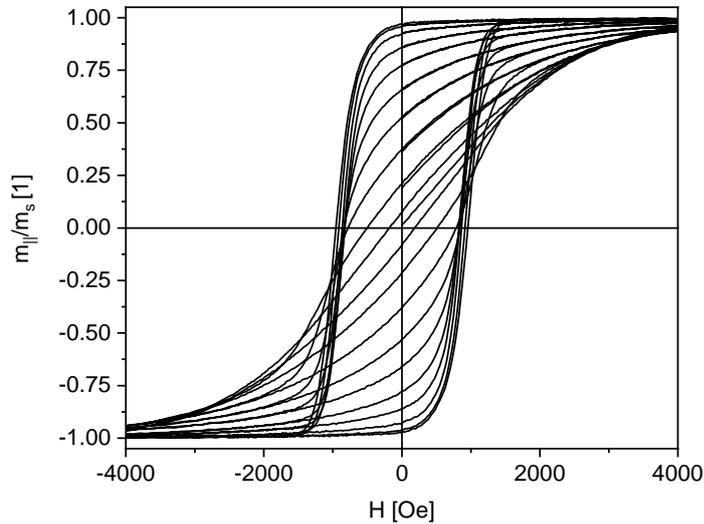


Abbildung 5.4: Magnetisierungsmessungen mit Neukurven nach Sättigung in Texturrichtung an Probe S32 in einem mechanisch festen 10 wt.% Gelatine-Gel im Winkelbereich $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ zwischen Feldrichtung und Texturachse mit einer Schrittweite von 10° . Die äußere Kurve entspricht 0° , die innere 90° .

Abbildung 5.4 zeigt das im VSM gemessene normierte, zur Feldrichtung parallele magnetische Moment $m_{||}/m_s$ von Stäben der Probe S32 mit einem Volumenanteil von $NV \approx 0.05\%$ in einem mechanisch festen 10 wt.%-Gelatinegel für Feldwinkel $0^\circ < \theta < 90^\circ$ in $\Delta\theta = 10^\circ$ -Schritten. Die äußerste Kurve entspricht $\theta = 0^\circ$, die innere $\theta = 90^\circ$. Neben den regulären Hysteresekurven wurde zusätzlich jeweils eine Neukurve $H = 0 \text{ Oe} \rightarrow 8000 \text{ Oe}$ aufgenommen, indem die Probe zunächst bei $\theta = 0^\circ$ entlang der Texturachse bei 8000 Oe gesättigt wurde, bevor der gewünschte Winkel angefahren wurde.

Die Hysteresekurven weisen qualitativ die Merkmale uniaxialer ferromagnetischer Eindomänenpartikel entsprechend dem Stoner-Wohlfarth-Modell auf. Bei $\theta = 0^\circ$ beobachtet man eine leicht gescherte, kastenförmige Hysterese mit hoher Remanenz ($m_r/m_s = 0.97$) und maximaler Koerzitivfeldstärke $H_c = 960 \text{ Oe}$, bei $\theta = 90^\circ$ hingegen eine schmale Kurve mit niedriger Remanenz $m_r/m_s = 0.08$ und Koerzitivfeldstärke $H_c = 180 \text{ Oe}$. Die Neukurven nach Sättigung entlang der Texturachse fallen im Regelfall mit dem entsprechenden oberen Hysteresestast zusammen. Nahe $\theta = 90^\circ$ ist jedoch eine Abweichung von diesem Verhalten sichtbar. Im Folgenden soll auch an diesem Datensatz ein Vergleich mit den Vorhersagen des Stoner-Wohlfarth-Modells durchgeführt werden. Dazu bietet sich die Analyse der winkelabhängigen Remanenzen und Koerzitivfeldstärken an.

Remanenz und Koerzitivfeldstärke

Die Winkelabhängigkeit der Remanenz, 5.5 a) (volle Symbole), zeigt die gleichen Charakteristika, die bereits in vorigen Arbeiten beobachtet wurden, siehe Abbildung 2.6 (c). Der im Stoner-Wohlfarth-Modell erwartete $\cos(\theta)$ -förmige Verlauf, als Linie eingezeichnet, beschreibt qualitativ gut die Messdaten. Bei $\theta = 0^\circ$ ist die Remanenz mit $m_r/m_s = 0.97$ jedoch leicht

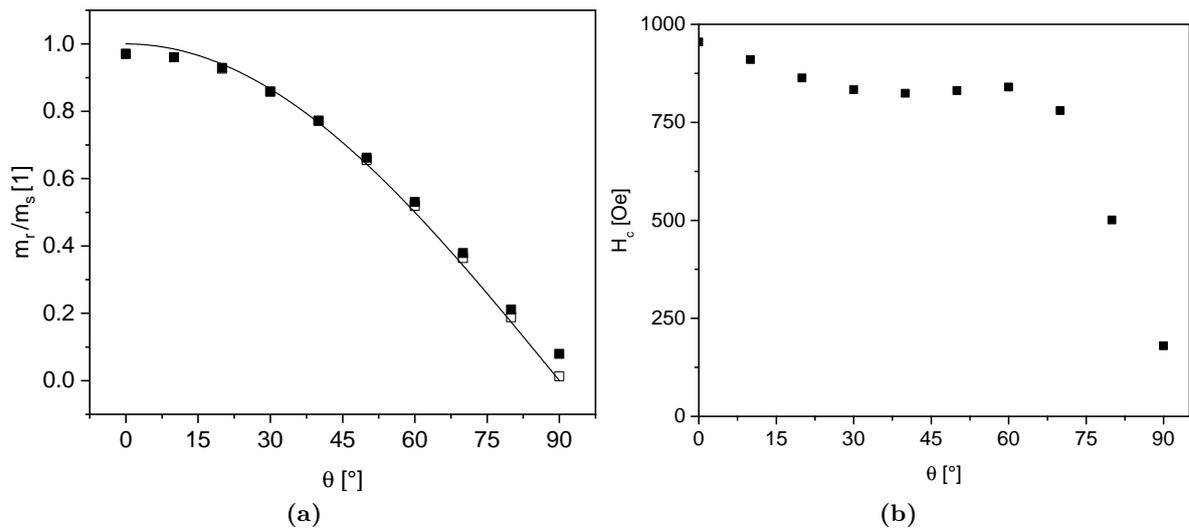


Abbildung 5.5: (a): Normierte Remanenz $m_r(\theta)$ (volle Symbole), Magnetisierung $m_{||}(H = 0, \theta)$ zu Beginn der Neukurven (offene Symbole), sowie nach dem Stoner-Wohlfarth-Modell erwartete Winkelabhängigkeit der Remanenz (Linie). (b): Koerzitivfeldstärken in Abhängigkeit von θ

reduziert und bei $\theta = 90^\circ$ mit $m_r/m_s = 0.08$ leicht erhöht. Die Magnetisierung zu Beginn der Neukurven (offene Symbole) zeigt hingegen eine geringe Abweichung vom theoretischen Verlauf und bestätigt die Uniaxialität und korrekte mittlere Ausrichtung der Probe. Die beobachtete Zu-, beziehungsweise Abnahme der Remanenz lässt sich auf die nicht perfekte Ausrichtung der Stäbe zurückführen, siehe Kapitel 2.1.3.1.

Die winkelabhängigen Koerzitivfeldstärken in 5.5 b) zeigen einen zunächst abfallenden Verlauf $0^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$, stagnieren oder steigen sogar leicht an ($40^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$), und fallen schließlich stark ab ($60^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$). Wiederum decken sich diese Beobachtungen mit früheren Ergebnissen, siehe Abbildung 2.6 (d). Bereits qualitativ sind deutliche Unterschiede zu den Vorhersagen des Stoner-Wohlfarth-Modells, siehe Abbildung 2.4 (b), zu erkennen, die darauf hindeuten, dass alternative Ummagnetisierungsprozesse bei irreversiblen Magnetisierungsänderungen eine entscheidende Rolle spielen, vergleiche Kapitel 2.1.5.3-2.1.5.5.

Für eine tiefergehende Analyse der magnetischen Eigenschaften ist es sinnvoll, reversible Magnetisierungsänderungen und irreversible Ummagnetisierung separat zu betrachten.

5.4 Magnetisierungsmessungen - Reversible Ummagnetisierung

Im Folgenden werden zunächst reversible Magnetisierungsänderungen mit dem Ziel untersucht, das Magnetisierungsverhalten der Stäbe in diesem Bereich mit möglichst wenigen Zusatzannahmen zu modellieren. Es genügt dabei, den ersten Quadranten der Magnetisierungskurven, beziehungsweise die Neukurven zu betrachten². Durch Magnetisierungsvektor-Messungen wird zusätzlich überprüft, ob die modellierte Parallelkomponente auch die Magnetisierung senkrecht zur Feldrichtung und damit das auf die Stäbe wirkende Drehmoment korrekt abbildet. Die Mo-

²Reversible Ummagnetisierungsprozesse umfassen im Stoner-Wohlfarth-Modell alle Prozesse außer irreversible Sprünge. Bei realen Partikeln müssen wegen potentiell sehr niedrigen Ummagnetisierungsfeldstärken engere Einschränkungen gemacht werden.

dellbildung wird anschließend mit Hilfe winkelabhängiger optischer Transmissionsmessungen verifiziert.

Analyse der Neukurven

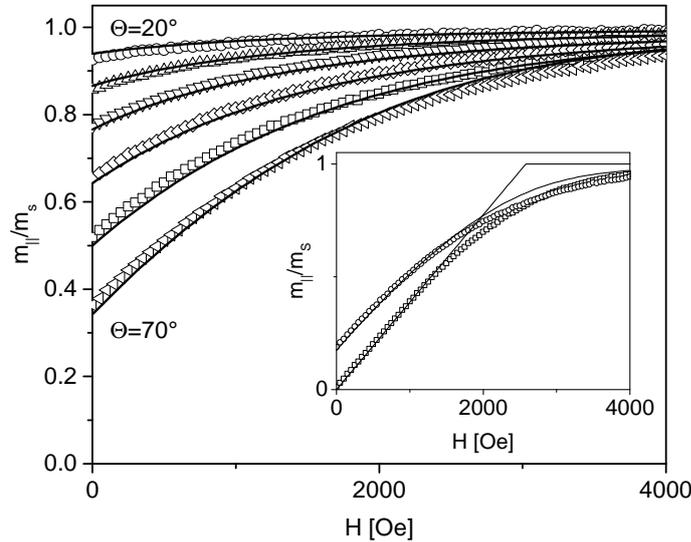


Abbildung 5.6: Neukurven nach Sättigung in Texturrichtung für $20^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ (Hauptplot) und $\theta = 80^\circ, 90^\circ$ (Inset). Offene Symbole zeigen Messdaten, Linien eine simultane Anpassung durch das Stoner-Wohlfarth-Modell mit einer gemeinsamen effektiven Anisotropiekonstante K_{eff} .

Abbildung 5.6 zeigt eine Vergrößerung der Neukurven in offenen Symbolen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Kurven für $\theta = 80^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ in ein Inset ausgelagert.

Der einfachste Ansatz zur Modellierung der Magnetisierung besteht darin, das Stoner-Wohlfarth-Modell anzuwenden und dabei die für homogen magnetisierte Ellipsoide berechnete Anisotropiekonstante durch eine empirisch bestimmte effektive Anisotropiekonstante K_{eff} zu ersetzen. Zu deren Bestimmung bietet sich zunächst die Auswertung der gemessenen Magnetisierung bei $\theta = 90^\circ$ an, deren Suszeptibilität nach dem Stoner-Wohlfarth-Modell bis zum Eintritt der Sättigung konstant $\chi/M_s = M_s/(2K_A)$ beträgt. Es ist jedoch offensichtlich, dass in den realen Messdaten qualitative Unterschiede zu dem theoretisch erwarteten Verlauf bestehen. Statt einem linearen Anstieg mit einem abrupten Übergang in Sättigung ist $m_{||}(H)$ konkav gekrümmt und geht nur graduell in Sättigung über. Wie in Kapitel 2.1.5.1 gezeigt, ist diese Beobachtung durch eine Verteilung der Anisotropiekonstanten der Stäbe erklärbar. Mit lediglich einer einzelnen effektiven Anisotropiekonstanten ist es grundsätzlich nicht möglich, die Magnetisierung im Winkelbereich nahe 90° über den gesamten Feldbereich adäquat zu beschreiben. Daher ist eine Bestimmung von K_{eff} aus der Suszeptibilität konzeptionell fragwürdig. Im Winkelbereich bis $\theta \leq 70^\circ$ hingegen stellt das Stoner-Wohlfarth-Modell mit einer einzelnen effektiven Anisotropiekonstante K_{eff} eine sehr gute Näherung auch bei einer grundsätzlich vorhandenen Verteilung der Anisotropiekonstanten dar, siehe Kapitel 2.1.5.1.

Aus einem simultanen Fit aller Messkurven in einem Winkelbereich $20^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ ³ erhält man als Wert für die effektive Anisotropiekonstante $K_{eff} = 63 \text{ kJ/m}^3$. Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 5.6 als durchgezogene Linien gezeigt. Obwohl das Modell nahe

³ 0° und 10° sind wegen des flachen Verlaufs der Hystereseseite ungeeignet für eine Anpassung.

70° bei Feldstärken $H \gtrsim 2000$ Oe zu einer leichten Überschätzung von m_{\parallel} führt, wird die Feldabhängigkeit der Magnetisierung für alle Messkurven in diesem Winkelbereich konsistent wiedergegeben. Bei $\theta > 70^\circ$ ist die Beschreibung durch eine einzelne Anisotropiekonstante lediglich in einem Feldbereich bis etwa 1500 Oe quantitativ zufriedenstellend.

Im Vergleich zur theoretisch berechneten Anisotropie-Konstante $K_{theo} = 72.9 \text{ kJ/m}^3$ eines Rotationsellipsoiden mit dem Aspektverhältnis der Stäbe $n = 17.1$, ist die experimentell ermittelte Anisotropiekonstante um etwa 14% reduziert. Für diese moderate Abweichung sind mehrere Gründe denkbar. Bei zylinderförmigen Partikeln ist der Entmagnetisierungsfaktor im Vergleich zu Rotationsellipsoiden erhöht [89], was in einer reduzierten Anisotropie resultiert. Weiterhin können Durchmesserfluktuationen sowie weitere Unregelmäßigkeiten die effektive Anisotropie verändern. Auch weitere nicht explizit berücksichtigte Anisotropiebeiträge wie lokale Kristallanisotropie oder Oberflächenanisotropie können Einflüsse auf die Magnetisierungseigenschaften haben. Die effektive Anisotropiekonstante K_{eff} stellt somit eine experimentell bestimmbare phänomenologische Größe dar, die zwar mit den Partikeldimensionen der Nanostäbe korreliert ist [49], jedoch nicht alleine auf deren Basis korrekt berechnet werden kann.

Um die Magnetisierung im Winkelbereich $\theta > 70^\circ$ über einen größeren Feldbereich zu beschreiben, ist ein einzelner Effektivwert nicht ausreichend. Ein bereits diskutierter Einfluss auf die Magnetisierungskurven in diesem Bereich ist eine Verteilung der Anisotropiekonstanten. Als erster Ansatz wäre es denkbar, aus der mit dem TEM bestimmten Längenverteilung eine theoretische Anisotropiekonstantenverteilung $P(K)$ zu ermitteln. Entsprechende Rechnungen, siehe Anhang, sind jedoch nicht zielführend. Die berechnete Verteilungsbreite ist auf Grund der sättigungsartigen Abhängigkeit der Anisotropiekonstanten vom Aspektverhältnis, Gleichung 2.14, vergleichsweise schmal und führt daher nicht zu einer verbesserten Beschreibung der tatsächlichen Magnetisierung. Demnach ist die rein strukturelle Polydispersität der Partikel nicht in erster Linie für die Gestalt von $P(K)$ verantwortlich.

Ohne Annahmen über die Ursache für die Anisotropiekonstantenverteilung zu machen, kann als phänomenologischer Ansatz die Neukurve bei $\theta = 90^\circ$ durch eine gewichtete Superposition der linearen Kurven des einfachen Stoner-Wohlfarth-Modells mit den jeweiligen Steigungen $\chi/M_s = M_s/(2K_A)$ angepasst werden. Die Wichtungsfaktoren stellen dann die Anisotropiekonstantenverteilung $P(K)$ dar, Abbildung 5.7 (a). Die Anisotropiekonstanten weisen eine breite, asymmetrische Verteilung auf. Dem graduellen Sättigungsverhalten der Messdaten entsprechend zeigt sich ein langer Ausläufer hin zu großen Anisotropiekonstanten, die deutlich über dem theoretischen Maximalwert der Formanisotropie $K_{theo,n=\infty} = 74.815 \text{ kJ/m}^3$ für ein unendlich hohes Aspektverhältnis liegen, aber möglicherweise auf Oberflächenanisotropie zurückzuführen sein könnten. Gleichzeitig haben auch sehr niedrige Anisotropiekonstanten einen Anteil an der Verteilungsfunktion. Eine mögliche Erklärung dafür könnten lokale Defekte bei einem Teil der Stäbe sein. Die Position des Peakmaximums entspricht hingegen im Rahmen der Messgenauigkeit dem aus den $20^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ -Kurven bestimmten K_{eff} . Berechnet man nun mit der so bestimmten Verteilung die reversiblen Magnetisierungskurven für alle Winkel, Abbildung 5.7 (b), werden methodenbedingt die Messdaten bei $\theta = 90^\circ$ nahezu perfekt beschrieben. Auch bei $\theta = 80^\circ$ zeigt sich eine verbesserte Beschreibung im Vergleich zur ausschließlichen Verwendung von K_{eff} . Im mittleren Winkelbereich wird bei höheren Feldstärken m_{\parallel} leicht unterschätzt, bleibt jedoch qualitativ und quantitativ weitestgehend konsistent. Für $\theta < 70^\circ$ zeigt die Modellierung unter Annahme einer Verteilungsfunktion jedoch keinen wesentlichen Vorteil gegenüber der Verwendung des Effektivwerts K_{eff} .

Neben einer Anisotropiekonstantenverteilung ist auch eine andere Ursache für den Verlauf und die eher graduelle Sättigung der 90° -Kurve denkbar. In früheren Arbeiten [49, 90] wurden zur

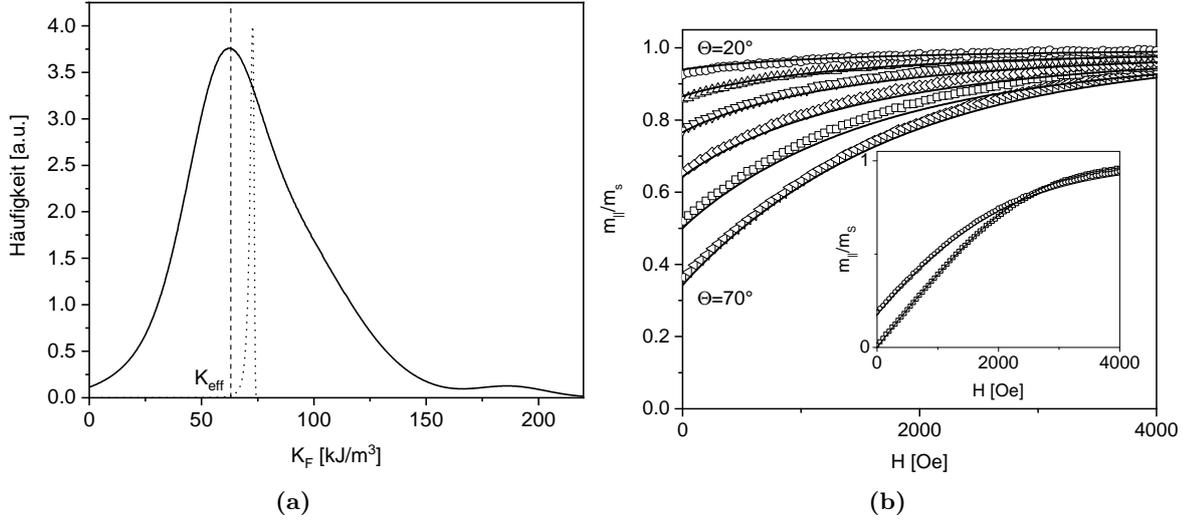


Abbildung 5.7: (a): Aus der Neukurve bei $\theta = 90^\circ$ (durchgezogen) und aus Längenverteilung bestimmte Anisotropiekonstantenverteilung (gepunktet). (b): Mit phänomenologischer Anisotropiekonstantenverteilung berechnete Magnetisierung (Linien) verglichen mit den gemessenen Neukurven (Symbole).

Erklärung Terme höherer Ordnung in der funktionalen Beschreibung der Anisotropieenergie angenommen. Unter deren Berücksichtigung nimmt die Entmagnetisierungsenergie die Form

$$E'_D = V(K_1 \sin^2(\theta - \phi) + K_2 \sin^4(\theta - \phi) + K_3 \sin^6(\theta - \phi) + \dots) \quad (5.2)$$

an, wobei ϕ der Winkel zwischen Feld und magnetischem Moment ist. Mit steigender Ordnung werden diese Konstanten wegen Potenzierung der Sinusfunktion zunehmend nur dann relevant, wenn sich $\theta - \phi$ einem Winkel von 90° nähern kann, also θ ebenfalls im Bereich von 90° ist. Die Berechnung der jeweiligen Hysteresekurven erfolgt analog zum regulären Stoner-Wohlfarth-Modell mit einem erweiterten Energieterm, also durch Minimierung von

$$E_{ges} = E'_D - \mu_0 H M_S \cos(\phi) V, \quad (5.3)$$

beziehungsweise in reduzierten Koordinaten

$$\epsilon = \frac{1}{2}(\sin^2(\theta - \phi) + \frac{K_2}{K_1} \sin^4(\theta - \phi) + \frac{K_3}{K_1} \sin^6(\theta - \phi) + \dots) - h \cos \phi, \quad (5.4)$$

$$\epsilon = \frac{1}{2} \kappa_A (\theta - \phi) - h \cos \phi, \quad (5.5)$$

mit der erweiterten Anisotropiefunktion

$$\kappa_A = \sum_{n=1}^{\infty} K_n \sin^2(\theta - \phi). \quad (5.6)$$

Wie in vorigen Arbeiten [54] gezeigt, ist es möglich, aus der Neukurve bei $\theta = 90^\circ$ durch eine entsprechende Anpassung Anisotropiekonstanten höherer Ordnung zu bestimmen. Die zuvor betrachtete Anisotropiekonstantenverteilung kann dabei nicht gleichzeitig berücksichtigt werden, da eine Kombinationen beider Ansätze zu beliebig vielen Lösungen führen würde. Um den erweiterten Energieterm zu minimieren, muss gelten:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} = -\frac{1}{2} \kappa'_A (\theta - \phi) + h \sin \phi \stackrel{!}{=} 0. \quad (5.7)$$

Löst man nach κ'_A auf und verwendet die Hilfsvariable $\alpha = \theta - \phi$, ergibt sich $\kappa'_A(\alpha) = 2h \sin \phi$. Nun kann zu realen Daten übergegangen werden. Im kohärenten Fall gilt $\cos(\phi) = m_{||}/m_s$, und somit $\sin \phi = \sin(\cos^{-1}(m_{||}/m_s))$, sowie $\alpha = 90^\circ - \cos^{-1}(m_{||}/m_s)$. Trägt man $2h \sin \phi$ mit $h = M_S \mu_0 H / (2K_1)$ als Funktion von α auf, kann durch Integration die Anisotropiefunktion bestimmt werden:

$$\kappa_A = \int_0^\alpha M_S \frac{\mu_0 H}{K_1} \sin(\cos^{-1}(m_{||}/m_s)) d\alpha'. \quad (5.8)$$

Da die Anisotropiekonstante K_1 nicht a priori bekannt ist, kann diese vor Integration auf die linke Seite gezogen werden. Die einzelnen Anisotropiekonstanten folgen dann aus der Anpassung des Integrals mit Gleichung 5.6, siehe Abbildung 5.8 oben. Wie auch mit ei-

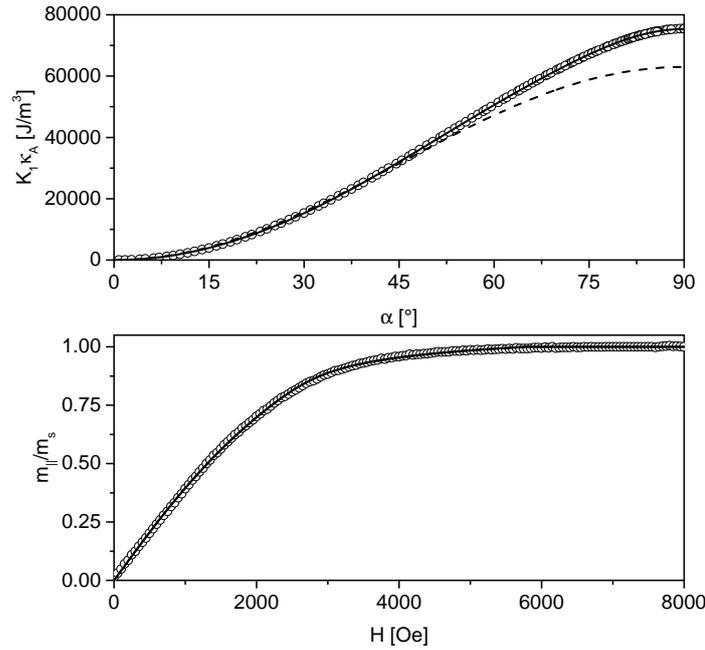


Abbildung 5.8: Oben: Integrierte Anisotropiefunktion $K_1 \kappa_A$ als Funktion des Winkels α (Punkte) mit Anpassung (volle Linie) und Stoner-Wohlfarth-Modell mit effektiver Anisotropiekonstante K_{eff} (gestrichelt). Unten: Neukurve (Punkte) und mit Anisotropiefunktion berechneter Kurvenverlauf (Linie).

ner Anisotropiekonstantenverteilung ist es theoretisch möglich, beliebige (plausible) Kurvenverläufe mit einem unendlichen Spektrum von Anisotropiekonstanten anzupassen. Im vorliegenden Fall wurde die Anpassung aus praktischen Gründen jedoch auf die zwölfte Ordnung beschränkt. Die beste entsprechende Anpassung gelang mit der Funktion $K_1 \kappa_A = (58326 \sin^2 \alpha + 10525 \sin^4 \alpha + 1786 \sin^6 \alpha + 4721 \sin^{24} \alpha) \text{ J/m}^3$. Überraschenderweise ergibt sich kein kontinuierliches Spektrum mit abnehmenden Anisotropiekonstanten. Stattdessen sind alle Entwicklungsterme zwischen der dritten (\sin^6) und der maximalen Entwicklungsordnung (\sin^{24}) irrelevant und führen zu keiner verbesserten Anpassung. Die Summe der Teilanisotropiekonstanten ist mit 75.2 kJ/m^3 deutlich größer als $K_{eff} = 63000 \text{ J/m}^3$ und sogar leicht größer als die theoretisch berechnete Formanisotropiekonstante $K_{theo} = 72.9 \text{ kJ/m}^3$. Dies impliziert intuitiv zwar eine erhöhte maximale Anisotropieenergie, ein direkter Vergleich ist wegen der unterschiedlichen funktionellen Abhängigkeiten jedoch nicht sinnvoll. Die Anisotropiekonstante erster Ordnung $K_1 = 58326 \text{ J/m}^3$ ist etwas kleiner als die globale effektive Anisotropiekonstante K_{eff} , bleibt jedoch dominant. Die gestrichelte Linie in Abbildung 5.8

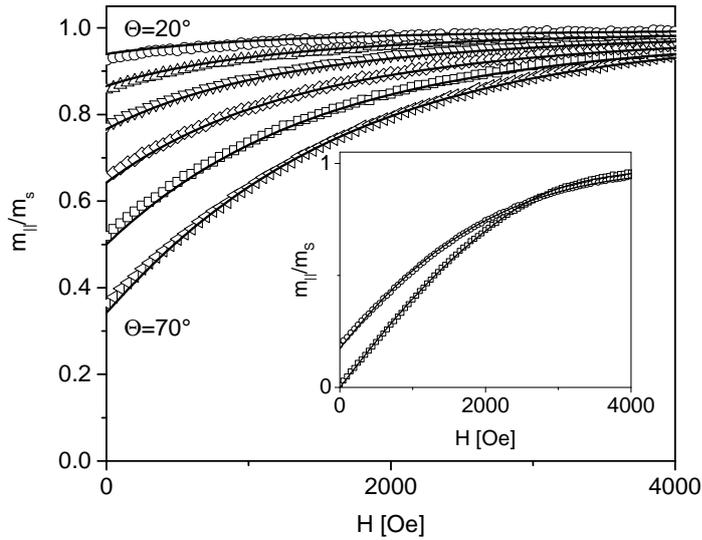


Abbildung 5.9: Mit Anisotropiefunktion κ_A bestimmte Magnetisierung (Linie) im Vergleich mit gemessenen Neukurven (Punkte).

oben zeigt, dass $K_{eff} \cdot \sin^2 \alpha$ bei Winkeln unterhalb 45° , also bis zum Erreichen des maximalen Drehmoments, eine gute Näherung der komplizierteren Funktion darstellt. Dies entspricht der vorigen Beobachtung, dass auch die Magnetisierungskurven hoher Inklinationwinkel θ bei niedrigen Feldstärken adäquat beschrieben wurden. Der Einfluss der Konstanten höherer Ordnung auf die indirekt angepasste Neukurve bei $\theta = 90^\circ$ ist in Abbildung 5.8 unten zu sehen. Der Kurvenverlauf wird im gesamten Feldbereich sehr gut reproduziert und zeigt lediglich nahe des Sättigungsübergangs leichte Abweichungen von den Messdaten. Auch im restlichen Winkelbereich liefert die Anisotropiefunktion eine konsistente Anpassung von $m_{||}(H)$, wie in Abbildung 5.9 gezeigt.

Ogleich die Annahme Anisotropiekonstanten höherer Ordnung eine leicht bessere Anpassung der Parallelkomponente erzielt als eine Anisotropiekonstantenverteilung unter Beibehaltung der \sin^2 -Abhängigkeit, lässt sich auf Basis der bisherigen Ergebnisse nicht feststellen, welcher Erklärungsansatz das magnetische Drehmoment besser modelliert. Die bisherigen Messungen beschränkten sich auf die experimentell einfach zugängliche Parallelkomponente $m_{||}$, während zur Charakterisierung des magnetischen Drehmoments primär die Senkrechtkomponente des magnetischen Moments m_{\perp} entscheidend ist. Im Stoner-Wohlfarth-Modell und auch bei Verwendung von Anisotropiekonstanten höherer Ordnung ist eine Umrechnung zwischen beiden Größen problemlos möglich, da die Gesamtmagnetisierung stets konstant ist. Bei realen Partikeln ist jedoch prinzipiell denkbar, dass inkohärente Magnetisierungsänderungen auch im reversiblen Bereich stattfinden und somit die reale Senkrechtkomponente m_{\perp} einen anderen Verlauf zeigt als erwartet. Auch die Anisotropiekonstantenverteilung bewirkt letztlich eine inkohärente Drehung der magnetischen Momente auf Ebene des Ensembles. Um zu klären, welcher Ansatz eine bessere Modellierung des Drehmoments liefert, wurden Messungen an einem Vektor-VSM durchgeführt.

Magnetisierungsvektor-Messungen

Die Proben für VVSM-Messungen wurden synthetisiert, vorbereitet und postalisch an die Magnetismusarbeitsgruppe des NIST Gaithersburg, Maryland USA verschickt. Es sei angemerkt,

dass wegen technischer Probleme lediglich ein Bruchteil der ursprünglich geplanten Messungen durchgeführt werden konnte. Die im Folgenden präsentierten Untersuchungen mussten daher an Messungen einer anderen Nanostabprobe S34 mit einer abweichenden mittleren Länge $\langle L \rangle = 239$ nm und einer niedrigeren Volumenkonzentration ($NV \sim 10^{-5}$) durchgeführt werden. Trotz des damit einhergehenden niedrigeren Signal-Rausch-Verhältnisses lieferten die Daten genügend Signatur, um eine Analyse zu ermöglichen. Abbildungen 5.10 a)

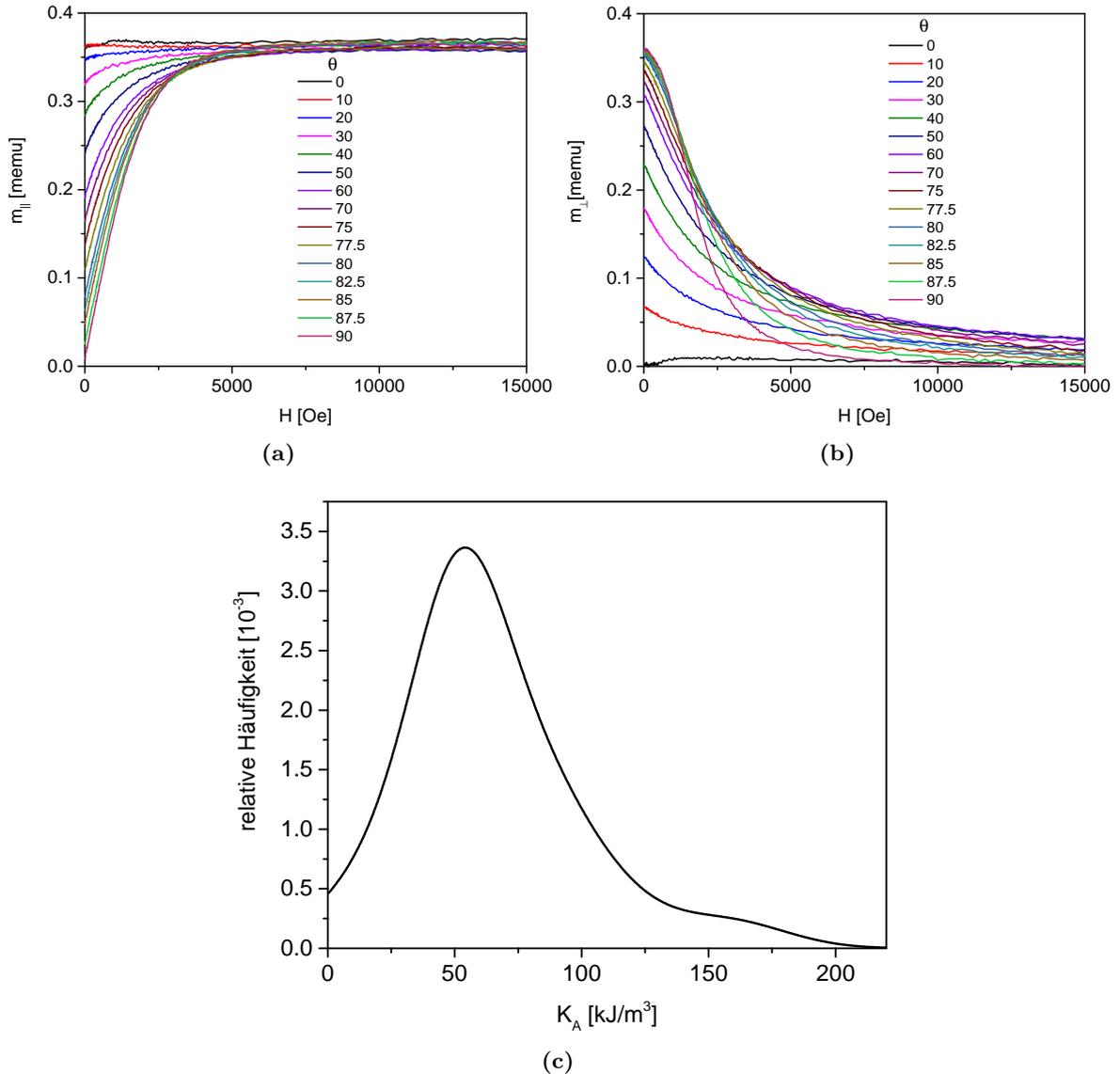


Abbildung 5.10: (a): Parallelkomponente der Neukurven. (b): Senkrechtkomponente der Neukurven. (c): Aus 90°-Neukurve bestimmte Anisotropiekonstantenverteilung.

und b) zeigen die Parallel- und Senkrechtkomponenten der winkelabhängigen Neukurven einer Magnetisierungsvektor-Messung im Vektor-VSM. Um nähere Informationen zu den beobachteten Abweichungen vom Stoner-Wohlfarth-Modell nahe $\theta = 90^\circ$ zu erlangen, wurde θ zwischen 75° und 90° in 2.5° -Schritten variiert, während im restlichen Winkelbereich 10° -Schritte gewählt wurden.

Die Parallelkomponente zeigt qualitativ einen identischen Verlauf wie die Resultate im kon-

ventionellen VSM. Kleine Unterschiede wie das sprunghaft ansteigende Moment bei 0° und die leichte Variation in der Sättigungsmagnetisierung bei verschiedenen Winkeln sind vermutlich auf die geringe Signalstärke zurückzuführen. Analog zum vorangegangenen Kapitel können sowohl eine Anisotropiefunktion κ_A mit Termen höherer Ordnung, beziehungsweise eine Anisotropiekonstantenverteilung $P(K)$ bestimmt werden. Aus den jeweiligen Anpassungen ergeben sich $\kappa_A K_1 = (44040 \sin^2 \alpha + 17041 \sin^4 \alpha + 5267 \sin^{24} \alpha) \text{ J/m}^3$, beziehungsweise die in Abbildung 5.10 (c) gezeigte Verteilung.

Zusätzlich kann mit dem VVSM die Senkrechtkomponente bestimmt werden. m_\perp startet bei einem Maximalwert und nimmt mit zunehmender Feldstärke ab. Dabei folgt das Anfangsmoment $m_\perp(H = 0)$ wie bei Eindomänenpartikeln zu erwarten einem $\sin \theta$ -förmigen Verlauf. Der Abfall zu höheren Feldstärken hin ist bei 90° am stärksten ausgeprägt. Hier nähert sich m_\perp rapide Null, während bei höheren Inklinationswinkeln eine signifikante Restmagnetisierung auch bei Feldern von 15 kOe bestehen bleibt. Diese Beobachtung entspricht dem theoretisch berechneten Verlauf der Magnetisierung im Stoner-Wohlfarth-Modell, vergleiche Abbildung 2.13 (a). Analog zur Parallelkomponente sind die Kurven leicht geschert und abgerundet.

Auf Basis der gemessenen Senkrecht-Komponente kann das wirkende Drehmoment berechnet werden, ohne von der Parallelkomponente ausgehend Modellannahmen treffen zu müssen. Abbildung 5.11 (a) zeigt die so ermittelten Kurven. Auf Grund der vergleichsweise geringen Signalstärke beobachtet man ein signifikantes Rauschen, das durch die Produktbildung von Feld und Magnetisierung bei hohen Feldstärken verstärkt wird. Dies ist auch der Grund, warum bei $\theta = 0^\circ$, also der Parallelstellung von Feld und Stabachse, ein kleines Drehmoment detektiert wird, das physikalisch unsinnig ist. Die Drehmomente weisen bei hohen Inklinationswinkeln θ deutliche Maxima auf, deren Maximalwert und entsprechende Feldstärke winkelabhängig sind und zu 90° hin abnehmen.

Auf Basis der vorigen Ergebnisse liegt es nahe, mit der Anisotropiefunktion mit Termen höherer Ordnung das magnetische Drehmoment zu modellieren, wie in Abbildung 5.11 (b) gezeigt. Vergleicht man jedoch das Ergebnis mit den Messdaten, zeigt sich, dass der berechnete Kurvenverlauf qualitativ deutlich von den gemessenen Daten abweicht. Weder die Abnahme des maximalen Drehmoments, noch die Feldabhängigkeit werden korrekt modelliert. Die Parallelkomponente m_\parallel wird durch Anisotropiebeiträge höherer Ordnung also zwar adäquat beschrieben, die Gesamtmagnetisierung hingegen nicht. Als Ursache ist zu vermuten, dass bei der Bestimmung der Anisotropiefunktion κ_A Aspekte der Messdaten hohen Anisotropieordnungen zugeordnet werden, die auf andere Effekte zurückgehen. Dies bedeutet nicht zwangsweise, dass höhere Anisotropieordnungen keine Rolle spielen; als alleinige Erklärung für die Abweichung der Messdaten vom Stoner-Wohlfarth-Modell ist dieser Ansatz jedoch nicht geeignet. Insbesondere die signifikanten Beiträge hoher Ordnungen bei der Entwicklung der Anisotropiekonstante scheint für das resultierende Drehmoment wenig plausible Resultate zu liefern. Als zweiter Erklärungsansatz bleibt die Anisotropiekonstantenverteilung der Nanostäbe. Die so berechneten Drehmomente, Abbildung 5.11 (c), zeigen eine deutlich bessere Beschreibung der realen Messdaten. Sowohl die Feldabhängigkeit, als auch die Winkelabhängigkeit des maximalen Drehmoments werden konsistent wiedergegeben. Ein weiterer Hinweis, der für diesen Modellierungsansatz spricht, ist der Betrag der gemessenen Gesamtmagnetisierung $m_{tot} = \sqrt{m_\parallel^2 + m_\perp^2}$, Abbildung 5.12. Da keine Pickup-Spulen in der dritten Raumrichtung existieren, ist die Betragsbildung auf die Rotationsebene der Stäbe beschränkt. Prinzipiell sollte dies jedoch kein Problem darstellen, da wegen der dominanten Formanisotropie energetisch kein Anreiz für die Magnetisierung besteht, sich in diese Richtung zu orientieren und lediglich vernachlässigbare und sich gegenseitig kompensierende Magnetisierungskomponenten durch eine Orientierungsverteilung auftreten sollten, siehe Kapitel 2.1.3.1. Diese Annahme be-

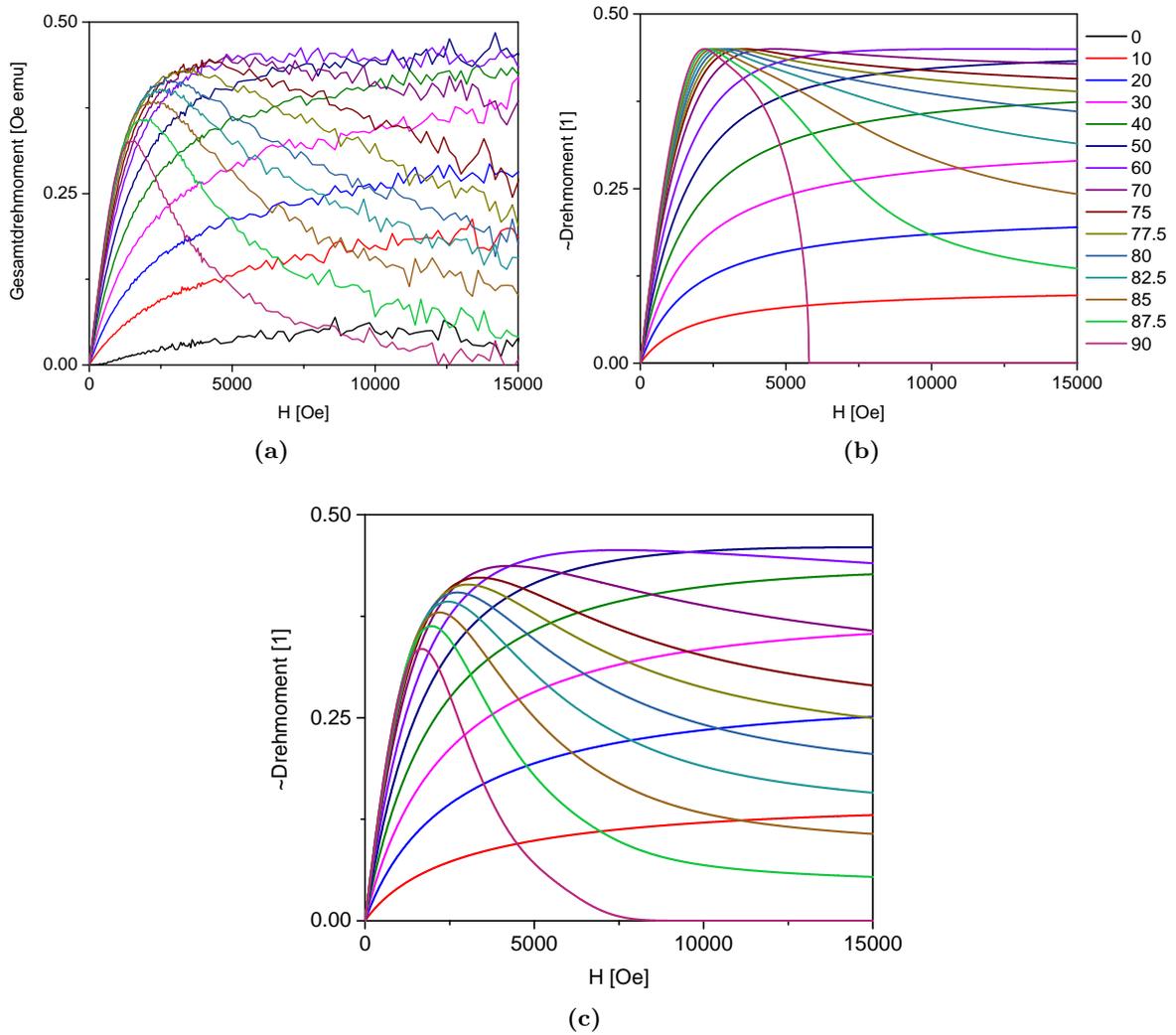


Abbildung 5.11: (a): Aus der gemessenen Senkrechtkomponente, Abbildung 5.10 rechts, berechnetes Drehmoment für Winkel zwischen 0 und 90° . (b): Mit um eine Anisotropiefunktion mit Termen höherer Ordnung erweiterten Stoner-Wohlfarth-Modell bestimmtes Drehmoment. (c): Mit dem Stoner-Wohlfarth-Modell berechnetes Drehmoment für eine aus der $\theta = 90^\circ$ -Neukurve bestimmte Anisotropiekonstantenverteilung. Die Skalierung der y-Achsen wurde frei gewählt um die Vergleichbarkeit zu verbessern.

stätigt sich darin, dass $|m|$ für $\theta \leq 70^\circ$, Teilabbildung (a), unter Feldeinwirkung im Rahmen der Messgenauigkeit konstant bleibt. Für höhere θ zeigt sich hingegen eine explizite Feldabhängigkeit in Form eines lokalen Minimums, das bei ~ 1800 Oe und $\theta = 90^\circ$ mit einem Einbruch um etwa 13% am stärksten ausgeprägt ist. Mit abnehmendem θ nimmt auch die Ausprägung des lokalen Minimums ab. Die Stäbe magnetisieren demnach bei hohen Inklinationswinkeln inkohärent um. Dabei handelt es sich jedoch nicht unbedingt um Inkohärenz auf Partikelebene. Vielmehr bewirkt die breite Anisotropiekonstantenverteilung, dass die jeweils kohärent ummagnetisierenden Partikel im Ensemble wegen der unterschiedlichen kritischen Felder eine signifikante Inkohärenz aufweisen. Diese Vermutung wird durch die mit Hilfe der Anisotropiekonstantenverteilung modellierte scheinbare Gesamtmagnetisierung bestätigt, wie

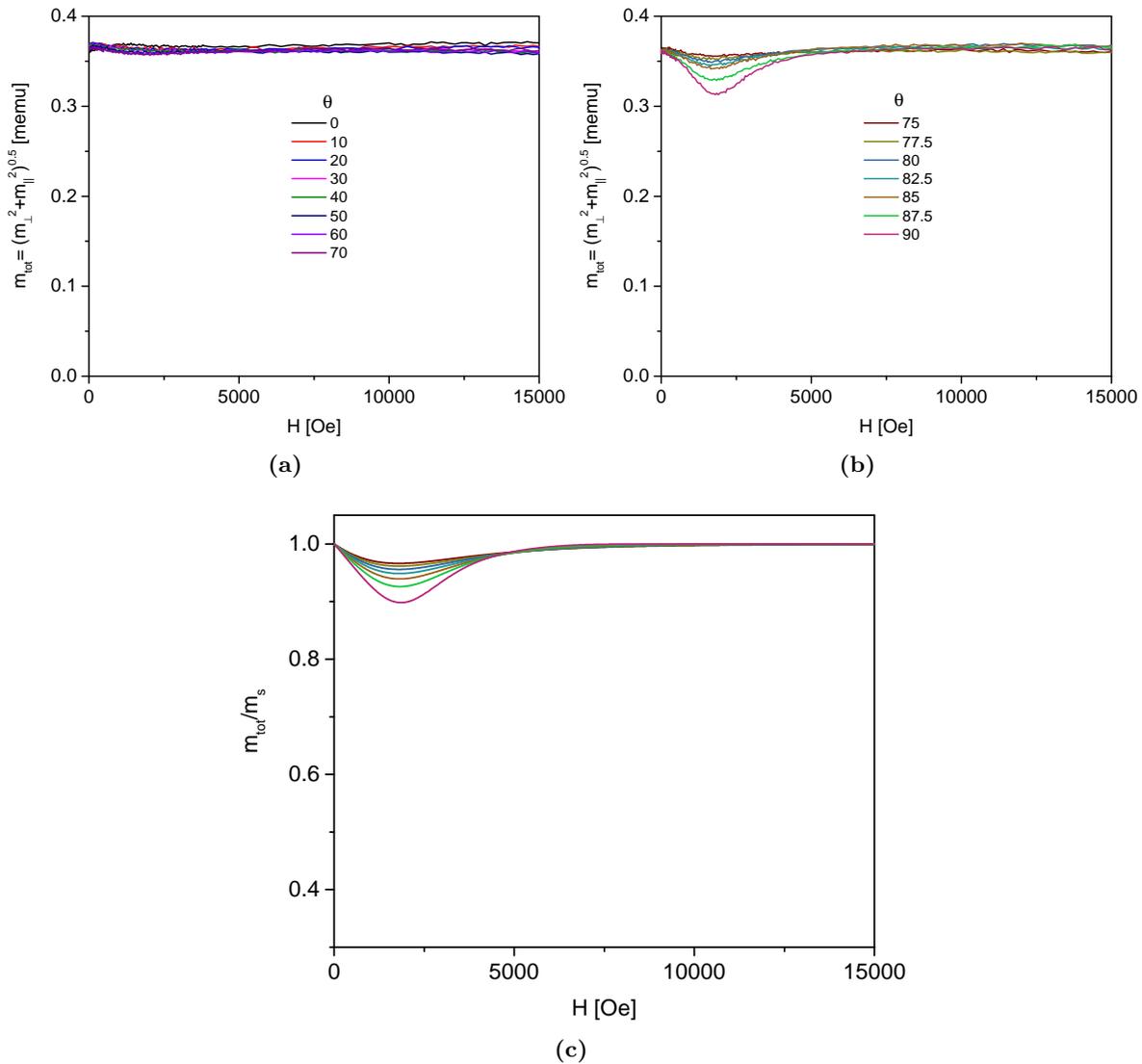


Abbildung 5.12: Scheinbares gemessenes Gesamtmoment $m_{tot} = \sqrt{m_{\parallel}^2 + m_{\perp}^2}$ für (a): $\theta \leq 70^\circ$, (b): $75^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$, (c): Mit Stoner-Wohlfarth-Modell und Anisotropiekonstantenverteilung berechnetes Gesamtmoment für $75^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$.

in Abbildung 5.12 (c) gezeigt. Obwohl die maximale Abnahme mit $\sim 10\%$ etwas kleiner ausfällt, wird die Winkelabhängigkeit qualitativ sehr gut reproduziert.

5.4.1 Schlussfolgerung

In Kombination mit den zuvor gezeigten regulären konventionellen Messungen der Magnetisierungskomponenten parallel zur Feldrichtung ergeben sich folgende Schlussfolgerungen für die Modellierung des auf die Stäbe wirkenden Drehmoments auf Basis des Stoner-Wohlfarth-Modells im Bereich reversibler Ummagnetisierung:

- Das Stoner-Wohlfarth-Modell mit einer einzigen effektiven Anisotropiekonstante K_{eff} liefert im Winkelbereich $\theta \leq 70^\circ$ über den gesamten Feldbereich eine adäquate Beschreibung von $m_{\parallel}(H, \theta)$ sowie des magnetischen Drehmoments $T(H, \theta)$. Das maximal

erreichbare Drehmoment T_{max} ist wegen der gemeinsamen effektiven Anisotropiekonstante K_{eff} somit im Winkelbereich $45^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ konstant.

- Bei Feldwinkeln $\theta > 70^\circ$ nimmt die Feldstärke, bis zu der das Stoner-Wohlfarth-Modell korrekte Voraussagen liefert, zunehmend ab. Bis zu etwa 1500 Oe sind jedoch auch hier nur geringfügige Fehler zu erwarten. Grund für das abweichende Verhalten bei höheren Feldstärken sind nicht notwendigerweise auf Partikel-, jedoch sicher auf Ensembleebene inkohärente Magnetisierungsänderungen, die auf eine Anisotropiekonstantenverteilung zurückgeführt werden können. Trotz der guten Anpassung der Parallelkomponente der Magnetisierung führen Anisotropiekonstanten höherer Ordnung zu falschen Vorhersagen bezüglich des Drehmoments. Eine geeignetere Modellierung über den gesamten Feldbereich gelingt durch die experimentelle Bestimmung einer K_A -Verteilung aus einer $\theta = 90^\circ$ -Kurve nach vorheriger Sättigung entlang der Stabachse.
- Sehr nahe 90° ist das maximal erreichbare Drehmoment T_{max} auf Grund der Inkohärenz auf Ensembleebene im Vergleich zum Winkelbereich $45^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ reduziert. Zudem fällt das Drehmoment nach Erreichen von T_{max} mit zunehmender Feldstärke besonders steil ab. Obwohl in diesem Fall eine Modellierung mit zusätzlichem Aufwand also auch für höhere Feldstärken möglich ist, ergibt sich abgesehen von der leicht höheren Anfangssteigung $\partial T / \partial H$ kein großer Vorteil der 90° -Orientierung der Nanostäbe im Vergleich zu niedrigeren Inklinationswinkeln. Daraus folgt, dass dieser Winkelbereich bei späteren Anwendungen nach Möglichkeit vermieden, oder bei niedrigen Feldstärken als Übergangsbereich, der zum Beispiel durch Partikelrotation oder Aktortorsion durchschritten wird, verwendet werden sollte.

Parameter	S32	S34	S39	S40	S41	S42	S43
l [nm]	342	239	335	270	350	315	100
d [nm]	20	20	20	20	21	23	20
Aspektverhältnis n	17.1	12.0	16.8	13.5	16.7	13.7	5.0
K_{eff} [kJ/m ³]	63	61	63	63	65	63	50
K_{theo} [kJ/m ³]	72.9	71.4	72.8	72.0	72.8	72.0	62.3

Tabelle 5.2: Aus Anpassung der Magnetisierungsmessungen bestimmte Anisotropiekonstanten K_{eff} .

Außer in Spezialfällen ermöglicht das Stoner-Wohlfarth-Modell mit einer einzelnen effektiven Anisotropiekonstante K_{eff} demnach eine hinreichend exakte Modellierung der Parallelkomponente der Magnetisierung $m_{||}(H, \theta)$ und des wirkenden magnetischen Drehmoments $T(H, \theta)$. Tabelle 5.2 zeigt die für sieben verschiedene Nanostab-Proben aus Magnetisierungsmessungen ermittelten effektiven Anisotropiekonstanten im reversiblen Bereich unter den genannten Einschränkungen. Zum Vergleich sind in Abbildung 5.13 die experimentell ermittelten Effektivwerte sowie die theoretisch berechneten Formanisotropiekonstanten von Rotationsellipsoiden K_{theo} gezeigt. Die empirischen Werte für K_{eff} sind für alle Proben deutlich gegenüber K_{theo} um etwa 15% reduziert. Der qualitative Verlauf scheint hingegen zumindest im durch die Probendimensionen abgedeckten Aspektverhältnis-Bereich übereinzustimmen. Bei hohen Aspektverhältnissen > 10 zeigen sich in sowohl experimentell als auch theoretisch nur geringe Variationen der Anisotropiekonstante mit dem Aspektverhältnis. Lediglich für die deutlich kürzere Probe S43 mit einem Aspektverhältnis von $n = 5$ wird ein signifikant niedrigerer Wert erwartet und auch experimentell mit $K_{eff} = 50$ kJ ermittelt. Da kurze Stäbe wegen ihres geringeren magnetischen Moments für die Herstellung von Aktoren nicht attraktiv sind und bei

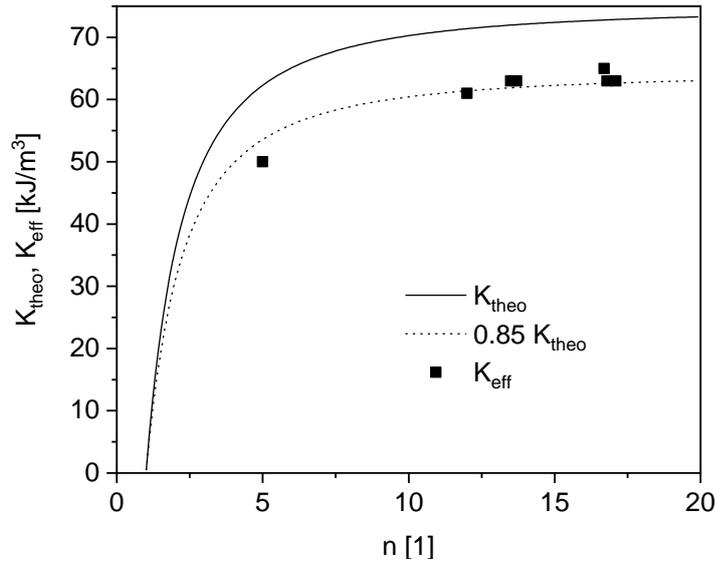


Abbildung 5.13: Theoretische Formanisotropiekonstante K_{theo} (Linie) im Vergleich mit aus Magnetisierungsmessungen ermittelten effektiven Anisotropiekonstanten K_{eff} (Punkte).

nanorheologischen Messmethoden wegen des geringen mechanischen Matrixwiderstands die Kenntnis der Anisotropiekonstanten zweitrangig ist, ist es in vielen Fällen möglich, mit einer Anisotropiekonstante von $60 - 65 \text{ kJ/m}^3$ auch ohne aufwendige und materialintensive Magnetisierungsmessungen eine gute Abschätzung für K_{eff} zu erhalten.

Die korrekte Modellierung des Drehmoments bei reversiblen Magnetisierungsänderungen wird im weiteren Verlauf mit feldabhängigen optischen Transmissionsmessungen verifiziert. Zunächst folgt jedoch eine eingehendere Untersuchung der magnetischen Eigenschaften bei irreversibler Ummagnetisierung.

5.5 Magnetisierungsmessungen - Irreversible Ummagnetisierung

Um die irreversiblen Ummagnetisierungsprozesse der Nanostäbe zu charakterisieren, wurden am konventionellen VSM Entmagnetisierungsremanenzmessungen an derselben Probe S32 wie im ersten Teilkapitel vorgenommen. Dazu wird für jeden Datenpunkt die Nanostabprobe zunächst bei $H_{\text{sat}} = -5000 \text{ Oe}$ gesättigt, ein entgegengerichtetes Feld mit einer definierten Feldstärke H_D angelegt und anschließend die Remanenz m_D gemessen. Die Remanenz gibt somit Aufschluss darüber, wie viele der Stäbe bei der angelegten Feldstärke irreversibel ummagnetisiert wurden. Obwohl die eigentliche Partikelorientierung auch hier zwischen 0 und 90° variiert wird, repräsentieren die Messungen wegen Sättigung in negativer Feldrichtung eine Ummagnetisierung bei Inklinationswinkeln $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$.

Abbildung 5.14 (a) zeigt die so gemessene winkelabhängige Schar von Entmagnetisierungsremanenzen mit einer Schrittweite $\Delta\theta = 2.5^\circ$. Dabei entspricht die Kurve mit der höchsten Remanenz der Parallelstellung von Partikelachse und Feld, $\theta = 180^\circ$, und die mit der niedrigsten einem Inklinationswinkel $\theta = 90^\circ$.⁴ Alle Kurven zeigen ein Sättigungsverhalten und bestätigen damit die im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu vollständige Ummagnetisierung des Stabensembles. Von $\theta = 180^\circ$ ausgehend nimmt der Maximalwert der Entmagnetisierungs-

⁴Bei ideal ausgerichteten Stoner-Wohlfarth-Partikeln wäre bei 90° wegen fehlender Hysterese kein Signal messbar. Eine sinnvolle Interpretation der Daten ist daher hier nicht möglich.

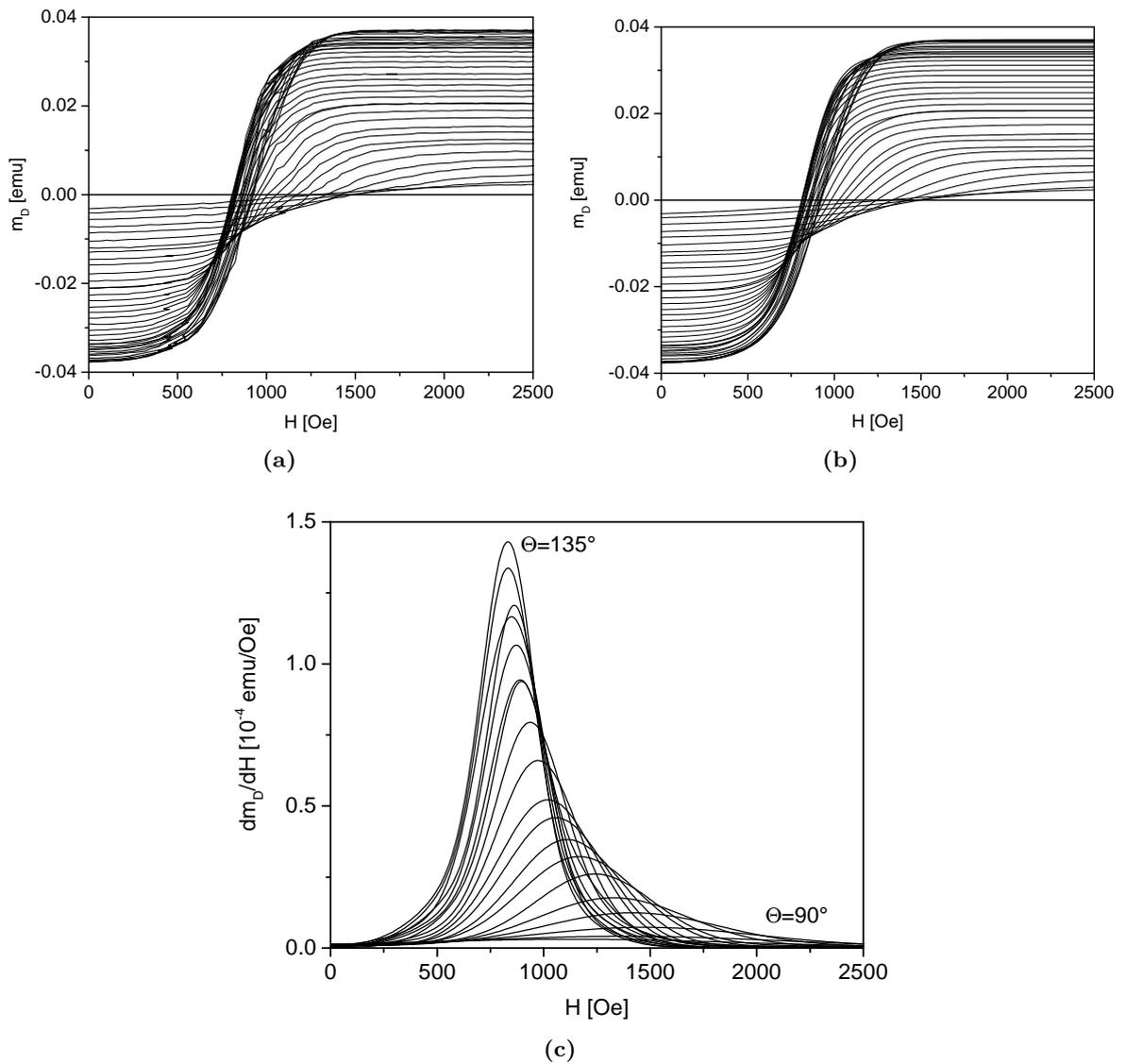


Abbildung 5.14: Schar der winkelabhängigen Entmagnetisierungsremanenz-Messungen für $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$, (a): Rohdaten, (b): Nach Anpassung der Rohdaten mit Gleichung 4.2. (c): Aus Teilabbildung (b) bestimmte Switching-Field-Distributions (SFD) im Winkelbereich $90^\circ \leq \theta \leq 135^\circ$.

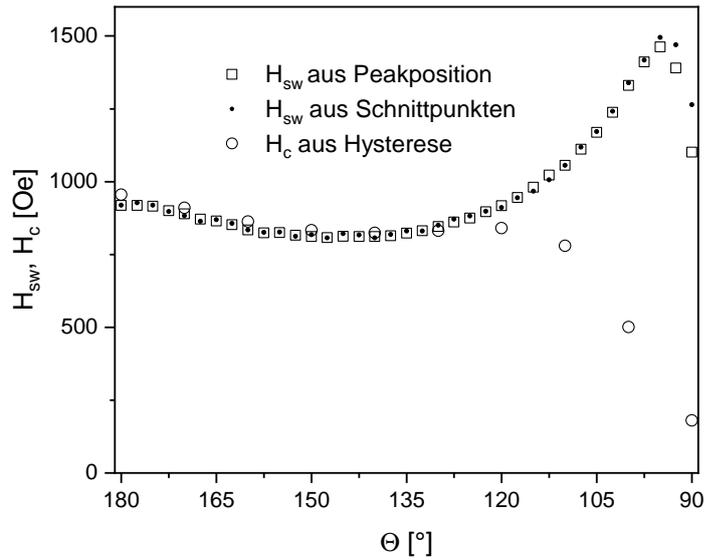


Abbildung 5.15: Vergleich der unterschiedlich bestimmten Umklappfeldstärken H_{sw} und der Koerzitivfeldstärke H_c (offene Kreise). Offene Quadrate zeigen die Feldstärke beim Maximum der SFD, kleine Punkte die Schnittpunkte der Messdaten mit $m_D = 0$.

remanenz analog zur Remanenz bei regulären Hysteresemessungen monoton ab. Weiterhin zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des Nulldurchgangs und der Steilheit der Entmagnetisierung von θ . Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, können die winkelabhängigen Switching-Field-Distributions (SFDs) des Stabensembles betrachtet werden, die der Ableitung $\partial m_D / \partial H$ entsprechen. Für die Ableitung sind wegen der beschränkten Punktdichte jedoch die Rohdaten nicht ausreichend. Auch eine interpolierende Glättung führt hier zu Artefakten, die physikalisch unplausibel sind. Da keinerlei Hinweis auf eine diskontinuierliche zu Grunde liegende Verteilung besteht, ist es sinnvoll, wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, die Messdaten mit einer kumulativen Verteilungsfunktion, in diesem Fall der zweier gewichtet überlagerter Normalverteilungen, anzupassen. Ein Vergleich zwischen Abbildungen 4.2 (a) und (b) zeigt, dass die so ermittelten Kurven die Messdaten gut repräsentieren.

Abbildung 5.14 (c) zeigt einen Teil der aus den angepassten Daten ermittelten SFDs. Um eine bessere Übersicht zu gewährleisten, ist lediglich der Winkelbereich $90^\circ \leq \theta \leq 135^\circ$ aufgetragen. Die ermittelten Verteilungen sind in guter Näherung symmetrisch. Größere Anteile an einer zweiten Normalverteilung waren somit im Regelfall für die erfolgreiche Anpassung nicht notwendig. Die Position des Peakmaximums strebt im dargestellten Bereich mit wachsendem θ analog zum Nulldurchgang der Entmagnetisierungsremanenz zu niedrigeren Feldwerten bei einer gleichzeitigen Abnahme der Verteilungsbreite. Die Zunahme des Absolutwerts ergibt sich aus den unterschiedlichen Sättigungsremanenzen und ist physikalisch nicht weiter relevant. Wie bereits in Kapitel 4.2.3 exemplarisch gezeigt, ist die Position des Maximums, also die Feldstärke bei der anteilig die meisten Stäbe irreversibel ummagnetisieren, ebenso wie die Feldstärke bei Nulldurchgang der feldabhängigen Entmagnetisierungsremanenz, bis einschließlich derer die Hälfte der Stäbe ummagnetisiert haben, ein Maß für die mittlere kritische Umklappfeldstärke H_{sw} des Nanostabensembles. Ein Überblick über deren winkelabhängigen Verlauf unter Verwendung beider Auswerteverfahren über den gesamten Winkelbereich ist in Abbildung 5.15 gezeigt.

Wie auch aus der weitestgehend gaußförmigen Gestalt der bestimmten Verteilungen zu erwarten, stimmen die Ergebnisse beider Methoden nahezu überein. Im hohen Winkelbereich

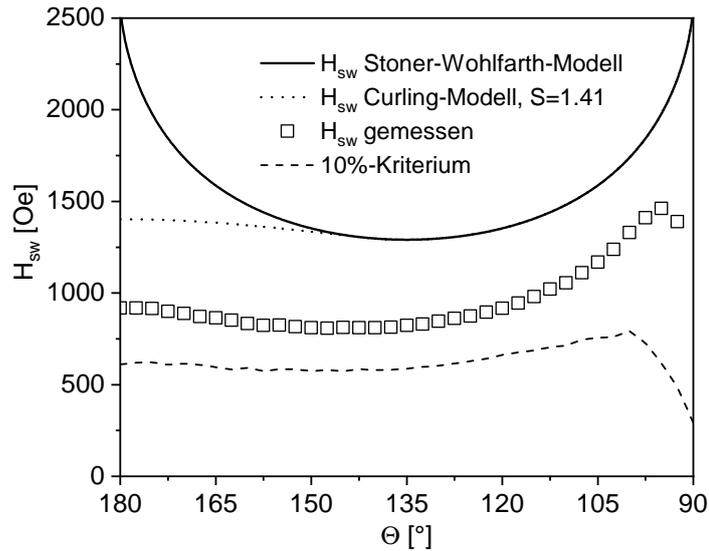


Abbildung 5.16: Vergleich der gemessenen Umklappfeldstärken H_{sw} (Quadrate) mit der nach dem Stoner-Wohlfarth-Modell erwarteten Winkelabhängigkeit unter Verwendung von K_{eff} (durchgezogene Linie), siehe Gleichung 2.22, beziehungsweise der des Curling-Modells mit einem reduzierten Durchmesser $S = 1.41$ (gepunktete Linie), siehe Gleichung 2.37. Die gestrichelte Linie kennzeichnet zusätzlich eine empirische kritische Feldstärke, bei der 10% der Nanostäbe ummagnetisiert haben.

entsprechen die Ummagnetisierungsfeldstärken weiterhin in guter Näherung den unabhängig gemessenen Koerzitivfeldstärken der Hysteresemessungen der Komplementärwinkel $180^\circ - \theta$, siehe Abbildung 5.5 (b). Die leichte Differenz zwischen beiden Werten lässt sich vermutlich auf eine leichte Oxidation der Nickelstäbe über den Zeitraum mehrerer Wochen zwischen den verschiedenen Messreihen zurückführen. Zu $\theta = 90^\circ$ hin zeigt sich unterhalb eines kritischen Winkels θ_c ein zunehmend abweichendes Verhalten von H_{sw} und H_c , da die Koerzitivfeldstärke hier reversible Magnetisierungsänderungen widerspiegelt.

Abbildung 5.16 zeigt einen Vergleich der Messdaten mit den Vorhersagen des Stoner-Wohlfarth-Modells mit der vorher bestimmten effektiven Anisotropiekonstanten $K_{eff} = 63 \text{ kJ/m}^3$. Qualitativ zeigt sich statt des steilen Anstiegs der kritischen Umklappfeldstärke H_{sw} zu 180° im Stoner-Wohlfarth-Modell experimentell ein vergleichsweise flacher Kurvenverlauf mit einem deutlich reduzierten Maximalwert von 940 Oe gegenüber dem erwarteten Wert von 2580 Oe. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen vorheriger Untersuchungen der Koerzitivität von Nickel-Nanostäben [36] überein. Zwischen 135° und 90° zeigt sich hingegen ein weitestgehend monoton steigender Kurvenverlauf, der qualitativ besser mit dem Stoner-Wohlfarth-Modell übereinstimmt. Lediglich sehr nahe 90° wird ein Einbruch von H_{sw} beobachtet. Da in diesem Grenzfall jedoch die Remanenz sehr klein wird, ist die Auswertung empfindlich auf Artefakte wie eine Orientierungsverteilung der Stäbe und somit nur eingeschränkt zu berücksichtigen.

Als Grund für die qualitativen und quantitativen Unterschiede kommen verschiedene Einflussfaktoren in Frage. Insbesondere die Asymmetrie von H_{sw} legt nahe, dass die irreversiblen Ummagnetisierungsprozesse nicht über den gesamten Winkelbereich kohärent sein können. Wählt man als Modell für die inkohärente Ummagnetisierung das Curling-Modell, exemplarisch gezeigt in gepunkteten Linien für einen reduzierten Durchmesser $S = 1.41$, erhält man eine qualitativ passendere Beschreibung des winkelabhängigen Verlaufs von H_{sw} . Der Übergang

in kohärentes, Stoner-Wohlfarth-artiges Verhalten ab einem kritischen Winkel θ_{koh} , Gleichung 2.36, wird abgesehen vom breiteren Plateau nahe 180° gut reproduziert. Wie schon bei Bender für die Koerzitivfeldstärke beobachtet [36] spricht jedoch dagegen, dass ein reduzierter Durchmesser von $S = 1.41$ einem Partikeldurchmesser von etwa 35 nm entspräche, also fast dem doppelten tatsächlichen Durchmesser. Zudem kann das Curling-Modell alleine nicht die Reduktion der Absolutwerte erklären. Somit bestätigt sich auch hier die Vermutung lokalisierter Ummagnetisierung durch Bildung transversaler Domänenwände unter thermischer Anregung, Kapitel 2.1.5.3 und 2.1.5.5, sowie [65]. Obwohl die mittlere kritische Feldstärke H_{sw} hinsichtlich der Interpretation der zugrundeliegenden Magnetisierungsprozesse relevant ist, ist deren Kenntnis in Hinblick auf die spätere Verwendung der Nanostäbe als magnetische Komponenten in Aktoren nur eingeschränkt von Interesse. Im Regelfall soll in solchen Anwendungen vermieden werden, dass es überhaupt in einem größeren Rahmen zu irreversiblen Magnetisierungsänderungen kommt, da diese zu einer sprunghaften Richtungsänderung der wirkenden Kräfte und Drehmomente führen. Die Messung der Entmagnetisierungsremanenzen erlaubt es jedoch, experimentelle Grenzfeldstärken zu bestimmen, bis zu denen ein bestimmter maximaler Anteil an Stäben ummagnetisiert wird. Abbildung 5.16 zeigt eine solche Grenzfeldstärke für einen maximalen Ummagnetisierungsanteil von 10% in Abhängigkeit der Staborientierung. Der Kurvenverlauf zeigt ähnliche Charakteristika wie auch H_{sw} , ist jedoch im Betrag reduziert und deutlich flacher, sodass 600 Oe über einen breiten Winkelbereich in guter Näherung die Grenzfeldstärke darstellt. Dieser im Vergleich zur Koerzitivfeldstärke überraschend hohe Wert ist auf die schmalen Verteilungsbreiten der SFDs zurückzuführen. Wiederum tritt ein Einbruch der kritischen Feldstärke nahe 90° auf, der vermutlich auf die Empfindlichkeit des Messverfahrens auf Messartefakte bei verschwindender Remanenz zurückzuführen ist.

Damit ist die Analyse der magnetischen Eigenschaften der Nickel-Nanostäbe der Probe S32 abgeschlossen. Im Folgenden wird nun mittels feldabhängiger optischer Transmissionsmessungen verifiziert, ob die Modellierung des Drehmoments auch in der Anwendung auf die Rotation von Nanostäben in weichen Materialien zu qualitativ und quantitativ korrekten Ergebnissen führt. Weiterhin kann überprüft werden, ob der Einbruch der kritischen empirischen Feldstärke tatsächlich auf Messartefakte zurückzuführen ist. Wie auch bei Magnetisierungsmessungen werden reversible und potentiell irreversible Magnetisierungsänderungen getrennt betrachtet.

5.6 Quasistatische Optische Transmissionsmessungen - Reversible Ummagnetisierung

Zur Durchführung optischer Transmissionsmessungen in einem weichelastischen Gel wurden Stäbe der Probe S32 mit einem 5.5 wt.-%-Gelatinesol bei einem Volumenanteil $NV = 8 \cdot 10^{-6}$ vermischt und bei ~ 200 Oe über einen Zeitraum von 48 h bei 20°C ausgerichtet. Da der elastische Schermodul von Gelatinegelen logarithmisch von der Zeit nach Gelbildung abhängig ist [45], wurde das Gel weitere 102 h gelagert, um ein in seinen mechanischen Eigenschaften weitestgehend zeitunabhängiges System zu erhalten. Um die Gültigkeit der Drehmomentmodellierung im reversiblen Ummagnetisierungsbereich zu überprüfen, wurde die feldabhängige transmittierte Intensität durch die Nanostab-Gel-Probe unter Feldeinwirkung im Winkelbereich $45^\circ \leq \theta \leq 85^\circ$ zur Ausrichtungsachse gemessen und daraus der Rotationswinkel $\vartheta(H)$ bestimmt. Abbildung 5.17 (a) zeigt die gemessenen Intensitäten für die verschiedenen Inklinationswinkel θ . Die Rotation der Stäbe in Feldrichtung resultiert in einer Abnahme der transmittierten Intensität, da die lange, stärker absorbierende Achse mit zunehmender Feldstärke zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts hin dreht. Der Kurvenverlauf ist dabei vollständig reversibel, wie exemplarisch an der gestrichelten Linie für $\theta = 75^\circ$ gezeigt. Es finden

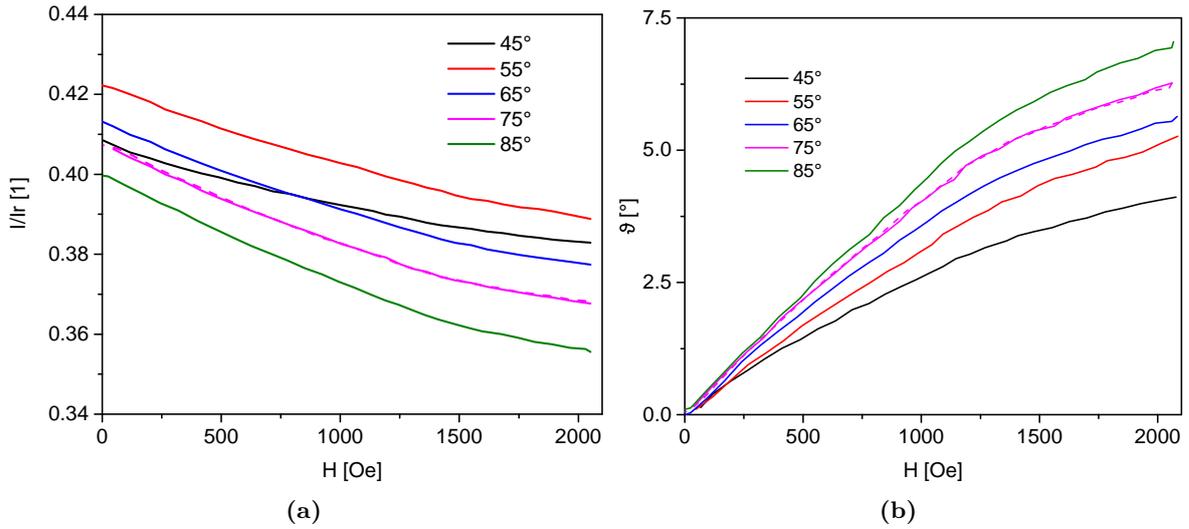


Abbildung 5.17: (a): Aus optischen Transmissionsmessungen ermittelte feldabhängige transmittierte Intensitäten und (b): daraus ermittelte Rotationswinkel $\vartheta(H)$ für anfängliche Inklinationwinkel $45^\circ \leq \theta \leq 85^\circ$.

sich also keine Hinweise auf Hystereseeffekte oder rotatorisches Kriechen der Stäbe. Für die verschiedenen Feldwinkel werden leicht unterschiedliche Startintensitäten beobachtet, obwohl stets der gleiche Winkel $\vartheta_0 = 45^\circ$ zwischen anfänglichem Inklinationwinkel und Polarisationsrichtung gewählt wurde. Diese Abweichung erklärt sich durch eine nicht vollkommene Homogenität der optischen Eigenschaften der Probe über ihre laterale Ausdehnung. Die grobe Vorpositionierung vor jeder Winklereinstellung musste manuell vorgenommen werden, sodass leichte Verschiebungen nicht gänzlich auszuschließen waren. Da jedoch die Bestimmung der maximalen und minimalen Intensitäten über einen Polarisatorscan ebenfalls nach jeder Positionierung vorgenommen wurde, war die Winkelbestimmung von dieser Intensitätsverschiebung nicht betroffen.

Die aus den transmittierten Intensitäten nach Gleichung 2.84 ermittelten Rotationswinkel der Stäbe, Abbildung 5.17 (b), zeigen eine deutlich nicht-lineare Abhängigkeit von der Feldstärke und einen steileren Verlauf für zunehmende θ . Da bei jedem Datenpunkt sowohl die Feldstärken H als auch die entsprechenden Rotationswinkel ϑ bekannt sind, kann mit Gleichung 2.49 das zugehörige auf die einzelnen Stäbe wirkende Drehmoment im Stoner-Wohlfarth-Modell mit den zuvor ermittelten Parametern $m = 5.2 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$, sowie $K_{eff} = 63 \text{ kJ/m}^3$ berechnet werden. Trägt man die Rotationswinkel für die einzelnen θ nun gegen das Drehmoment auf, fallen alle Einzelmessungen auf eine gemeinsame, in guter Näherung lineare Masterkurve, wie in Abbildung 5.18 gezeigt. Auf den ersten Blick überraschend ist die gute Übereinstimmung auch beim höchsten Inklinationwinkel von $\theta = 85^\circ$, bei dem die Beschreibung mit dem Stoner-Wohlfarth-Modell unter Annahme einer einzelnen effektiven Anisotropiekonstante problematisch sein sollte. Hier sind jedoch zwei Aspekte zu berücksichtigen. Zum einen ist die Feldstärke auf $\sim 2000 \text{ Oe}$ beschränkt, sodass die Effekte der inkohärenten Ensemblerotation noch vernachlässigbar sind, zum anderen verringert sich durch die Partikelrotation der effektive Winkel zwischen Stabachse und Feld auf bis zu $\theta - \vartheta = 78^\circ$. Dies bestätigt sowohl eine konsistente Modellierung des Drehmoments der Messung mit einer einzigen unabhängig bestimmten repräsentativen Anisotropiekonstante K_{eff} im Feldbereich bis $\sim 2000 \text{ Oe}$, als auch die linear elastischen Eigenschaften des Gelatinegels.

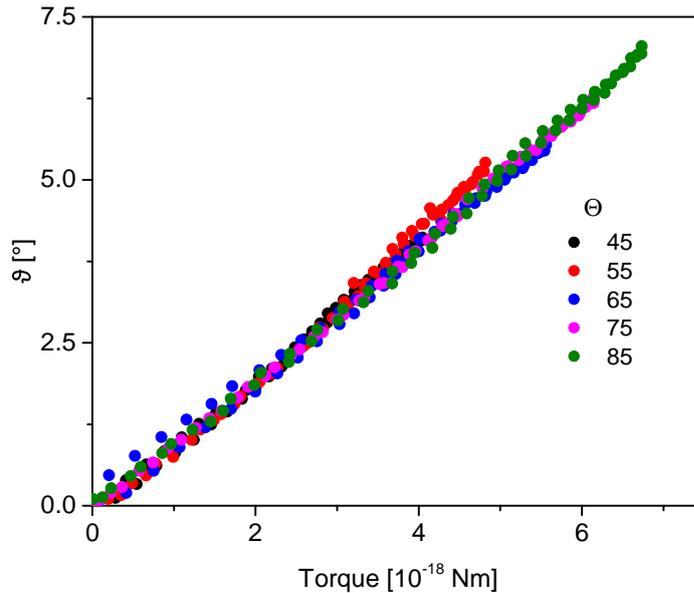


Abbildung 5.18: Über optische Transmissionsmessungen ermittelte Rotationswinkel $\vartheta(H)$ für anfängliche Inklinationwinkel $45^\circ \leq \theta \leq 85^\circ$ in Abhängigkeit des Drehmoments.

Unter Verwendung des zuvor bestimmten hydrodynamischen Faktors K_V kann zusätzlich überprüft werden, ob auch eine quantitative Übereinstimmung zwischen dem aus der Steigung der Masterkurve mit Gleichung 4.6 bestimmten Schermodul G , sowie dem makroskopisch gemessenen Schermodul des Gelatinegels besteht. Verwendet man den im Gelatinesol bestimmten hydrodynamischen Faktor, der die Adsorption von Gelatinemolekülen an der Staboberfläche berücksichtigt, ergibt sich als untere Abschätzung $G^- = 410$ Pa, mit dem in Wasser bestimmten Wert als obere Abschätzung $G^+ = 945$ Pa. Der makrorheologisch bestimmte Referenzwert von $G_{makro} = 500$ Pa liegt zwischen beiden Abschätzungen, jedoch deutlich näher an der unteren Grenze. Dies bestätigt, dass die Gelatineadsorption das Rotationsvolumen auch im ausgebildeten Gelnetzwerk stark beeinflusst. Die so ausgewerteten Schermodule stellen eine deutlich bessere Abschätzung dar, als frühere, auf Magnetisierungsmessungen basierende Messverfahren [38]. Dennoch bleibt zu beachten, dass Gelatinegele für quantitative Untersuchungen nur begrenzt zuverlässig sind. Wegen vieler Einflussfaktoren wie Temperatur, Vorbehandlung und Lagerungszeit können sich trotz größter Sorgfalt Unterschiede zwischen verschiedenen Proben manifestieren. Auch die genauen mechanischen Eigenschaften der Adsorbatschicht und deren exakte Ausdehnung im Gelnetzwerk bleibt trotz Referenzmessungen schlecht definiert. Dies legt für spätere quantitative Vergleichsanalysen den Wechsel auf ein anderes Matrixsystem nahe. Dieser Aspekt wird in Kapitel 6 untersucht.

Unabhängig von den Matrixeigenschaften kann jedoch festgehalten werden, dass die Drehmomentmodellierung der Nanostäbe im Bereich reversibler Ummagnetisierung mit dem Stoner-Wohlfarth-Modell konsistent möglich ist, und quantitative Vorhersagen über das Rotationsverhalten von Stäben in elastischen Matrizen getroffen werden können, was auch die Charakterisierung unbekannter elastischer Materialien ermöglicht. Eine Erweiterung des Modells um eine Anisotropiekonstantenverteilung ist zwar prinzipiell möglich, jedoch lediglich notwendig, wenn hohe Feldstärken und hohe Inklinationwinkel zugleich eingesetzt werden. Diese Kombination ist jedoch in mehrerlei Hinsicht problematisch. Durch die Orientierungsverteilung der Partikel nimmt mit steigendem Winkel der Anteil an Partikeln zu, die in einem Winkel von mehr als 90° zum Feld orientiert sind und somit potentiell irreversibel ummagnetisieren

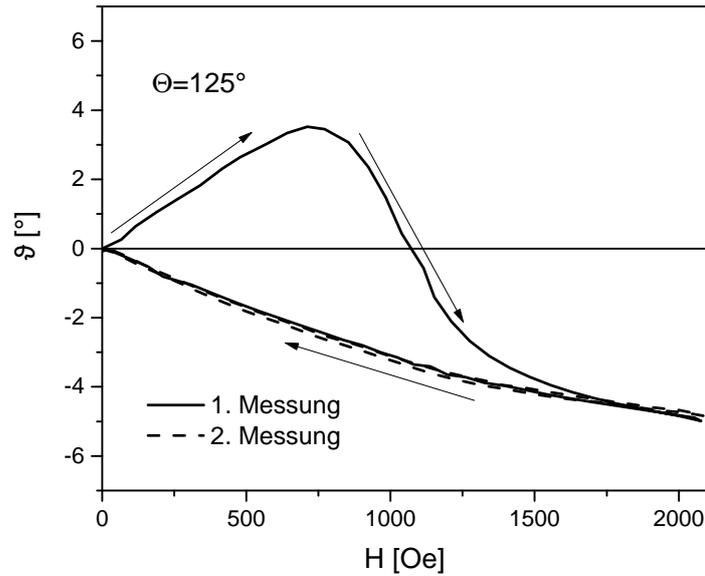


Abbildung 5.19: Beispiel für einen aus optischen Transmissionsmessungen bestimmten Verlauf der Partikelrotation $\vartheta(H)$ bei einem anfänglichen Inklinationswinkel von $\theta = 125^\circ$. Die Pfeile kennzeichnen die Abfolge der Hystereseäste der ersten Messung.

können. Auch wenn dieses Problem nicht besteht, bewirkt die inkohärente Ensemblerotation eine signifikante Reduzierung des maximalen Drehmoments. Bei der Planung von Aktoren auf Ni-Nanostabbasis oder mikrorheologischen Untersuchungen mit größeren elastischen Anteilen sollte daher nach Möglichkeit auf diesen Winkelbereich bei hohen Feldstärken weitestgehend verzichtet werden. Damit wird gleichzeitig eine konsistente und verlässliche Modellierung gewährleistet.

5.7 Quasistatische Optische Transmissionsmessungen - Irreversible Ummagnetisierung

Abbildung 5.19 zeigt ein Beispiel für eine optische Transmissionsmessung im Bereich irreversibler Ummagnetisierung bei einem anfänglichen Inklinationswinkel von $\theta = 125^\circ$. Vor der Positionierung wurden die Stäbe entlang ihrer Achse bei ~ 3000 Oe gesättigt. Im Gegensatz zu vorherigen Messungen im reversiblen Bereich ist hier ein deutlich hysteretischer Verlauf erkennbar. Bei Erhöhung der Feldstärke nimmt wie zuvor der Rotationswinkel ϑ zunächst zu, durchläuft dann jedoch ein ausgeprägtes Maximum und wechselt schließlich das Vorzeichen. Das auf die Stäbe wirkende Drehmoment hat also die Richtung gewechselt. Bei Erniedrigung der Feldstärke verläuft der ermittelte Rotationswinkel entlang eines neuen Astes. Die Irreversibilität des Prozesses wird durch eine wiederholte Messung bestätigt, die nun bereits bei Erhöhung der Feldstärke entlang des neuen Astes verläuft. Dieses Verhalten entspricht qualitativ der theoretisch erwarteten Richtungsumkehr des Drehmoments, siehe Abbildung 2.14 (b), weist allerdings wie auch die Hysteresekurven einen graduellen Übergang statt einer sprunghaften Änderung auf. Die Umkehr der gemessenen Rotationsrichtung im Übergangsbereich ist dabei weniger als tatsächliche kontinuierliche Abnahme von ϑ zu verstehen, denn als ein Effektivwert. Die Transmission repräsentiert ein Ensemble zweier entgegengesetzt reversibel rotierender Stabfraktionen mit dem anfänglichen Inklinationswinkel θ für noch nicht irreversi-

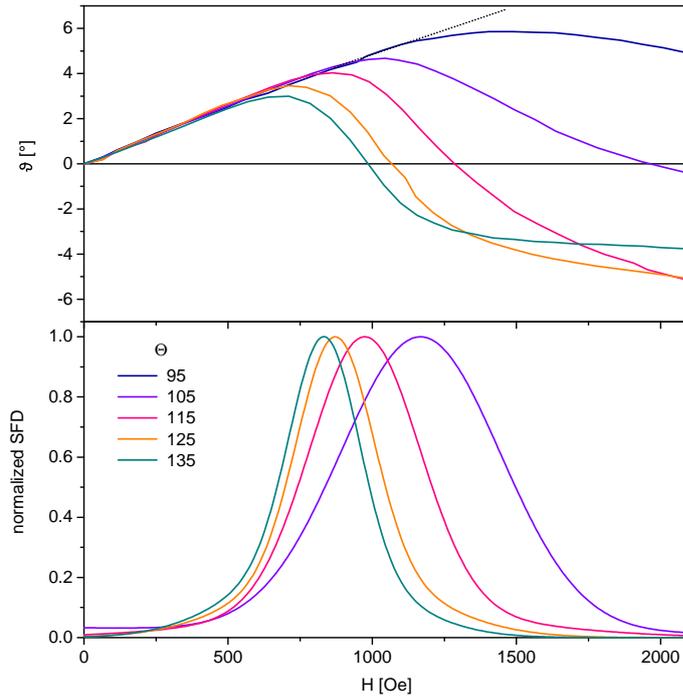


Abbildung 5.20: Oben: Aus optischen Transmissionsmessungen bestimmte Rotationswinkel ϑ im Winkelbereich $95^\circ \leq \theta \leq 135^\circ$. Um eine bessere Übersicht zu ermöglichen, sind lediglich die hinlaufenden Hystereseäste dargestellt. Unten: Zur besseren Vergleichbarkeit normierte SFDs im gleichen Winkelbereich.

bel ummagnetisierte, und $\theta' = \theta + 180^\circ$ für bereits irreversibel ummagnetisierte Partikel. Wie in Abbildung 5.20 oben gezeigt, sind auch die Transmissionsmessungen im irreversiblen Bereich stark winkelabhängig. Während die Anfangssteigungen der Rotationswinkel ϑ , wie auch im Stoner-Wohlfarth-Modell erwartet, im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu identisch sind, verschieben sich die Feldstärken, bei denen der maximale Rotationswinkel durchlaufen wird, mit abnehmendem Inklinationwinkel θ zu höheren Werten hin. Diese Entwicklung korreliert mit der Winkelabhängigkeit der im unteren Abschnitt dargestellten SFDs. Auch die Verbreiterung des Übergangsbereichs des Rotationswinkels entspricht den zunehmend breiteren SFDs. Die Absolutwerte der charakteristischen Größen beider Messverfahren zeigen jedoch gewisse Abweichungen. Intuitiv wäre zu erwarten, dass die Nulldurchgänge des Rotationswinkels ϑ dann auftreten, wenn die Hälfte der Partikel ummagnetisiert hat. Dies entspräche gerade dem Maximum der aus den Entmagnetisierungsremanenzmessungen bestimmten SFDs. Tatsächlich sind die aus den Transmissionsmessungen bestimmten Felder bei den Nulldurchgängen jedoch systematisch höher. Einen Hauptgrund stellt die Partikelrotation bei der Transmissionsmessung dar. Durch die steil ansteigenden Umklappfeldstärken im Winkelbereich $135^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$, vergleiche Abbildung 5.16, nimmt wegen der signifikanten Partikelrotation von bis zu $\sim 5^\circ$ auch die jeweilige kritische Feldstärke zu. Eine weitere Verschiebung ergibt sich daraus, dass die Drehmomente vor und nach Ummagnetisierung nicht symmetrisch sind. Dieser Effekt ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Durch den Richtungswechsel nimmt der effektive Winkel zwischen Feld und Momentachse ab - so entspricht beispielsweise die Ummagnetisierung eines Partikel mit $\theta = 125^\circ$ dem Sprung auf $\theta = 305^\circ = -55^\circ$. Daraus folgt neben der Richtungs- umkehr auch eine Reduzierung des Betrags des Drehmoments. Diese Asymmetrie verschiebt den Nulldurchgang weiter zu höheren Feldstärken, wie am Unterschied zwischen Peakmaximum

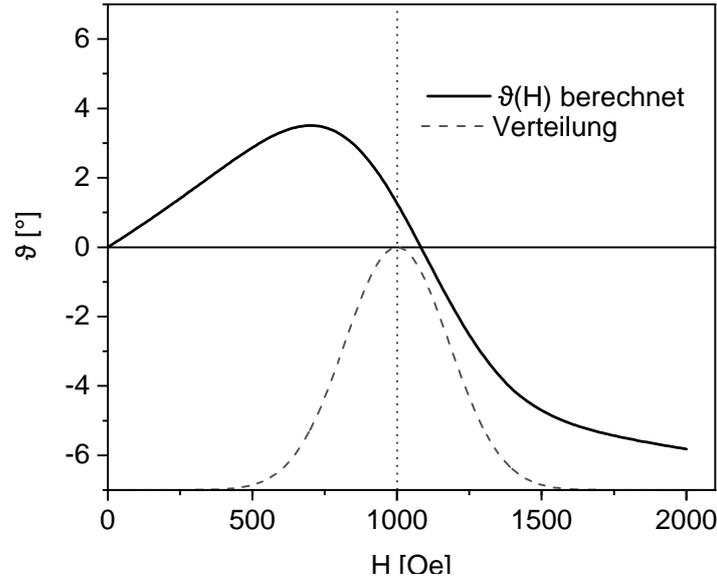


Abbildung 5.21: Theoretisch berechneter mittlerer Rotationswinkel eines Stabensembles mit einem anfänglichen Inklinationswinkel von $\theta = 125^\circ$ (durchgezogen), das auf Basis einer hypothetischen Verteilungsfunktion (gestrichelt) ummagnetisiert. Als Parameter wurden $G = 410$ Pa, $m = 5.2 \cdot 10^{-17}$ Am² und $K_V = 1.3 \cdot 10^{-17}$ m³ gewählt.

und Nulldurchgang von $\vartheta(H)$ zu erkennen ist. Trotz dieser Unterschiede bilden die Transmissionsmessungen somit die Winkelabhängigkeit der Ummagnetisierungsfeldstärken zumindest qualitativ ab.

Einen Sonderfall bildet die Messung mit einem Anfangswinkel $\theta = 95^\circ$. Während die Bestimmung der SFD aus $m_D(H)$ -Messungen wegen der verschwindenden Remanenz zunehmend von Messartefakten beeinflusst und fehleranfällig wird, besteht dieses Problem bei optischen Transmissionsmessungen nicht, da die relative Intensitätsänderung als Messgröße prinzipiell unabhängig von der Orientierung ist. Der qualitative Kurvenverlauf ähnelt dem des restlichen Winkelbereichs. $\vartheta(H)$ steigt bis ~ 1000 Oe weitestgehend linear an, durchläuft schließlich bei ~ 1500 Oe ein Maximum und nimmt schließlich ab. Es ist zu beachten, dass sich der Winkel der rotierten Stabachse zum Feld dem Wert $\theta - \vartheta \approx 90^\circ$ annähert oder diesen sogar überschreitet und damit in den Bereich reversibler Magnetisierungsänderungen übergeht. Somit ist nicht direkt eindeutig, ob ein maximales Drehmoment reversibel durchlaufen wurde, oder irreversible Ummagnetisierungsprozesse stattgefunden haben. Wiederholungsmessungen ohne vorherige Sättigung zeigen, dass für einen kleinen Teil des Stabensembles irreversible Magnetisierungsänderungen stattgefunden haben. Für eine vollständige Ummagnetisierung reichte die maximale Feldstärke von $H = 2100$ Oe jedoch nicht aus. Dies lässt den Schluss zu, dass der in den Magnetisierungsmessungen beobachtete Einbruch der Ummagnetisierungsfeldstärke H_{sw} nahe 90° , Abbildung 5.16, keine physikalische Grundlage besitzt und wie vermutet auf Messartefakte zurückzuführen ist. Die empirische Grenzfeldstärke von ~ 600 Oe bleibt demnach auch in diesem Winkelbereich und somit als Grenzfeldstärke winkelunabhängig gültig.

6 Ergebnisse - Nanostab-Hydrogelkomposite auf PAAm-Basis

6.1 Kritische Beurteilung von Gelatinegelen als Matrixmaterial

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit bestand darin, ein Hydrogel zu finden, das gut reproduzierbare und variable elastische Eigenschaften besitzt und gleichzeitig mit Nickelnanostäben kompatibel und optisch transparent ist. Die bislang verwendeten Gelatinegele sind als physikalisch vernetzte Gele in ihren mechanischen Eigenschaften stark von der Temperatur, Vorbehandlung und Zeit abhängig. Diese Aspekte können durchaus Vorteile bieten. So konnte beispielsweise der logarithmische Anstieg des Schermoduls bei Gelbildung an einem einzelnen geschlossenen Probensystem gemessen werden [49, 91]. Auch die Thermoreversibilität bot den Vorteil, Gelproben erneut aufzuschmelzen und aufzubereiten, oder Küvetten nach Gebrauch einfach und unproblematisch reinigen zu können. Gerade diese Vorteile können für quantitative Untersuchungen jedoch auch problematisch sein. Durch die starke Zeitabhängigkeit kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich über den Zeitraum einer längeren Messung die Matrixeigenschaften wesentlich ändern. Im vorigen Kapitel wurde dieses Problem umgangen, indem nach der anfänglichen Gelbildung etwa eine Woche gewartet wurde, da der Schermodul von Gelatinegelen dort wegen dessen logarithmischer Zeitabhängigkeit nur noch sehr langsam ansteigt. Auch hängen die elastischen Eigenschaften stark von der Temperatur während des fortlaufenden Gelbildungsprozesses ab [92].

Ein weiteres Problem von Gelatinegelen bei längeren Messungen kann mechanisches Kriechen sein. Dieses Verhalten führt zu irreversiblen Verhalten, wie in Abbildung 6.1 (a) am Beispiel einer makroskopischen SAOS-Rheometermessung zu sehen. Hier dargestellt ist die Spannung τ in Abhängigkeit der vom Rheometer aufgebrachten Scherung γ für zwei unterschiedliche Gelatinegele mit 5.5 und 10 wt. %-Gelatineanteil nach einer Alterungszeit von 7 d (5.5 wt. %), bzw. 3 d (10 wt. %). Bei der niedrigeren Konzentration ist ein hysteretischer Verlauf zu erkennen, der impliziert, dass nach Entfernung der Belastung eine dauerhafte irreversible Deformation stattgefunden hat. Dieser Effekt kann sich auch auf mikroskopischer Ebene auf die Stabrotation niederschlagen. Teilabbildung (b) zeigt den aus optischen Transmissionsmessungen ermittelten Rotationswinkel eines uniaxialen Nanostabensembles ϑ in einem weichen Gelatine-Gel (3 wt. %), das über den Zeitraum mehrerer Stunden einer Feldstärke von ~ 300 Oe ausgesetzt war. Mit Einschalten des Felds rotieren die Partikel zunächst sprunghaft um etwa $\vartheta = 3.5^\circ$ in Feldrichtung. Bei konstanter Feldstärke steigt der Rotationswinkel über einen Zeitraum von ~ 3 h um weitere 3° an. Obwohl eine leichte Abflachung des zeitlichen Verlaufs $\vartheta(t)$ erkennbar ist, wird kein Gleichgewichtszustand eingenommen. Bei Abschalten des Felds rotieren die Stäbe wieder sprunghaft in Richtung ihrer Ausgangsposition. Nach diesem Sprung folgt über einen Zeitraum von ~ 100 min ein zusätzliches leichtes Zurückkriechen, bevor ein Gleichgewichtszustand eingenommen wird. Da die Kriechviskosität von Gelatinegelen exponentiell mit der Gelatinekonzentration steigt [93], kann Kriechen besonders bei niedrig konzentrierten und somit weichen Gelen problematisch werden. Um in der Lage zu sein, weiche und gleichzeitig möglichst gut reproduzierbare und zeitlich stabile Hydrogele herstellen zu können, wurde daher eine Alternative zu Gelatinegelen gesucht.

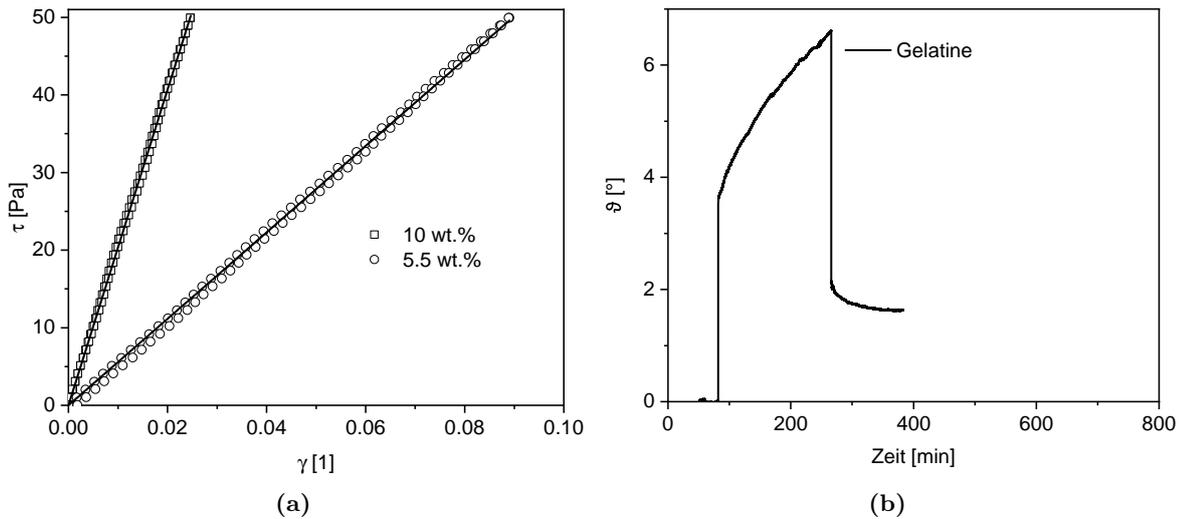


Abbildung 6.1: (a): Spannung τ in Abhängigkeit der Scherung γ bei SAOS-Rheometermessung an 5.5 und 10 wt.-%-Gelatine-Hydrogelen nach einer Alterungszeit von 7 d (5.5 wt.-%), bzw. 3 d (10 wt.-%).
 (b): Rotationswinkel ϑ von Nanostäben in einem 3 wt.-%-Gelatinegel in Abhängigkeit der Zeit. Bei Beginn der steigenden Flanke wurde ein Feld von $H = 300$ Oe bei einem Inklinationwinkel $\theta = 70^\circ$ aufgebracht.

6.2 Polyacrylamid als alternatives Matrixsystem

Im Verlauf dieser Arbeit wurden eine Vielzahl von möglichen Hydrogelen in Betracht gezogen, bevor letztendlich mit Polyacrylamid ein geeignetes Matrixsystem gefunden werden konnte. Weitere Kandidaten stellten dabei mit Form- oder Glutaraldehyd vernetzte Gelatinegele, sowie Polyvinylalkohol- und Agarosegele dar, die sich jedoch entweder in Handhabung oder in optischen oder mechanischen Eigenschaften als ungeeignet herausstellten. Chemisch vernetzte Gelatine musste während der Gelbildung und auch im Anschluss durchgängig bei $> 40^\circ\text{C}$ gehalten werden, um eine Mischform von chemisch und physikalisch vernetztem Gel zu vermeiden [94]. Auch das Problem der schlecht charakterisierbaren Gelatineadsorption an den Partikeloberflächen bestand weiterhin.

Gele auf Polyvinylalkoholbasis wurden zuvor in dieser Arbeitsgruppe zur Herstellung von Ferrogelen mit kommerziellen Kobaltferrit-Nanopartikeln in hohen Volumenkonzentrationen eingesetzt [10]. Die dort beschriebene Vernetzung mit Glutaraldehyd und einer gleichzeitigen Absenkung des pH-Werts auf < 2 war mit Nickel-Nanostäben jedoch nicht möglich, da dies eine rasante Agglomeration der Stäbe bewirken würde. Eine alternative Vernetzungsmethode ermöglicht zwar, über abwechselndes Einfrieren und Auftauen Gele zu erzeugen [95], deren Schermodul im Bereich von ~ 0.1 MPa jedoch um mehrere Größenordnungen zu hoch wäre, um Stabrotation beobachten zu können.

Agarosegele waren von ihren optischen Eigenschaften vielversprechend und auch in einem makroskopischen Schermodulbereich $G \leq 1$ kPa herstellbar [96]. Mikroskopisch zeigte sich jedoch eine noch ausgeprägtere Adsorption als bei Gelatine und eine damit einhergehende Immobilisierung der Stäbe nach Gelbildung. Versuche, die Adsorption durch einen weiteren Surfactant, in diesem Fall Natriumdodecylsulfat (SDS), zu unterbinden, resultierten darin, dass die Nanostäbe frei in der Wasserphase des Hydrogels rotieren, ohne sterisch eingebunden zu sein. Polyacrylamidgele konnten ohne eine weitere Funktionalisierung der Nanostäbe zunächst eben-

falls nicht verwendet werden, um optisch und magnetisch anisotrope Kompositproben herzustellen [46]. Bei der radikalischen Polymerisation der Acrylamidmonomere bewirkt die Zugabe des Initiators APS und des Katalysators TEMED, dass sowohl der pH-Wert als auch die Ionenkonzentration in der Stab-Precursor-Lösung ansteigen und somit die elektrostatische Abschirmlänge sinkt, was die Stabilität der Stabsuspension reduziert. Erst durch eine zusätzliche Beschichtung mit Polyacrylsäure (PAA) konnte vermieden werden, dass die Stäbe bereits während der Gelbildung agglomerieren. Durch geeignete Parameterwahl ist es möglich, Gele in einem breiten Schermodulbereich von < 100 Pa bis zu über 100 kPa [97] herzustellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sich auf weiche Gele $G < 600$ Pa beschränkt, um diejenigen Messmethoden verwenden zu können, die auf feldinduzierter Partikelrotation basieren, während beispielsweise für Aktoren steifere Gele von Interesse sind.

Im Folgenden wird mit Hilfe verschiedener Methoden untersucht, ob mit dem Einsatz von Polyacrylamidgelen in ihren elastischen Eigenschaften variable und reproduzierbare Komposite hergestellt werden können. Um die Proben sinnvoll handhaben zu können, sollte zwischen Beginn der Polymerisation und der vollständigen Gelbildung ein Zeitraum von mindestens 5 min für eventuelles Umfüllen aus dem Präparationsgefäß, sowie für die Ausrichtung der Nanostäbe frei bleiben. Als erster Schritt wird daher der Prozess der Gelbildung mit Hilfe von OF-OT-Messungen in Abhängigkeit der Zeit ausgewertet.

6.3 Gelbildung

Um die Gelbildung zu untersuchen, wurden Nanostäbe mit vier verschiedenen in der Monomerkonzentration abnehmenden Stammlösungen entsprechend der Rezepte A-D gemischt, ohne zunächst APS und TEMED beizugeben, und in eine Glasküvette für optische Transmissionsmessungen gefüllt. Die Wassermenge wurde dabei entsprechend der beigegebenen Menge an konzentriertem Stabfluid reduziert. Anschließend wurde für ~ 5 min die optische Amplitude der Suspension bei einer konstanten Frequenz $f = 2$ Hz als Referenz aufgezeichnet, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Die Polymerisation wurde dann durch Zugabe der Initiatoren unter Rühren und Pumpen mit einer Kunststoffpipette gestartet und die Abnahme der Amplitude bei konstanter Frequenz aufgezeichnet. Abbildung 6.2 (a) zeigt die auf die optische Amplitude vor Zugabe des Initiators und Katalysators normierte Amplitude γ der OF-OT-Messungen mit Probe S40 für unterschiedliche Gelzusammensetzungen A-D bei $f=2$ Hz und $H_0 = 120$ Oe. Nach Zugabe des Initiatorpaars ist für sämtliche Gelzusammensetzungen ein steiler Abfall der Amplitude ersichtlich, bis nach etwa 40 min asymptotisch ein Grenzwert γ_∞ eingenommen wird. Der Betrag von γ_∞ nimmt mit steigendem Monomeranteil in der Precursor-Lösung ab. Nach Gleichung 4.12 lässt sich daraus bei bekanntem K_V und m auch der Schermodul abschätzen. Die über OF-OT bestimmte Geometrie konstante von $K_V = 2.8 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3$ entspricht bei einer Feldstärke von 120 Oe und einem magnetischen Moment $m = 4.2 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$ nach $K = K_V / (m\mu_0 H_0)$ dem Wert $K = 5.55 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{N}$. Somit ergeben sich für die verschiedenen Gele die in Tabelle 6.1 dargestellten Schermoduln G_γ . Die so abgeschätzten Moduln befinden sich in der Größenordnung der makroskopisch aus SAOS-Rheometer-Messungen bestimmten Schermoduln G_{makro} . Insbesondere für die beiden steifsten Gele A und B sind die Abweichungen mit unter 10% sehr gering. Bei den niedrigeren Gelstärken C und D hingegen wird mit dem optischen Messverfahren ein deutlich größeres Schermodul ermittelt. Eine denkbare Ursache für die Differenzen könnten Messaufbau-bedingt unterschiedlichen thermischen Bedingungen bei der Polymerisation sein. Während im SAOS-Rheometer die Gelschicht sehr dünn ist und durch direkten Kontakt mit einer temperierten Platte sehr

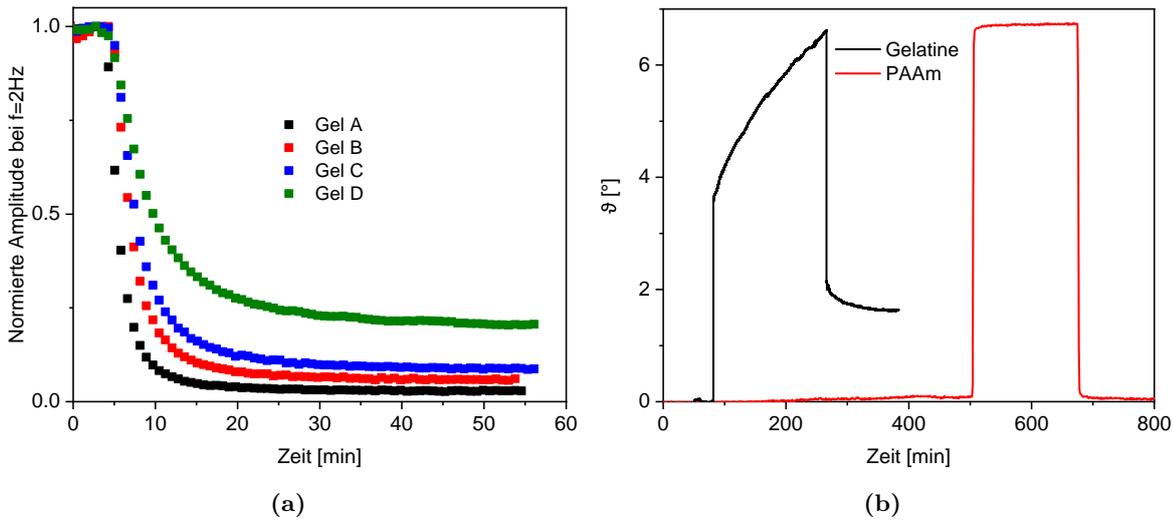


Abbildung 6.2: (a): Normierte optische Amplitude in Abhängigkeit der Zeit bei $f=2\text{ Hz}$ und $H_0 = 120\text{ Oe}$. Zum Zeitpunkt $t = 5\text{ min}$ wurden APS und TEMED zugegeben. (b): Rotationswinkel ϑ von Nanostäben in einem PAAm-Gel Typ C in Abhängigkeit der Zeit. Bei Beginn der steigenden Flanke des PAAm-Gels wurde ein Feld von $H = 500\text{ Oe}$ bei einem Inklinationswinkel $\theta = 70^\circ$ aufgebracht.

Bezeichnung	Wasser [μL]	Stamm- lösung [μL]	1 wt.% APS,TEMED [μL]	γ_∞	G_γ [Pa]	G_{makro} [Pa]
A	1855	375	150	0.030	583	557.8 ± 46.1
B	1895	335	150	0.058	292	310.7 ± 14.7
C	1935	295	150	0.089	184	107.2 ± 12.7
D	1961	253	158	0.205	70	17.9 ± 8.4

Tabelle 6.1: Herstellungsparameter und die aus den asymptotischen Oszillationsamplituden γ_∞ ermittelten Schermoduln G_γ , sowie die makrorheologisch gemessenen Schermoduln G_{makro} der Gele A-D. Sämtliche Gele wurden bei Raumtemperatur (20°C) hergestellt.

schnell und somit gleichmäßig gekühlt oder erwärmt werden kann, ist im optischen Aufbau lediglich eine indirekte und verzögerte Temperatursteuerung durch die Glasküvette hindurch möglich. Da die Polymerisation exotherm verläuft, sind Unterschiede in den Geleigenschaften somit nicht ausgeschlossen. Einen weiteren Unterschied stellt die Anwesenheit der Stäbe dar, die sich zusätzlich während der Gelbildung in einer oszillierenden Bewegung befinden. Durch diesen Umstand ist zu erwarten, dass die Stäbe in einem breiten Winkelbereich um die Pendelachse herum fixiert werden, sodass die detektierte Oszillationsamplitude weiter sinken könnte. Auch ist wahrscheinlich, dass die Netzwerkformation durch die fortwährende Bewegung beeinflusst wird. Somit können die ermittelten Werte lediglich als grobe Abschätzung bewertet werden.

Der Zeitraum von $\sim 15\text{ min}$ in dem die Polymerisierung noch nicht abgeschlossen ist, bietet genügend Spielraum für eine Weiterverarbeitung des Sols, zum Beispiel zur Formgebung des Komposits oder zur Ausrichtung der Nanostäbe in einem externen Magnetfeld. Wie Abbildung 6.2 (b) zeigt, verhalten sich Polyacrylamidgele nach Polymerisierung vollkommen reversibel. Wie zuvor für Gelatine gezeigt, wird hier auf die Stäbe durch Anlegen eines Transversalfelds

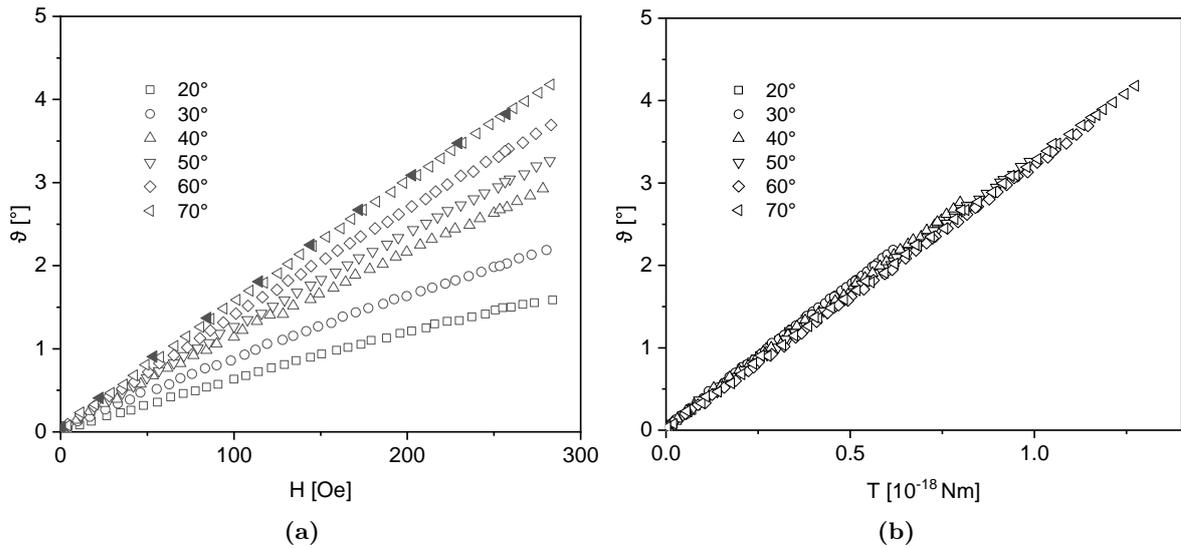


Abbildung 6.3: Rotationswinkel ϑ für verschiedene Feldorientierungen θ in Abhängigkeit (a): der Feldstärke, (b): des Drehmoments für ein PAAm-Gel nach Rezept C mit $\phi_{vol} \sim 4 \cdot 10^{-7}$. Gefüllte Punkte zeigen exemplarisch den rücklaufenden Ast für $\theta = 70^\circ$.

ein Drehmoment ausgeübt und somit eine Rotation veranlasst. Die Nanostäbe drehen hier im Gegensatz zum weichen Gelatinegel bei Anschalten des Magnetfelds quasi instantan auf einen konstanten Wert und bei Ausschalten hysteresefrei in ihre Ausgangslage zurück. PAAm-Gele sind somit auch bei großen Auslenkungswinkeln und niedrigen Gelstärken für komplexere Anwendungen wie beispielsweise feldgesteuerte Aktoren verwendbar.

Für eine quantitativ aussagekräftige Untersuchung soll zunächst überprüft werden, ob das für die Auswertung von Gelatinegelen verwendete Stoner-Wohlfarth-Modell auch hier bestätigt werden kann. Zwar ist von den grundlegenden magnetischen Eigenschaften der Stäbe her keine Veränderung zu erwarten, jedoch könnte die lokale Umgebung möglicherweise nicht linear elastisch sein oder eine leichte Agglomeration der Stäbe zu möglichen Abweichungen führen.

6.4 Gültigkeit des Stoner-Wohlfarth-Modells

Die Überprüfung der Gültigkeit des Stoner-Wohlfarth-Modells mit einer einzelnen effektiven Anisotropiekonstante K_{eff} wurde durch eine erneute Überprüfung der konsistenten Beschreibung des Drehmomentes unter verschiedenen Inklinationswinkeln zwischen Feld und Stabachse $20^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ bei quasistatischen feldabhängigen optischen Transmissionsmessungen an einem PAAm-Gel durchgeführt. Abbildung 6.3 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen für ein Gel nach Rezept B mit Probe S41 und einem Stabanteil von $\phi_{vol} \sim 4 \cdot 10^{-7}$. Ebenso wie bei Gelatinegelen ist bei Auftragung gegen die Feldstärke eine deutliche Abhängigkeit von θ in der Steigung, sowie eine Rechtskrümmung zu beobachten. Wie exemplarisch für den Fall $\theta = 70^\circ$ gezeigt, erfolgt die Stabrotation hysteresefrei und somit reversibel. Berechnet man das auf die Stäbe wirkende magnetische Drehmoment mit Hilfe der aus Magnetisierungsmessungen bestimmten Formanisotropiekonstanten $K_A = 65 \text{ kJ/m}^3$ und trägt die Rotationswinkel ϑ gegen das berechnete Drehmoment auf, fallen sämtliche Daten wiederum in guter Näherung auf eine gemeinsame lineare Kurve. Aus der Steigung des gemeinsamen Verlaufs kann mit $K_V = 6.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3$ ein Schermodul von $G = 280 \text{ Pa}$ bestimmt werden. Dieser Wert stimmt in

guter Näherung mit dem makroskopisch bestimmten Wert von $G_{makro} = 311$ Pa und auch dem zuvor mit einer anderen Stabprobe durch OF-OT-Messungen bestimmten Wert $G_{\gamma} = 292$ Pa überein. Das Stoner-Wohlfarth-Modell mit einer einzelnen Anisotropiekonstante liefert somit eine sowohl qualitativ konsistente, als auch quantitativ korrekte Beschreibung der Rotation der Nanostäbe in PAAm-Matrizen im untersuchten Winkelbereich.

Als letzter Aspekt, der für eine sinnvolle Modellierung und Planung von Kompositanwendungen wichtig ist, wird schließlich die Reproduzierbarkeit der elastischen Eigenschaften der elastischen Matrix untersucht.

6.5 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit wurde überprüft, indem mit einer einzigen Stabcharge von Probe S41 Transmissionsproben mit PAAm-Gelen A, B und C als Matrix hergestellt und daran quasi-statische optische Transmissionsmessungen durchgeführt wurden. Gel D wurde wegen seines äußerst geringen Schermoduls nicht für diese Messungen verwendet. Um konstante Stabeigenschaften gewährleisten zu können, wurden die Gele an drei aufeinanderfolgenden Tagen hergestellt. Die Precursor-Lösungen wurden jeweils neu angemischt, um auch die Auswirkungen eventueller experimenteller Ungenauigkeiten miteinzubeziehen. Alle Gel-Komposite wurden bei Raumtemperatur (20°C) hergestellt und gemessen. Sämtliche Messungen wurden unter einem Inklinationwinkel von $\theta = 70^\circ$ durchgeführt. Dieser Winkel wurde gewählt, da hier einerseits das Stoner-Wohlfarth-Modell, wie im vorigen Kapitel dargestellt, mit einer einzelnen effektiven Anisotropiekonstante K_{eff} verwendet werden kann und andererseits auch bei niedrigen Feldstärken ein großes Drehmoment erzielt wird. Abbildung 6.4 zeigt die Resultate der optischen Transmissionsmessungen. Die jeweiligen ermittelten feldabhängigen

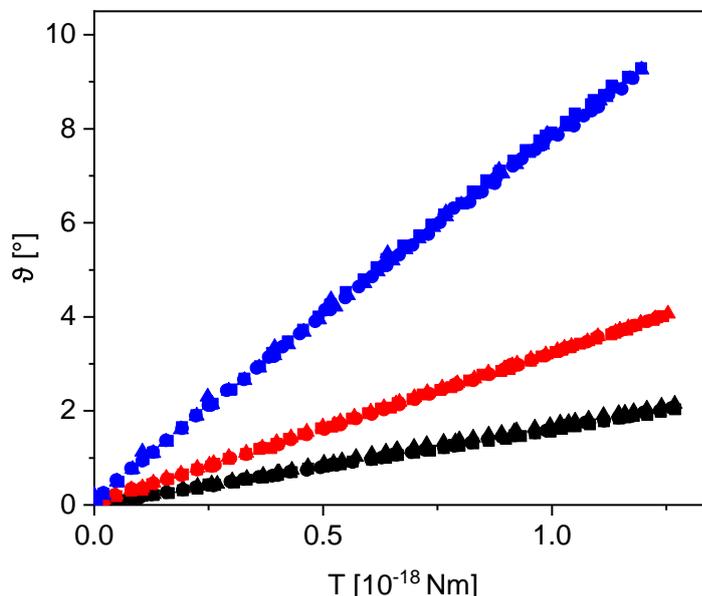


Abbildung 6.4: Rotationswinkel ϑ in Abhängigkeit des Drehmoments für jeweils drei separat hergestellte Gelproben mit den Rezepten A (schwarz), B (rot) und C (blau).

Rotationswinkel der Transmissionsmessungen zeigen bei konstanter Gelzusammensetzung eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Aus den Steigungen lassen sich die in Tabelle 6.2 gezeigten Schermoduln $G_{Steigung}$ ermitteln. Neben den konsistenten Ergebnissen innerhalb der Messrei-

Bezeichnung	$G_{Steigung}$	G_{makro}	
A1	581.2	557.8 ± 46.1	
A2	574.3		
A3	545.3		
B1	287.5	287.6 ± 0.4	310.7 ± 14.7
B2	287.3		
B3	288.1		
C1	118.1	119.8 ± 1.5	107.2 ± 12.7
C2	120.8		
C3	120.4		

Tabelle 6.2: Aus den Steigungen in Abbildung 6.4 ermittelte Schermoduln $G_{Steigung}$ im Vergleich mit über SAOS-Messungen makrorheologisch gemessenen Moduln G_{makro} .

he weichen die Resultate $G_{Steigung}$ weiterhin nur geringfügig ($\sim 10\%$) von makrorheologisch mit einem SAOS-Rheometer bestimmten Werten ab. Die Geleigenschaften sind somit experimentell gut reproduzierbar und es ist möglich, durch Variation des Monomeranteils den gewünschten Schermodul gezielt einzustellen. Weiterhin wird die Rotation der Stäbe angesichts der in guter Näherung übereinstimmenden mikro- und makrorheologisch bestimmten Moduln nicht durch eine signifikante Adsorbatschicht wie im Fall von Gelatinegelen beeinflusst. Sämtliche bislang gezeigte optische Transmissionsmessungen fanden in stark verdünnten Systemen mit Volumenanteilen $NV < 10^{-6}$ statt. Bei solch geringen Partikelanteilen kann davon ausgegangen werden, dass die Ni-Nanostäbe so weit voneinander entfernt sind, dass keinerlei Wechselwirkungen zu erwarten sind. Für einen Einsatz in Aktoren sind jedoch höhere Volumenanteile vonnöten. Da in diesem Zusammenhang jedoch zugleich der mittlere Partikelabstand abnimmt, ist nicht mehr auszuschließen, dass sich die magnetischen oder elastischen Eigenschaften des Komposits verändern könnten. Im folgenden Kapitel wird untersucht, ob solche Vielteilchen-Effekte berücksichtigt werden müssen.

7 Ergebnisse - Untersuchung interpartikulärer Wechselwirkungen

Um eine technisch nutzbare mechanische Verformung zu erzielen, ist im Regelfall die Partikelkonzentration in Aktoren so groß, dass interpartikuläre Wechselwirkungen der magnetischen Nanopartikel einen signifikanten Einflussfaktor darstellen. Werden beispielsweise superparamagnetische Partikel oder weichmagnetisches Karbonyleisen verwendet, bestimmen feldinduzierte interpartikuläre dipolare Wechselwirkungen das Verformungsverhalten eines Komposits. [9, 98–100]. Eine Modellierung auf Ebene der Einzelpartikel ist in diesem Fall nicht mehr sinnvoll. Ein Modellierungsansatz ist eine Separation des magnetischen Anteils der Gesamtenergie in einen äußeren Teil, der die Änderung des Entmagnetisierungsfaktors und der magnetischen Suszeptibilität des homogen magnetisierten Kompositkörpers beschreibt und einen inneren Teil, in dem die mikroskopische Partikelverteilung berücksichtigt wird [101, 102].

Da Nickel-Nanostäbe wegen ihres permanenten magnetischen Moments vergleichsweise große Kräfte auf das umliegende Netzwerk ausüben können, können mit geringen Partikelkonzentrationen und somit einem großen mittleren Partikelabstand bereits makroskopische Verformungen des Komposits induziert werden. Dennoch ist es prinzipiell möglich, dass trotz des größeren Abstands interpartikuläre Wechselwirkungen das Verhalten unter Einfluss eines äußeren Magnetfelds beeinflussen können. Um das Verhalten von Aktoren auf Nickel-Nanostab-Basis zu modellieren, muss daher die Auswirkung und Relevanz dieser Wechselwirkungen überprüft werden.

Als erster experimenteller Ansatz liegt es nahe, zu untersuchen, ob die Stabrotation ϑ als Funktion des Drehmoments T vom Volumenanteil ϕ_{vol} abhängig ist, da dieser mit dem mittleren Partikelabstand korreliert. Interpartikuläre Wechselwirkungen würden mit geringer werdendem Abstand zunehmen und zu einer Änderung der Steigung ϑ/T führen. Um den mittleren Partikelabstand d_{cc} abzuschätzen, wird der mittlere Abstand von Atomen in einem idealen Gas als Näherung verwendet. Mit der Teilchenzahl pro Einheitsvolumen $N = \phi_{vol}/V$ gilt [103]

$$\langle d_{cc} \rangle \approx 0.893 (3/(4\pi N))^{1/3}. \quad (7.1)$$

Für diese erste globale Untersuchung potentieller Wechselwirkungen wurden mehrere Proben mit identischer Gelzusammensetzung nach Rezept A, jedoch verschiedenen Volumenanteilen ϕ_{vol} zwischen $8 \cdot 10^{-7}$ und $6.4 \cdot 10^{-5}$ an Stäben der Probe S42 hergestellt. Dies entspricht mittleren Abständen zum nächsten Nachbarn zwischen 700 nm und $3 \mu\text{m}$. Das variierende Wasservolumen durch Zugabe unterschiedlicher Mengen konzentrierten Nanostabfluids bei der Gelsynthese wurde berücksichtigt, indem das fehlende Volumen durch destilliertes Wasser ersetzt wurde. Die optischen Transmissionsmessungen an diesen Proben wurden bei einem Inklinationswinkel $\theta = 70^\circ$ durchgeführt. Um die mit zunehmender Partikelzahl N wachsende Extinktion auszugleichen, wurde die optische Weglänge s proportional reduziert. Zu diesem Zweck wurden optische Glasküvetten ($s = 1, 2, 5, 10$ mm), beziehungsweise mit Geneframes getrennte Deckgläser ($s = 0.25, 0.5$ mm) verwendet. Bei der höchsten Konzentration $\phi_{vol} = 6.4 \cdot 10^{-5}$ war eine weitere Verringerung von s nicht umsetzbar, sodass in diesem Fall eine erhöhte Extinktion in Kauf genommen werden musste. Es sei jedoch angemerkt, dass wegen des auf Referenzmessungen basierenden Messverfahrens dadurch kein Einfluss auf die Ergebnisse zu erwarten ist. Abbildung 7.1 zeigt die resultierenden Drehwinkel $\vartheta(T)$ als Funktion des

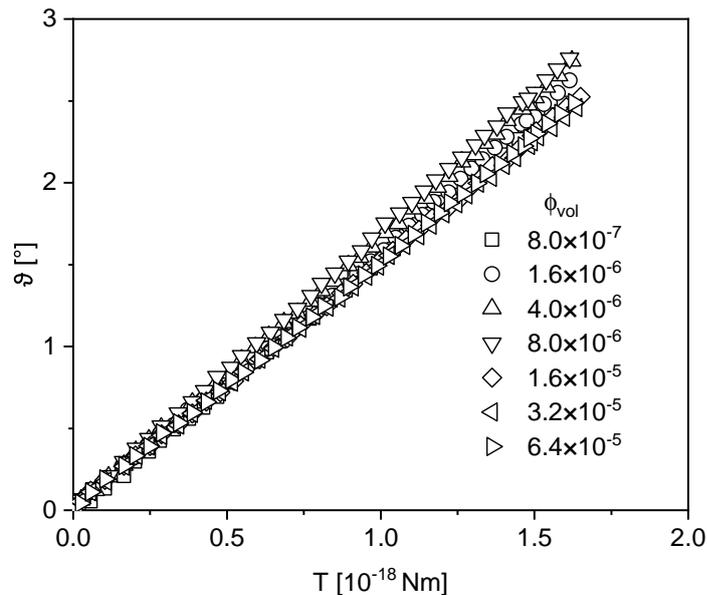


Abbildung 7.1: Rotationswinkel ϑ in Abhängigkeit des Drehmoments für verschiedene Volumenanteile ϕ_{vol} .

Drehmoments. Sämtliche Proben zeigen die erwartete lineare Abhängigkeit von T mit einer leichten Variation der ermittelten Steigungen. Diese Variation zeigt allerdings keine systematische Korrelation mit der Konzentration der Nanostäbe, die auf einen eindeutigen signifikanten Einfluss auf die Stabrotation schließen ließe. Vermutlich ist eher die nicht vollkommen ideale Reproduzierbarkeit der Geleigenschaften angesichts der verschiedenen Probengeometrien und damit verbundenen unterschiedlichen thermischen Reaktionsbedingungen bei der Polymerisation als Ursache für diese Schwankung zu sehen. Dennoch bleibt unklar, ob die potentiellen Wechselwirkungsprozesse zu klein sind, um durch dieses Verfahren detektiert werden zu können, oder ob sich verschiedene Wechselwirkungsprozesse gegenseitig kompensieren. Aus diesem Grund muss eine detailliertere Analyse der einzelnen Beiträge vorgenommen werden.

In elastischen Matrizen können interpartikuläre Wechselwirkungen zwischen magnetischen Nanopartikeln mindestens drei verschiedene Ursachen haben. Als erste Möglichkeit könnten durch dipolare magnetische Wechselwirkungen der permanenten magnetischen Momente die lokal auf Einzelpartikel wirkenden Felder und somit ihre Rotationseigenschaften beeinflusst sein. Ebenfalls denkbar wäre eine elektrostatische Wechselwirkung der geladenen Partikel untereinander. Weiterhin könnte mit zunehmender Konzentration eine elastische Wechselwirkung der Partikel über die Verformung der elastischen Matrix zum Tragen kommen, die die Stabrotation entweder begünstigen oder behindern könnte. Im Folgenden wird analysiert, ob die drei in Frage kommenden Wechselwirkungsmechanismen relevante Einflüsse im betrachteten System bewirken können.

7.1 Dipolare Wechselwirkungen

Da Nickel-Nanostäbe über ein permanentes gerichtetes magnetisches Moment verfügen, ist prinzipiell eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung benachbarter Partikel immer vorhanden, die zu Begünstigung oder Behinderung von Ummagnetisierungsprozessen führen kann. Eine qualitative Untersuchung dieser Sachlage wurde bereits von Bender durch einen Vergleich von

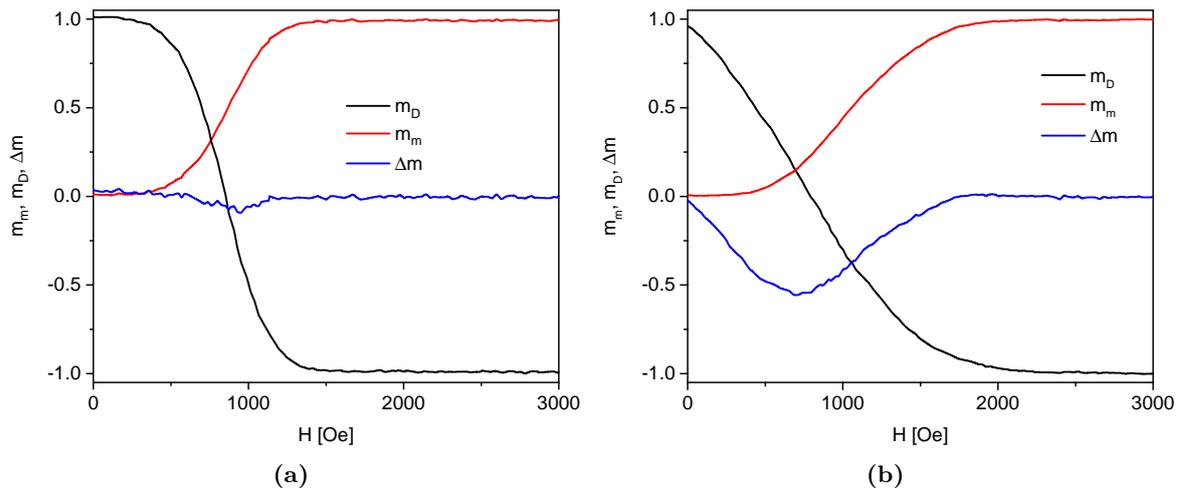


Abbildung 7.2: Modifizierte Henkel-Plots für (a): Nanostäbe in einer Gelmatrix, (b): Nanostäbe im Aluminiumoxidtemplat

Magnetisierungs- und Entmagnetisierungsremanenzen in Henkelplots durchgeführt, siehe Kapitel 2.1.5.2, und soll hier lediglich bestätigt werden. Abbildung 7.2 zeigt den Henkelplot für Nanostäbe die (a) mit einem Volumenanteil von $\phi_{vol} \sim 5 \cdot 10^{-4}$ in einer 10 wt.-%-Gelatinematrix in Feldrichtung ausgerichtet und (b) innerhalb der AAO-Templatmatrix fixiert sind. Für letzteren Fall wurde ein dünnes Templat nach Befüllung in Quadrate mit einer Seitenlänge von etwa 5 mm zerschnitten, gestapelt und mit Kapton-Band an einem Probenhalter im VSM befestigt um die Signalstärke zu erhöhen. Der Unterschied zwischen beiden Fällen ist direkt ersichtlich und bestätigt die Ergebnisse von Bender [36]. Während bei der Gelprobe nur geringfügige Abweichungen von $\Delta m = 0$ zu beobachten sind, zeigt die Templatprobe einen deutlichen und ausgedehnten Einbruch. Daraus lässt sich schließen, dass im Gel keine signifikanten dipolaren Wechselwirkungen aufgelöst werden können, während im Templat durch überlagerte Dipol-Wechselwirkungen Ummagnetisierungsprozesse stark begünstigt werden. Diese Beobachtung stimmt mit dem Ergebnis einer einfachen Abschätzung für das maximale Entmagnetisierungsfeld $H_{d,max}$ überein. Unter der Annahme, dass alle Partikel in einer Ebene angeordnet sind, gilt $H_{d,max} = -\phi_{vol} M_s$ [32] mit der Sättigungsmagnetisierung von Nickel $M_s = 488 \text{ kJ/m}^3$. Im Templat ergibt sich auf Grund der zweidimensionalen hexagonalen Porenstruktur ein effektiver Volumenanteil von etwa $\phi_{vol} = 0.227$ und ein Entmagnetisierungsfeld von $\sim 1400 \text{ Oe}$, im Gel hingegen lediglich $\sim 3 \text{ Oe}$. Dies lässt umgekehrt darauf schließen, dass dipolare Wechselwirkungen auch bei Partikel-Volumenanteilen im Bereich 10^{-3} vernachlässigbar bleiben.

7.2 Elektrostatische Wechselwirkungen

Eine effiziente repulsive elektrostatische Wechselwirkung der Nickel-Nanostäbe ist Voraussetzung dafür, dass diese in destilliertem Wasser ein stabiles Kolloid bilden. Gibt man nur kleine Mengen an Salz zu einer solchen Suspension hinzu, wird die elektrostatische Abschirmlänge durch die gesteigerte Ionenkonzentration so weit reduziert, dass die Nanostäbe ohne weitere Funktionalisierung innerhalb weniger Minuten agglomerieren [104]. Dieser für die Probenpräparation wünschenswerte Wechselwirkungsmechanismus könnte jedoch bei höheren Partikelkonzentrationen auch die Rotation der Partikel beeinflussen.

Bei Herstellung von PAAm-Gelen steigt durch die Zugabe von APS und TEMED die Ionenstärke im noch unpolymerisierten System so weit an, dass die Abschirmlänge in den Bereich weniger Nanometer sinkt. Neben dem steigenden pH-Wert ist dieser Effekt ein Grund, warum erst durch die zusätzliche Beschichtung der Stäbe mit Polyacrylsäure homogene Komposite mit einzeln dispergierten Partikeln hergestellt werden konnten. Das Initiatorpaar reagiert während der Gelbildung jedoch miteinander, sodass nicht klar ist, ob die Abschirmlänge im polymerisierten Gel weiterhin klein bleibt. Da die Ionenstärke nicht direkt im polymerisierten System gemessen werden kann, wurde ein PAAm-Gel des Typs A hergestellt und in destilliertem Wasser über einen Zeitraum von 7 Tagen inkubiert. Unter der Annahme, dass ein Austausch der freien Ionen zwischen der Wasserphase des Gels und des restlichen Wassers stattgefunden hat, konnte über eine Leitfähigkeitsmessung eine Ionenstärke der Gelphase von $I = 2.6 \text{ mmol/l}$ abgeschätzt werden. Nach [105] gilt für die Abschirmlänge

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 N_A e^2 I}}, \quad (7.2)$$

mit der relativen Permittivität von Wasser bei Raumtemperatur $\epsilon_r = 80$, der Temperatur $T = 293.15 \text{ K}$, sowie der Avogadrokonstante N_A und der Elektronenladung e . Im Gel folgt damit eine Abschirmlänge von $\lambda_D \approx 6 \text{ nm}$, die deutlich unterhalb des mittleren Partikelabstands liegt. Folglich kann eine signifikante elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Nanostäben ausgeschlossen werden.

7.3 Elastische Wechselwirkungen

Elastische Wechselwirkungen durch lokale Matrixverformung in Kompositsystemen sind ein bekanntes Phänomen, das beispielsweise im Zusammenhang mit inklusionsverstärkten Materialien auftritt. Im Regelfall wird jedoch untersucht, wie die elastischen Eigenschaften des Komposits unter Belastung der Matrix durch Einschlüsse verändert werden. Analog zur Einsteinrelation zur Viskosität von Kolloiden erhöht sich beispielsweise der elastische Modul eines Komposits E_K mit einem Volumenanteil ϕ_{vol} harter Kugeln gemäß $E_k = E_m(1 + 2.5\phi_{vol})$, wobei E_m der elastische Modul der umgebenden Matrix ist [106]. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Nanostab-Gel-Kompositen wird die Matrix hingegen nicht direkt belastet, sondern lediglich passiv durch die Partikel verformt.

Über die Deformation der Matrix vermittelte elastische Wechselwirkungen benachbarter Teilchen wurden erst in den letzten Jahren von Puljiz [74, 107] für den Fall sphärischer Einschlüsse unter direkter Einwirkung von Kräften und Drehmomenten auf die Partikel modelliert. Ausgehend von dieser Theorie kann in erster Näherung abgeschätzt werden, dass von elastischen Interaktionen im experimentell zugänglichen Konzentrationsbereich keine großen Wechselwirkungen zu erwarten sind. Wie jedoch für den Fall von Kurzfaserkompositen gezeigt wurde [108], hängen elastische Wechselwirkungen von der Form ab und nehmen mit dem Aspektverhältnis zu, sodass sich die Resultate des Modells von Puljiz nicht ohne Weiteres auf die Nanostab-PAAm-Komposite übertragen lassen. Weiterhin kann durch Interphasenbildung an der Grenzfläche zwischen Matrix und Partikel, wie im Fall von Gelatinegelen gezeigt, das Rotationsvolumen der Stäbe erhöht sein, sodass der effektive Abstand zwischen den Partikeloberflächen deutlich geringer sein kann als erwartet. Damit ist nach wie vor unklar, wie elastische Wechselwirkungen das Rotationsverhalten beeinflussen.

Um diesen Effekt näher zu untersuchen wurden FEM-Simulationen mit dem kommerziellen FEM-Solver Abaqus/Standard 6.14-2 durchgeführt. Die Stäbe wurden als ideal starre Einschlüsse mit einer zylindrischen Form und halbkugelförmigen Kappen (*Capped Cylinder*) mo-

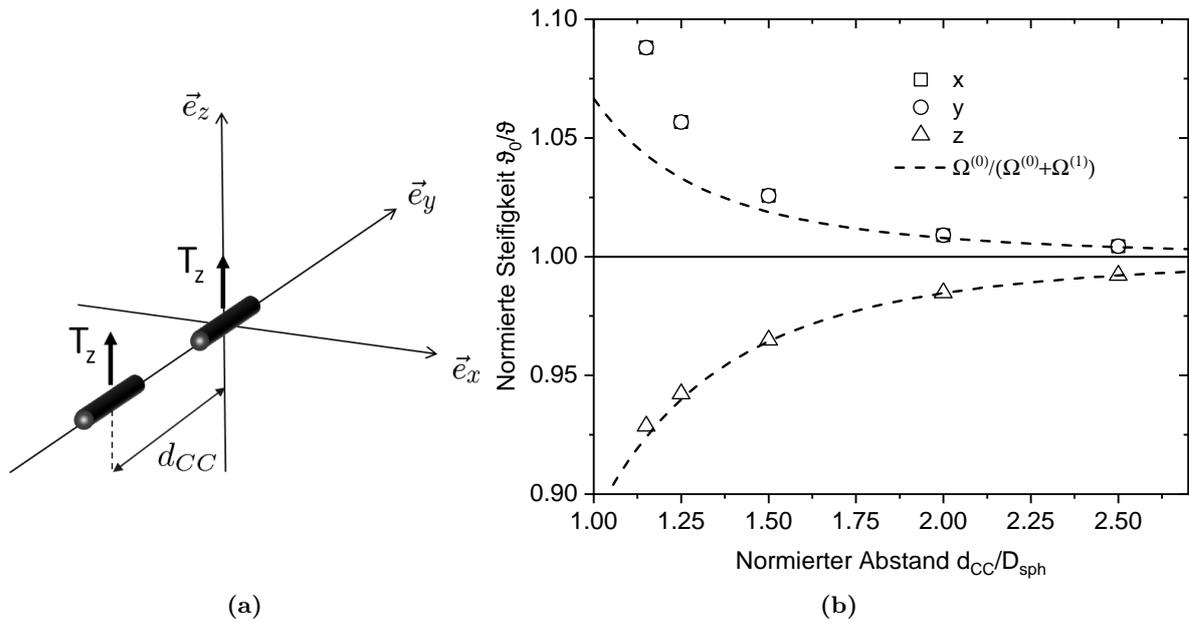


Abbildung 7.3: (a): Schematische Darstellung einer Konfiguration im in den FEM-Simulationen verwendeten Koordinatensystem.

(b): Aus FEM-Simulationen erhaltene normierte Steifigkeit für wechselwirkende, entlang der Hauptachsen (x,y,z) orientierte, rotierende Kugeln mit Durchmesser D_{sph} in Abhängigkeit des normierten Mittelpunkt-Abstands d_{cc}/D_{sph} (Symbole), verglichen mit dem theoretischen Modell von Puljiz (Linien).

delliert, die sich in einer linear elastischen, inkompressiblen ($\nu \sim 0.5$) Matrix befinden. Das Mesh wurde mit dem in Abaqus/CAE integrierten Mesh-Modul unter Verwendung quadratisch tetraedrischer Elemente (C3D10) berechnet. Um die elastische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Partikeln zu quantifizieren, wurde der Rotationswinkel beider Stäbe ϑ unter jeweiliger Einwirkung eines konstanten Drehmoments T mit dem eines Einzelpartikels ϑ_0 bei identischem Drehmoment verglichen. Das Verhältnis beider Rotationswinkel ϑ_0/ϑ wurde als Maß für die scheinbare Änderung der Steifigkeit der Matrix als Folge interpartikulärer Wechselwirkungen definiert. In sämtlichen folgenden Konfigurationen wurde das Drehmoment \vec{T} entlang der z -Achse aufgebracht, während die lange Stabachse beider Partikel parallel zur y -Achse verläuft. Ein Partikel wurde im Ursprung fixiert und der zweite relativ zu diesem mit einem Center-to-Center-Vektor \vec{d}_{CC} positioniert. Abbildung 7.3 (a) zeigt ein Beispiel für eine Konfiguration, in dem d_{CC} entlang der y -Achse verläuft.

7.3.1 Vergleich mit analytischen Ergebnissen im Fall von Kugeln

Als vorbereitende Überprüfung der Simulationsergebnisse liegt ein Vergleich mit dem theoretischen Modell von Puljiz [74] nahe. Zu diesem Zweck wurden FEM-Simulationen für zwei wechselwirkende Kugeln mit den Durchmessern D_{sph} durchgeführt, die in variablen Abständen d_{cc}/D_{sph} entlang der Hauptachsen zueinander ausgerichtet sind. Wie in Kapitel 2.3 gezeigt, können analytische Ausdrücke für diese Fälle hergeleitet werden. Mit der Rotation einer interaktionsfreien einzelnen Kugel $\Omega^{(0)}$ und der zusätzlichen durch Wechselwirkung bedingten

Rotation $\Omega^{(1)}$ gelten:

$$\left(\frac{\Omega^{(0)}}{\Omega^{(0)} + \Omega^{(1)}} \right)_{x,y} = \frac{2(d_{CC}/D_{sph})^3}{2(d_{CC}/D_{sph})^3 - 0.5^3} \quad (7.3)$$

für $\vec{T} \perp d_{CC}$, also eine Ausrichtung entlang der x- oder y-Achse, und

$$\left(\frac{\Omega^{(0)}}{\Omega^{(0)} + \Omega^{(1)}} \right)_z = \frac{(d_{CC}/D_{sph})^3}{(d_{CC}/D_{sph})^3 + 0.5^3} \quad (7.4)$$

für $\vec{T} \parallel d_{CC}$, also eine Ausrichtung entlang der z-Achse. Wie in Abbildung 7.3 (b) dargestellt, zeigen die analytischen Ergebnisse und die FEM-Simulationen qualitativ einen ähnlichen Verlauf. Während für die Ausrichtung entlang der x- und y-Achse die Rotation beeinträchtigt ist und somit die normierte Steifigkeit ansteigt, $(\vartheta_0/\vartheta) > 1$, unterstützen sich bei Ausrichtung entlang der z-Achse die Rotationsdeformationen gegenseitig, sodass die normierte scheinbare Steifigkeit reduziert wird, $(\vartheta_0/\vartheta) < 1$. Der Wechselwirkungseffekt liegt beim kleinsten simulierten Abstand von $d_{CC}/D_{sph} = 1.15$ bei $\sim \pm 10\%$ und nimmt mit zunehmendem Abstand rapide auf $< 1\%$ bei $d_{CC}/D_{sph} = 2.5$ ab.

Für die x- und y-Fälle zeigt sich bei kleinen Abständen eine zunehmende Abweichung zwischen den Simulationsergebnissen und dem theoretischen Modell. Dieser Unterschied kann darauf zurückgeführt werden, dass die im Modell von Puljiz verwendeten analytischen Ausdrücke lediglich den ersten Term einer Entwicklung für $\Omega^{(1)}$ darstellen und somit bei geringen Abständen ungenau werden. Geschlossene Ausdrücke für Terme höherer Ordnung lagen zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit noch nicht vor. Die weniger ausgeprägte Abweichung für den z-Fall lässt sich vermutlich durch die im Vergleich zu den anderen Fällen deutlich geringere Scherbelastung zwischen den Kugeln erklären.

7.3.2 Abstandsabhängigkeit wechselwirkender Stäbe

Geht man von sphärischen auf zylindrische Einschlüsse über, treten komplexere Verschiebungsfelder und Wechselwirkungseffekte auf. Durch die elongierte Form kommt es an den Stabenden zu großen lateralen Dehnungskomponenten. Das Verschiebungsfeld ist folglich weniger symmetrisch als das von rotierenden Kugeln.

FEM-Simulationen wechselwirkender Stäbe wurden zunächst für Partikelkonfigurationen parallel zu den Hauptachsen durchgeführt. Da die Partikelform einen direkten Einfluss auf die Wechselwirkung hat, wurden drei verschiedene Aspektverhältnisse $n = 5, 10, 20$ untersucht. Abbildung 7.4 zeigt die aus der Simulation ermittelten Verschiebungsfelder der Schnittebene der stabförmigen Partikel in einer elastischen Matrix für das Beispiel eines Partikelabstands von $d_{CC}/L = 1.15$ und eines Aspektverhältnisses von $n = 10$ (links) und die aus den Simulationen ermittelten normierten scheinbaren Steifigkeiten sämtlicher Kombinationen (rechts). Linien dienen dabei lediglich der besseren Übersicht und repräsentieren kein zugrundeliegendes physikalisches Modell. In den gezeigten Abbildungen verläuft die Partikelrotation für die Fälle x und y entgegen dem Uhrzeigersinn und für den Fall z in die Bildebene hinein.

Als erster Unterschied zu den Ergebnissen für wechselwirkende Kugeln fällt auf, dass die Äquivalenz der x- und y-Fälle nicht mehr gültig ist. Die Partikelrotation wird für die x-Konfiguration durch die elastische Wechselwirkung unterstützt, anstatt behindert zu werden. Der Grund für diese Unterstützung wird im Verschiebungsfeld ersichtlich. Die Verformungszonen beider Partikel sind im Zwischenraum gleich gerichtet und überlagern sich unter Verringerung der Gesamtenergie. Durch diesen Prozess wird die normierte scheinbare Steifigkeit ϑ_0/ϑ um bis zu etwa $\sim 25\%$ bei einem Abstand von $x/L = 0.25$ reduziert. Bei der y-Konfiguration

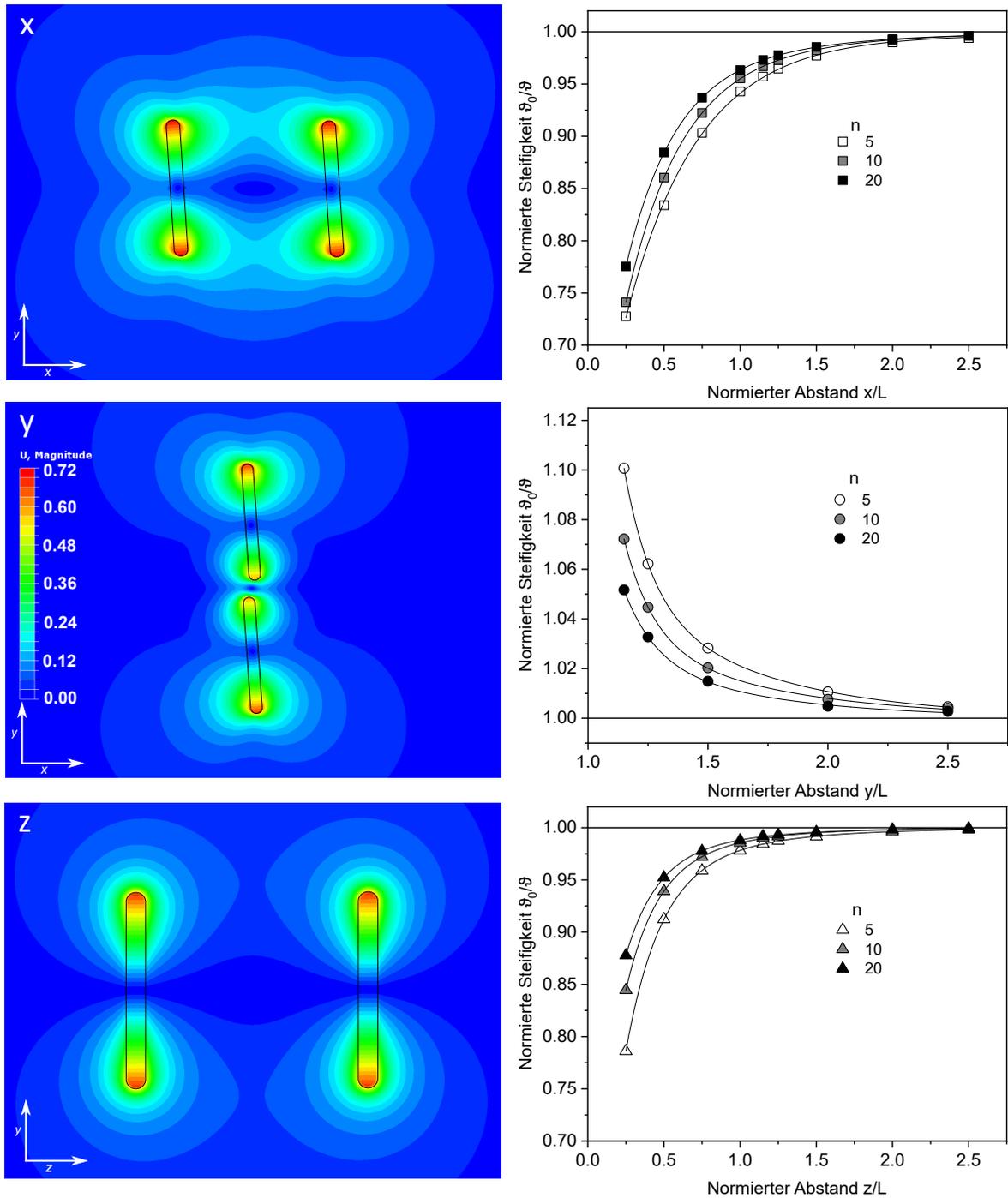


Abbildung 7.4: Links: Simulierte Verschiebungsfelder der verformten elastischen Matrix für $d_{cc}/L = 1.15$ und $n = 10$. Rechts: Aus den Simulationsergebnissen extrahierte normierte scheinbare Steifigkeiten in Abhängigkeit des auf die Stablänge normierten Mittelpunkt-Abstands $|\vec{d}_{cc}|/L$ für stabförmige Partikel mit Aspektverhältnissen $n = 5, 10, 20$.

dcc/L	n=5			n=10			n=20		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
0.25	0.7276	–	0.7860	0.7411	–	0.8445	0.7754	–	0.8777
0.5	0.8339	–	0.9123	0.8604	–	0.9392	0.8845	–	0.9523
0.75	0.9032	–	0.9589	0.9222	–	0.9721	0.9369	–	0.9776
1	0.9428	–	0.9781	0.9553	–	0.9855	0.9633	–	0.9879
1.15	0.9572	1.1007	0.9846	0.9671	1.0722	0.9900	0.9729	1.0517	0.9919
1.25	0.9647	1.0622	0.9875	0.9729	1.0447	0.9918	0.9776	1.0327	0.9933
1.5	0.9771	1.0283	0.9916	0.9822	1.0203	0.9953	0.9854	1.0149	0.9958
2	0.9898	1.0106	0.9963	0.9923	1.0076	0.9979	0.9929	1.0048	0.9980
2.5	0.9939	1.0046	0.9982	0.9961	1.0040	0.9994	0.9961	1.0028	0.9988

Tabelle 7.1: Aus FEM-Simulationen bestimmte normierte scheinbare Steifigkeiten ϑ_0/ϑ in Abhängigkeit des Partikelabstands \vec{d}_{cc} für verschiedene Raumrichtungen x,y,z und verschiedene Aspektverhältnisse n .

wird hingegen wie auch im Fall sphärischer Partikel die Rotation behindert. Durch Überlagerung der gegenläufigen Deformationszonen der Matrix zwischen den gegenüberliegenden Stabenden nimmt das Verschiebungsfeld eine vortexartige Gestalt ein, sodass sich die effektive Deformation im Zwischenraum in einem kleinen Bereich aufhebt. Dies bewirkt eine Zunahme von ϑ_0/ϑ von bis zu $\sim 10\%$ bei einem Abstand von $y/L = 1.15$. Eine weitere Annäherung der Partikel ist in diesem Fall nicht möglich, da $y/L = 1$ einem Oberflächenkontakt entspräche. Für die z-Konfiguration wird die Rotation ähnlich zur x-Konfiguration begünstigt. Hier sind die Verschiebungsfelder beider Stäbe gleich gerichtet. Da die Partikel hier jedoch nicht in Richtung des Zwischenraums rotieren, ist die Erniedrigung von ϑ_0/ϑ mit einer Abnahme um $\sim 22.5\%$ bei $z/L = 0.25$ etwas schwächer ausgeprägt als bei der x-Konfiguration.

Im auf die Stablänge normierten Plot $\vartheta_0/\vartheta(|\vec{d}_{cc}|/L)$ ist die elastische Wechselwirkung in allen drei Fällen für das kleinste Aspektverhältnis $n = 5$ am stärksten und für das höchste Aspektverhältnis $n = 20$ am schwächsten ausgeprägt. Bei diesem Resultat bleibt allerdings zu berücksichtigen, dass die reduzierte Länge d_{cc}/L als relative Größe selbst von n abhängig ist.

7.3.3 Orientierungsabhängigkeit wechselwirkender Stäbe

Aus den bisherigen Ergebnissen ist klar, dass elastische Wechselwirkungen die Partikelrotation eines Paares je nach räumlicher Anordnung begünstigen oder behindern können. In einem homogenen Komposit ist daher davon auszugehen, dass sich die verschiedenen Beiträge überlagern und teilweise kompensieren werden. Um abschätzen zu können, welche Auswirkung im Mittel zu erwarten wäre, wurde daher die Richtungsabhängigkeit der normierten scheinbaren Steifigkeit bei einem festen Partikelabstand $|\vec{d}_{cc}|/L = 1.5$ und einem Aspektverhältnis von $n = 10$ untersucht. Dazu wurde der Abstandsvektor $\vec{d}_{cc} = (x, y, z)$ in 27 Richtungen des ersten Oktanten der Kugeloberfläche $(x/L)^2 + (y/L)^2 + (z/L)^2 = 1.5^2$ variiert. Die Punkte wurden dabei so gewählt, dass die Punktdichte auf der Fläche möglichst konstant ist. Aus Symmetriegründen reichen diese Informationen aus, um sämtliche Raumrichtungen beschreiben zu können. Abbildung 7.5 zeigt die ermittelte normierte scheinbare Steifigkeit entlang der verschiedenen Raumrichtungen in Farbkodierung. Blaue Bereiche kennzeichnen eine Abnahme von ϑ_0/ϑ , also eine Begünstigung der Rotation (x,z), während rote Bereiche eine Zunahme von ϑ_0/ϑ , also eine Behinderung der Rotation (y) kennzeichnen. Zwischen beiden Zonen existieren weiß gekennzeichnet Orientierungen, bei denen keine effektive Änderung der Rotation auftritt. Mit Hilfe der Software Eureka 1.12.1 konnte eine empirische Näherungsfunktion $\vartheta_0/\vartheta(x, y, z)$

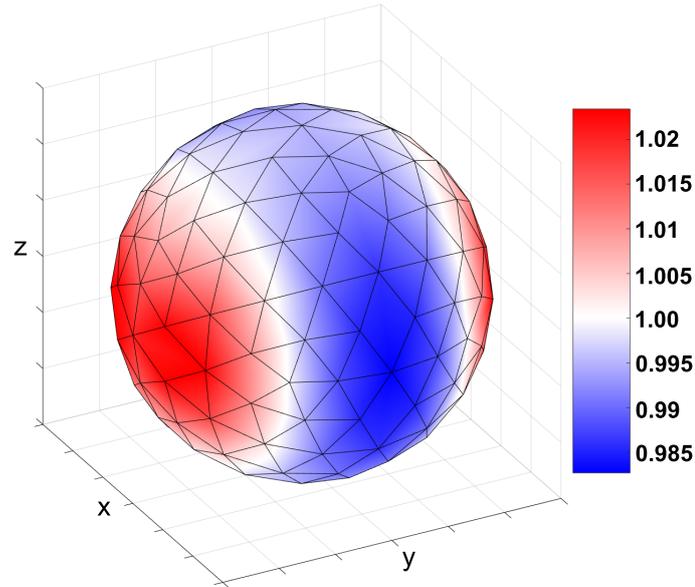


Abbildung 7.5: Visualisierung der orientierungsabhängigen normierten scheinbaren Steifigkeiten für Stäbe mit einem Aspektverhältnis von $n = 10$ und einem Mittelpunkt-Abstand $|\vec{d}_{cc}|/L = 1.5$.

¹bestimmt werden, die die Resultate beschreibt:

$$Ay^2 + Bz^2 + Cx^2 + Dx^2y^4 + Ey^4z^2 + F \quad (7.5)$$

mit den Konstanten $A = 1.07597$, $B = 1.06420$, $C = 1.05931$, $D = 0.00783$, $E = -0.00385$ und $F = -1.39994$.

Als Abschätzung des mittleren Effekts elastischer Wechselwirkungen in einem homogen verteilten Komposit mit einem mittleren Partikelabstand von $|\vec{d}_{cc}|/L = 1.5$ kann über eine Integration über die Oberfläche der in Abbildung 7.5 gezeigten Kugel als resultierender Mittelwert $\langle \vartheta_0/\vartheta(x, y, z) \rangle = 1.001$ bestimmt werden. Für ein hypothetisches Stabensemble mit einer Länge von 200 nm und einem Durchmesser von 20 nm entspricht gemäß Gleichung 7.1 ein mittlerer Abstand $|\vec{d}_{cc}|/L = 1.5$ einem Volumenanteil von $\phi_{\text{vol}} \approx 4 \cdot 10^{-4}$. Dies bedeutet, dass selbst bei Volumenanteilen, die im Rahmen dieser Arbeit lediglich bei Magnetisierungsmessungen tatsächlich erreicht wurden, der Einfluss elastischer Wechselwirkungen in der Größenordnung von 0.1% liegt. Angesichts der nicht vollkommen idealen Reproduzierbarkeit sämtlicher experimenteller Prozessschritte lässt sich schließen, dass auch elastische Wechselwirkungen praktisch keine relevanten Einflüsse auf das Rotationsverhalten von Nickel-Nanostäben haben.

Somit sind die zu Beginn formulierten Fragestellungen zum Einsatz von Nickel-Nanostäben als aktive Komponente in weichelastischen magnetischen Aktoren bearbeitet. Das auf die Stäbe wirkende Drehmoment kann im Bereich reversibler Magnetisierungsänderungen ($\theta \leq 90^\circ$) quantitativ und qualitativ konsistent modelliert werden. Im Bereich größerer Inklinationswinkel ($90^\circ < \theta \leq 180^\circ$) wurde erfolgreich eine Grenzfeldstärke bestimmt, bis zu der auch dort irreversible Ummagnetisierungsprozesse weitestgehend vernachlässigt werden können. Mit Polyacrylamid-Hydrogelen wurde ein in seinen elastischen Eigenschaften variables Matrixmaterial gefunden, das gegenüber den zuvor verwendeten Gelatinegelen deutliche Vorteile bezüglich Reproduzierbarkeit, mechanischem Kriechen und zeitlicher Stabilität aufweist und

¹Die Absolutfehler der Näherungsfunktion sind $< 10^{-3}$.

gleichzeitig mit Nickel-Nanostäben kompatibel ist. Ein Einfluss auf die Partikelrotation durch Vielteilcheneffekte stellte sich im relevanten Konzentrationsbereich als vernachlässigbar heraus. Damit ist es möglich, Aktoren auf Ni-Nanostab/PAAm-Hydrogel-Basis herzustellen und zu modellieren. Die Ergebnisse erster Untersuchungen dazu finden sich im Ausblick.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Uniaxial ferromagnetische Nickel-Nanostäbe haben vielfältige Anwendungsgebiete und wurden in vorangegangenen Arbeiten beispielsweise zur Untersuchung rheologischer Eigenschaften von Flüssigkeiten oder Gelatinehydrogelen verwendet. Ziel dieser Arbeit war die Weiterentwicklung des Einsatzbereichs der Stäbe hin zu quantitativ modellierbaren aktiven Komponenten in weichen Komposit-Aktoren.

Nickel-Nanostäbe wurden mittels der AAO-Templat-Methode synthetisiert, durch Auflösen der Aluminiumoxidschicht in eine wässrige Suspension überführt und mit Polyvinylpyrrolidon sterisch stabilisiert. Um zunächst die magnetischen Eigenschaften genauer zu untersuchen, wurden die Partikel bei erhöhter Temperatur in einem Gelatinesol dispergiert, durch ein äußeres Magnetfeld parallel zueinander ausgerichtet und durch Abkühlen auf Raumtemperatur in der entstehenden Gelmatrix fixiert. Als grundlegendes physikalisches Modell für die magnetischen Eigenschaften der Stäbe wurde bislang das Stoner-Wohlfarth-Modell verwendet. Dieses Modell basiert auf stark idealisierten Annahmen, wie einer perfekt ellipsoidalen Form und einer vollkommen homogenen Magnetisierung mit einer einzigen Anisotropieachse. Zunächst wurde mit Hilfe von VSM-Magnetisierungsmessungen überprüft, unter welchen Einschränkungen, beziehungsweise mit welchen Modifikationen das Stoner-Wohlfarth-Modell die magnetischen Eigenschaften der Nanostäbe korrekt beschreibt.

Im Bereich reversibler Ummagnetisierung, also einem Winkel zwischen Feld und anfänglichem Magnetisierungsvektor $\theta \leq 90^\circ$, zeigte sich eine hohe Übereinstimmung der Parallelkomponente der Magnetisierung mit dem Stoner-Wohlfarth Modell unter Verwendung einer experimentell bestimmten effektiven Anisotropiekonstante K_{eff} . Im gesamten Winkelbereich $20^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ gelang eine konsistente Beschreibung aller Messdaten durch eine einzelne gemeinsame effektive Anisotropiekonstante K_{eff} . Bei $\theta > 70^\circ$ beschränkte sich hingegen die Übereinstimmung auf niedrige Feldstärken $H < 1500$ Oe. Um das reversible Magnetisierungsverhalten bei höheren Feldstärken und insbesondere die experimentell beobachtete kontinuierliche Annäherung an die Sättigung in diesem Fall zu beschreiben, wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Zum einen wurde über eine Anpassung der Neukurve bei $\theta = 90^\circ$ nach vorheriger Sättigung eine Anisotropiekonstantenverteilung bestimmt, zum anderen die Anisotropieenergiefunktion durch Terme höherer Ordnung erweitert. Mit beiden Ansätze war es in ähnlichem Maße möglich, die Parallelkomponente konsistent über den gesamten Winkel- und Feldbereich zu beschreiben. Sie unterschieden sich jedoch in der resultierenden Senkrechtkomponente der Magnetisierung und dem daraus berechneten feldabhängigen Drehmoment. Um zu untersuchen, welcher Ansatz das reale Magnetisierungsverhalten besser beschreibt, wurden zusätzliche Messungen mit einem Vektor-VSM vorgenommen, mit dem über ein zusätzliches Pickup-Spulen-Paar auch die feldabhängige Senkrechtkomponente der Magnetisierung und folglich das auf die Partikel wirkende magnetische Drehmoment direkt bestimmt werden konnte. In Kombination mit diesen Daten konnte gezeigt werden, dass die Erweiterung der Anisotropieenergiefunktion durch Terme höherer Ordnung die Senkrechtkomponente der Magnetisierung nicht korrekt wiedergibt und somit für die Modellierung des auf die Nanostäbe wirkenden Drehmoments ungeeignet ist. Eine bessere Beschreibung über den gesamten Winkel- und Feldbereich gelang unter der Annahme einer Anisotropiekonstantenverteilung. Als Konsequenz dieser Verteilung wurde gleichzeitig eine Reduktion des maximal erzielbaren Drehmoments im Vergleich zum Stoner-Wohlfarth-Modell mit einer einzigen Anisotropiekon-

stante durch inkohärente Magnetisierungsänderungen auf Ensembleebene bei Inklinationen nahe $\theta = 90^\circ$ beobachtet. Für die Anwendung der Stäbe als aktive Komponenten in weichelastischen Komposit-Aktoren wurde geschlossen, dass wegen einer vergleichsweise großen Steigung $\partial T/\partial H$ und eines breiten Maximums des feldabhängigen Drehmoments, sowie der einfachen Modellierung durch eine einzige effektive Anisotropiekonstante K_{eff} ein Inklinationwinkel von $\theta = 70^\circ$ im Regelfall eine bessere Wahl darstellt als höhere Winkel.

Die qualitativ und quantitativ korrekte Modellierung des magnetischen Drehmoments wurde mit quasistatischen optischen Transmissionsmessungen der feldinduzierten Rotation der Nanostäbe in einer weicheren Gelatinematrix verifiziert. Durch Auswertung der feldabhängigen Transmission linear polarisierten Lichts konnte unter Ausnutzung der optischen Anisotropie der Stäbe auf deren Rotationswinkel geschlossen werden. Nach Umrechnung der Feldstärke auf das wirkende Drehmoment mit Hilfe der aus den Magnetisierungsmessungen bestimmten Konstanten K_{eff} fielen die Messdaten für 5 unterschiedliche anfängliche Feldwinkel im Bereich $45^\circ \leq \theta \leq 85^\circ$ auf eine gemeinsame lineare Masterkurve. Der aus der Steigung bestimmte Schermodul stimmte in guter Näherung mit makrorheologisch ermittelten Werten überein und bestätigte damit die über den gesamten Winkelbereich konsistente und quantitativ zutreffende Modellierung des magnetischen Drehmoments.

Irreversible Ummagnetisierungsprozesse wurden mit Hilfe winkelabhängiger Entmagnetisierungsremanenzmessungen $m_D(H, \theta)$ näher untersucht. Durch diese Methode war es möglich, auch im Winkelbereich $135^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ Umklappfeldstärken H_{sw} zu bestimmen, in dem die Identität mit der zuvor von Bender untersuchten Koerzitivfeldstärke wegen überlagerter reversibler Ummagnetisierungsprozesse nicht mehr gültig ist. Aus der Ableitung der Entmagnetisierungsremanenz nach der Feldstärke $\partial m_D/\partial H$ konnte für jeden Winkel eine Switching Field Distribution (SFD) bestimmt werden, deren Feldstärke bei Maximum als magnetisierungsgewichtet mittlere Umklappfeldstärke H_{sw} interpretiert wurde. Im vorher nicht zugänglichen Bereich $135^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ zeigte sich ein steiler Anstieg von H_{sw} zu 90° hin. Aus dem orientierungsabhängigen Verlauf und im Vergleich zum Stoner-Wohlfarth-Modell reduzierten Betrag von H_{sw} wurde geschlossen, dass eine lokalisierte Bildung transversaler Domänenwände den wahrscheinlichsten Ummagnetisierungsprozess für die Nanostäbe darstellt. Für die Anwendung der Nanostäbe in Aktoren konnte eine empirische Maximalfeldstärke von 600 Oe aus m_D bestimmt werden, bis zu der maximal 10% der Nanostäbe unabhängig von ihrer Ausgangsorientierung irreversibel ummagnetisieren. Die Winkelabhängigkeit der Umklappfeldstärken konnte weiterhin mit Hilfe optischer Transmissionsmessungen bestätigt werden.

Die bis zu diesem Zeitpunkt verwendeten Gelatinegele stellten wegen der zeitlichen und thermischen Abhängigkeit ihrer elastischen Eigenschaften, sowie mechanischem Kriechen unter Dauerbelastung kein geeignetes Matrixsystem zur Verwendung in weichen Aktoren dar. Aus diesem Grund wurden als alternatives Matrixsystem Polyacrylamidgele (PAAm) untersucht, die über radikalische Polymerisation von Acrylamid und N,N'-Methylenbisacrylamid hergestellt wurden. Weil durch den Einsatz der Radikalbildner ein erhöhter pH-Wert die elektrostatische Abschirmlänge der Stäbe reduzierte, mussten die zuvor nur mit Polyvinylpyrrolidon beschichteten Stäbe zusätzlich mit Polyacrylsäure funktionalisiert werden. Durch die damit verbundene Verschiebung der Oberflächenladung war es möglich, Stäbe ohne exzessive Agglomeratbildung in PAAm-Gele einzubauen. Mit optischen Transmissionsmessungen wurde gezeigt, dass nach bereits ~ 45 min die Polymerisation auch auf Partikelebene weitestgehend abgeschlossen war, Nanostabrotation auch bei langer Belastung vollkommen reversibel erfolgte, eine gezielte Einstellung des Schermoduls über Variation des Monomeranteils sowohl problemlos möglich, als auch reproduzierbar war und eine Beschreibung des Drehmoments mit dem Stoner-Wohlfarth-Modell unter den zuvor bestimmten Einschränkungen qualitativ

konsistent und quantitativ zutreffend möglich war.

Mit Hilfe des neuen Matrixsystems wurde untersucht, ob bei einer Erhöhung des Volumenanteils an Nanostäben in Kompositssystemen zur Verwendung in Aktoren Vielteilcheneffekte berücksichtigt werden müssen. Zu diesem Zweck wurden quasistatische optische Transmissionsmessungen an Polyacrylamidkompositen durchgeführt, deren Nanopartikelanteil bei ansonsten konstanten Zusammensetzungen um einen Faktor 80 variiert wurde. Da kein signifikanter systematischer Unterschied in der Stabrotation beobachtet werden konnte, stellte sich die Frage, ob verschiedene Wechselwirkungsmechanismen entweder vernachlässigbar waren, oder sich gegenseitig aufhoben. Magnetische dipolare Wechselwirkungen stellten sich bis zu einem Volumenanteil von mindestens $\phi = 5 \cdot 10^{-4}$ durch Kombination von Henkel-Plot-Messungen und einer Abschätzung der mittleren Entmagnetisierungsfeldstärke als vernachlässigbar heraus. Auch elektrostatische Wechselwirkungen zeigten keinen signifikanten Effekt, da die aus der Leitfähigkeit des PAAm-Gels abgeschätzte Abschirmlänge im Gel deutlich unterhalb des mittleren Partikelabstands lag. Die elastische Matrix-übertragene interpartikuläre Wechselwirkung wurde genauer mit Hilfe von FEM-Simulationen untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Rotationswinkel zweier identischer Stäbe unter Einfluss eines Drehmoments in einer linear elastischen inkompressiblen Matrix in Abhängigkeit der Richtung und des Betrags ihres Verbindungsvektors \vec{d}_{cc} analysiert. Eine parallele Orientierung von \vec{d}_{cc} und der Stabachse resultierte in einer Behinderung des Rotationsvorgangs, eine senkrechte hingegen in einer Begünstigung. Der Einfluss der elastischen Wechselwirkung auf die Rotation erreichte maximal 30% und zeigte einen quasi-exponentiellen Abfall zu höheren Partikelabständen hin. Der mittlere Einfluss auf ein zufällig verteiltes Ensemble aus uniaxial ausgerichteten Stäben wurde abgeschätzt, indem bei einem festen $d_{cc} = 1.5$ eine feinere Variation der möglichen Orientierungswinkel vorgenommen wurde. Damit wurde abgeschätzt, dass der mittlere Einfluss elastischer Wechselwirkungen selbst bei Volumenanteilen von $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ unter 0.1% liegt. Somit sind sämtliche Wechselwirkungsbeiträge für die Modellierung der magnetischen Drehmomente von Nickel-Nanostäben in guter Näherung vernachlässigbar.

Mit diesen Erkenntnissen ist es möglich, weichelastische Aktoren auf Nickel-Nanostab-Basis herzustellen und von Einzelpartikelebene auf zu modellieren. Erste zylinderförmige Torsionsaktoren wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit von Rouven Schweitzer [109] bereits erfolgreich hergestellt. Dort wurde PAAm-Precursor mit einem Nanostab-Volumenanteil von $\sim 10^{-5}$ mit einer Spritze aufgesaugt und die Stäbe während der Polymerisation senkrecht zur Zylinderhöhe ausgerichtet. Wird auf einen zylindrischen Festkörper mit einer Länge L , einem Radius R und einem Schermodul G ein konstantes Drehmoment T aufgebracht, tordiert dieser um einen Winkel $\Omega = (2L/G\pi R^4)T$. Um jedoch die Torsion des magnetischen Komposits zu beschreiben, müssen zwei Anpassungen vorgenommen werden. Im Gegensatz zum Festkörper wird im Komposit das Drehmoment nicht an einer einzigen Stelle aufgebracht, sondern auf jeden einzelnen Stab und somit im Volumen verteilt. Betrachtet man eine einzelne Ebene im Zylinder auf einer Höhe z , wird der lokale Torsionswinkel ω durch das gesamte auf diese Ebene wirkende Drehmoment bestimmt. Da der Kompositzylinder am oberen Ende befestigt ist, berechnet sich das Drehmoment in der Ebene aus der Summe sämtlicher darunter befindlicher Drehmomente, sodass eine Integration über die Zylinderhöhe notwendig ist. Als zweite Modifikation muss berücksichtigt werden, dass das auf jeden Einzelstab wirkende Drehmoment T_{SW} explizit von der Staborientierung abhängt und somit durch die Torsion selbst beeinflusst wird. Das lokale Torsionsprofil $\omega(z)$ ergibt sich demnach aus der selbstkonsistenten Lösung der Gleichung

$$\omega(z) = \frac{2\phi}{GR^2} \cdot z \int_z^L T_{SW}(\omega(z'), H) dz'. \quad (8.1)$$

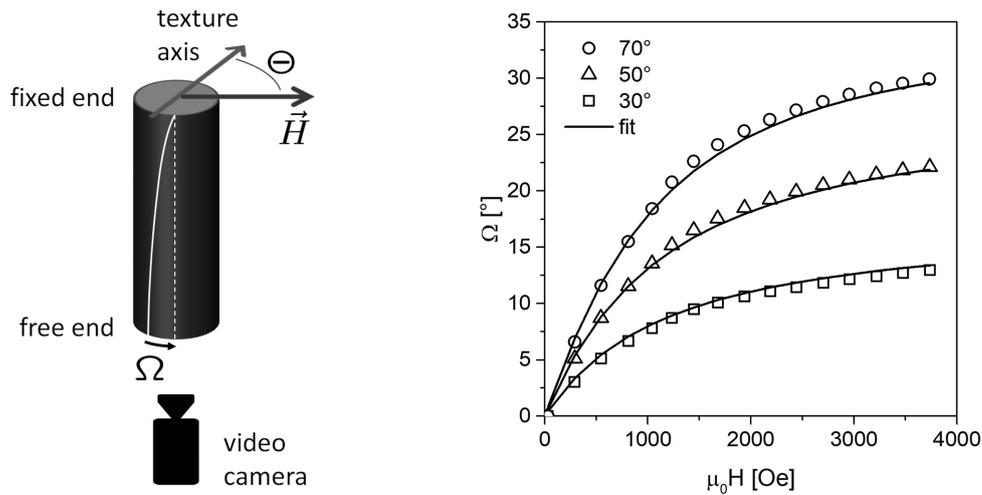


Abbildung 8.1: Links: Schematische Darstellung eines Ni-Nanostab-PAAm-Komposit-Torsionsaktors.

Rechts: Gleichzeitige Anpassung des feldabhängigen Torsionswinkels $\Omega(H)$ für verschiedene Feldwinkel θ mit dem Schermodul G als einzigem Fit-Parameter. ([21], Messungen durchgeführt von Rouven Schweitzer)

Mit dieser Gleichung gelang es, den makroskopischen Torsionswinkel Ω bei verschiedenen Inklinationswinkeln zwischen Feld und Ausrichtungsachse θ konsistent mit einem einzigen Parametersatz anzupassen, siehe Abbildung 8.1.

Dieses vielversprechende Ergebnis legt die Planung komplexerer Systeme nahe. Als erster Schritt kann die Torsion bei einem Zielfeld maximiert werden, indem der Orientierungswinkel der Nanostäbe entlang der Zylinderhöhe derart eingestellt wird, dass in jedem Segment unter Berücksichtigung der Gesamttorsion bei der Zielfeldstärke gerade das maximale Drehmoment und somit ein maximaler Gesamttorsionswinkel eingenommen wird. Andere Ansätze mit zylindrischer Grundform wären gezielte Biegungen oder S-förmige Kontraktion im homogenen Feld. Durch einen Symmetriebruch im Ausrichtungsprofil ist auch die Herstellung von Schwimmern denkbar. Eine weitere mögliche Umsetzung von Aktoren sieht die erneute Verwendung von Gelatine zur Herstellung dünner Schichten mit hoher Partikelkonzentration vor. Grundidee ist dabei die gezielte Umhüllung von Nanostäben mit Gelatine und eine anschließende gerichtete Destabilisierung zu einer Schicht. Die Gelatinehülle um jeden Stab soll dabei zugleich als Abstandhalter zwischen den Nickelkernen dienen, um einen direkten Kontakt der Nanostäbe zu vermeiden. Da bisherige Versuche gezeigt haben, dass die adsorbierte Gelatinehülle nicht mehr in der Lage ist, eigenständig zu vernetzen, sind als potentielle Abhilfen Form- oder Glutaraldehyd als chemische Vernetzer, beziehungsweise Vernetzung mittels Elektronenbestrahlung angedacht. Abseits von diesem Einsatzfeld sollen Nickel-Nanostäbe weiterhin als rheologische Sonden verwendet werden. Derzeit werden auf diese Weise Polymerlösungen untersucht, wobei die variable Stablänge den Vorteil bieten soll, skalenabhängige Effekte auflösen zu können.

Anhang

A.1 Bestimmung einer K_F -Verteilung aus Längen- und Größenverteilung

Um aus der Längen- und Größenverteilung der Stäbe eine Anisotropiekonstanten-Verteilung zu berechnen, muss zunächst die Verteilung des Aspektverhältnisses berechnet werden. Dies entspricht einer Quotientenverteilung zweier Normalverteilungen. Wie von Florian Krämer gezeigt werden konnte [72], sind Länge und Durchmesser der Nanostäbe unkorreliert. Unter dieser Bedingung gilt für die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion des Quotienten

$$p(z) = \frac{b(z)d(z)}{a(z)^3} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_L\sigma_D} \frac{1}{2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{b(z)}{\sqrt{2}a(z)} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{-b(z)}{\sqrt{2}a(z)} \right) \right) + \frac{1}{a(z)^2\pi\sigma_L\sigma_D} e^{-c/2}, \quad (\text{A.1})$$

mit den Hilfsfunktionen

$$a(z) = \sqrt{\frac{1}{\sigma_L^2}z^2 + \frac{1}{\sigma_D^2}} \quad b(z) = \frac{\mu_L}{\sigma_L^2}z + \frac{\mu_D}{\sigma_D^2} \quad c = \frac{\mu_L^2}{\sigma_L^2} + \frac{\mu_D^2}{\sigma_D^2} \quad d(z) = e^{\frac{b^2(z) - ca^2(z)}{2a^2(z)}}, \quad (\text{A.2})$$

sowie den entsprechenden Parametern für Probe S32

$$\mu_L = 342 \text{ nm} \quad \mu_D = 20 \text{ nm} \quad \sigma_L = 70 \text{ nm} \quad \sigma_D = 3 \text{ nm}. \quad (\text{A.3})$$

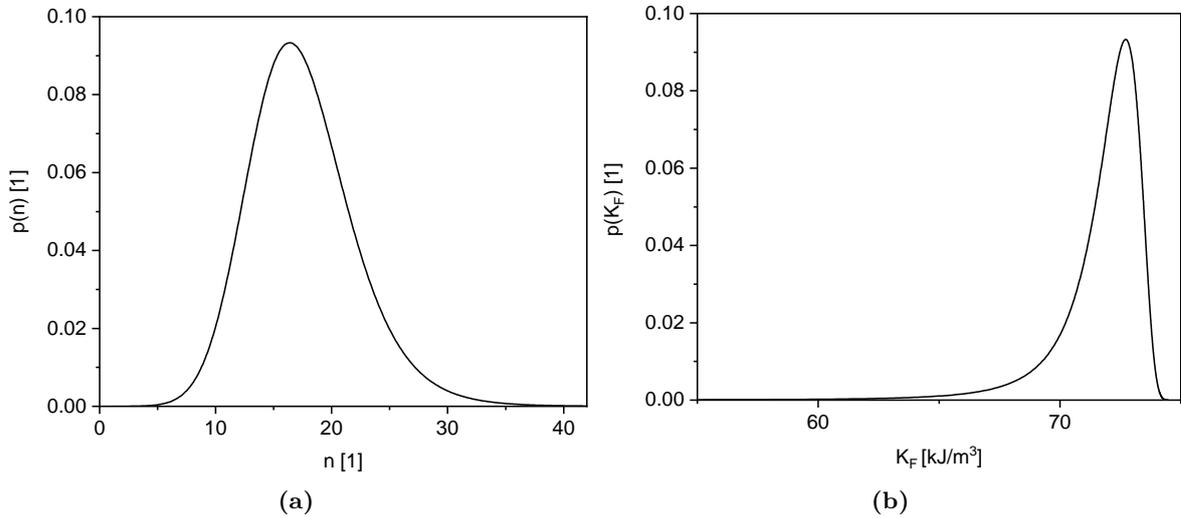


Abbildung A.1: (a): Aus den Längen- und Durchmesserverteilungen bestimmte Verteilung des Aspektverhältnisses $p(n)$.

(b): Aus Aspektverhältnisverteilung bestimmte Anisotropiekonstantenverteilung $p(K_F)$.

A.2 Zusätzliche DC-OT-Messungen

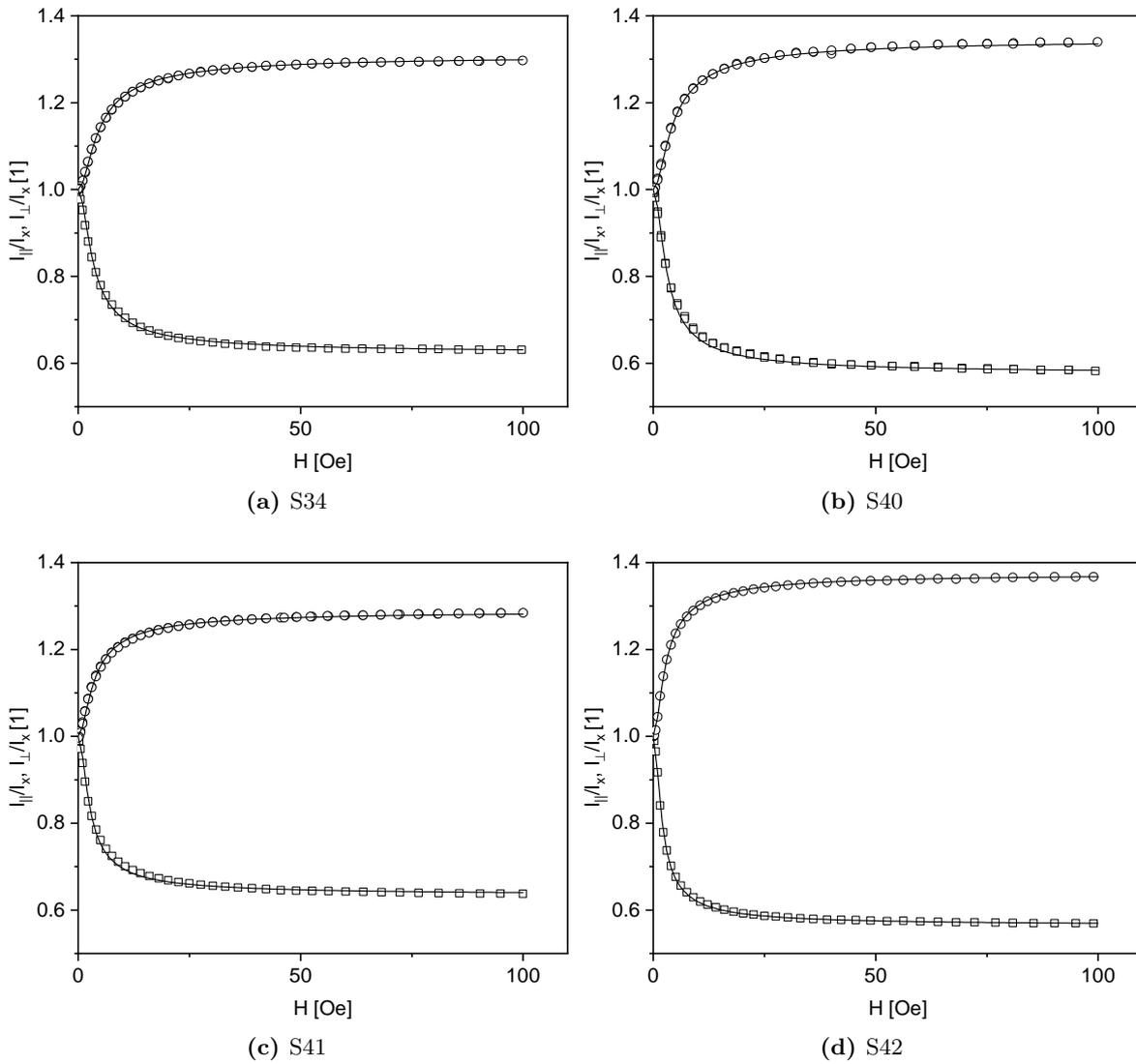


Abbildung A.2: Zusätzliche DC-OT-Messungen (Punkte) sowie jeweilige Anpassungen beider Äste (Linien).

A.3 Zusätzliche OF-OT-Messungen

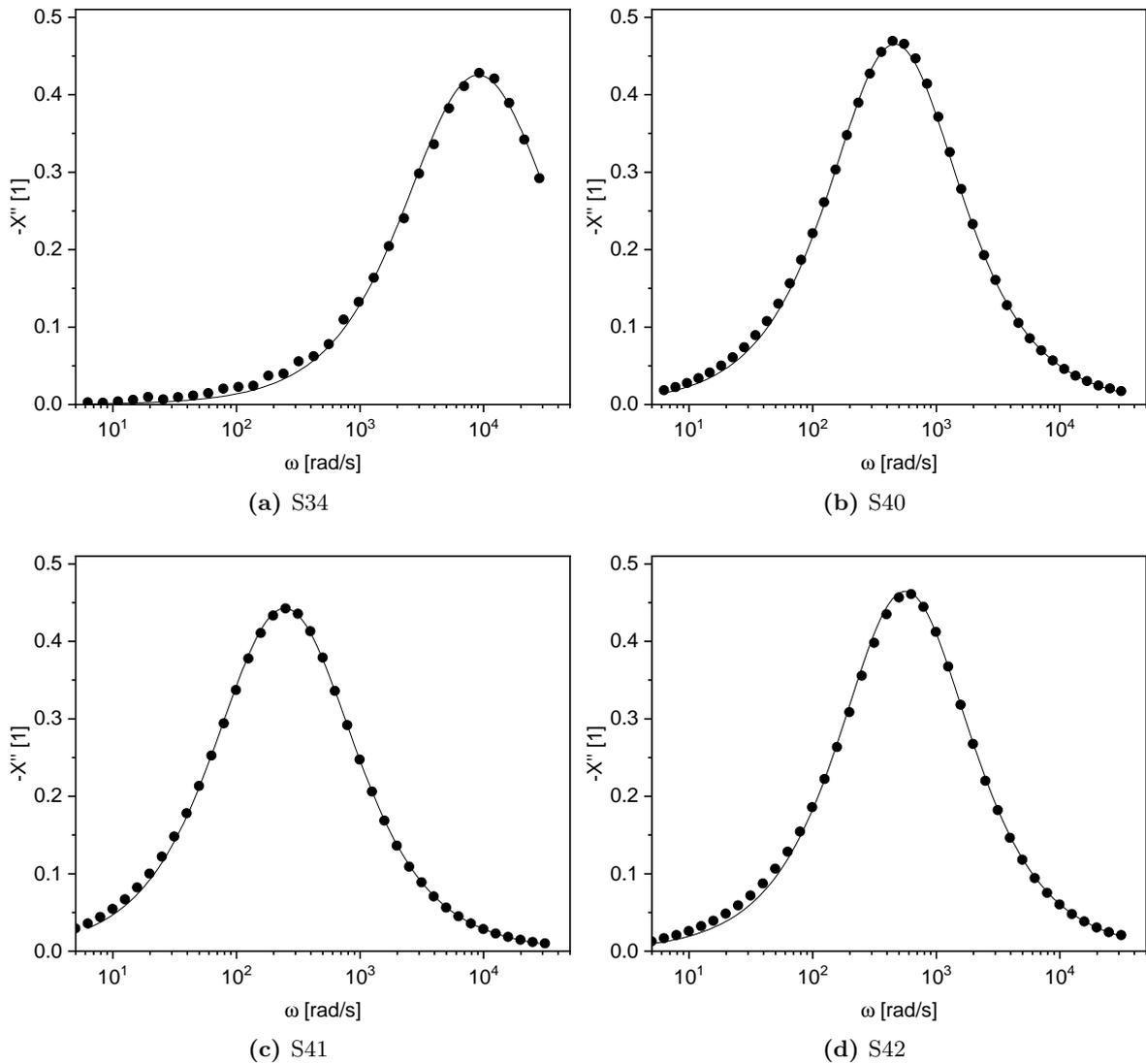


Abbildung A.3: Zusätzliche OF-OT-Messungen bei einer Feldamplitude von 60 Oe und einer Winkelamplitude von 12° (Punkte) sowie Anpassungen (Linien). Die Messung von Probe S34 erfolgte in Wasser bei 20°C , $\eta = 1$ mPas, alle anderen in einem Wasser-Glycerin-Gemisch bei 21°C mit $\eta = 18.1$ mPas.

A.4 Bestimmung von K_{eff}

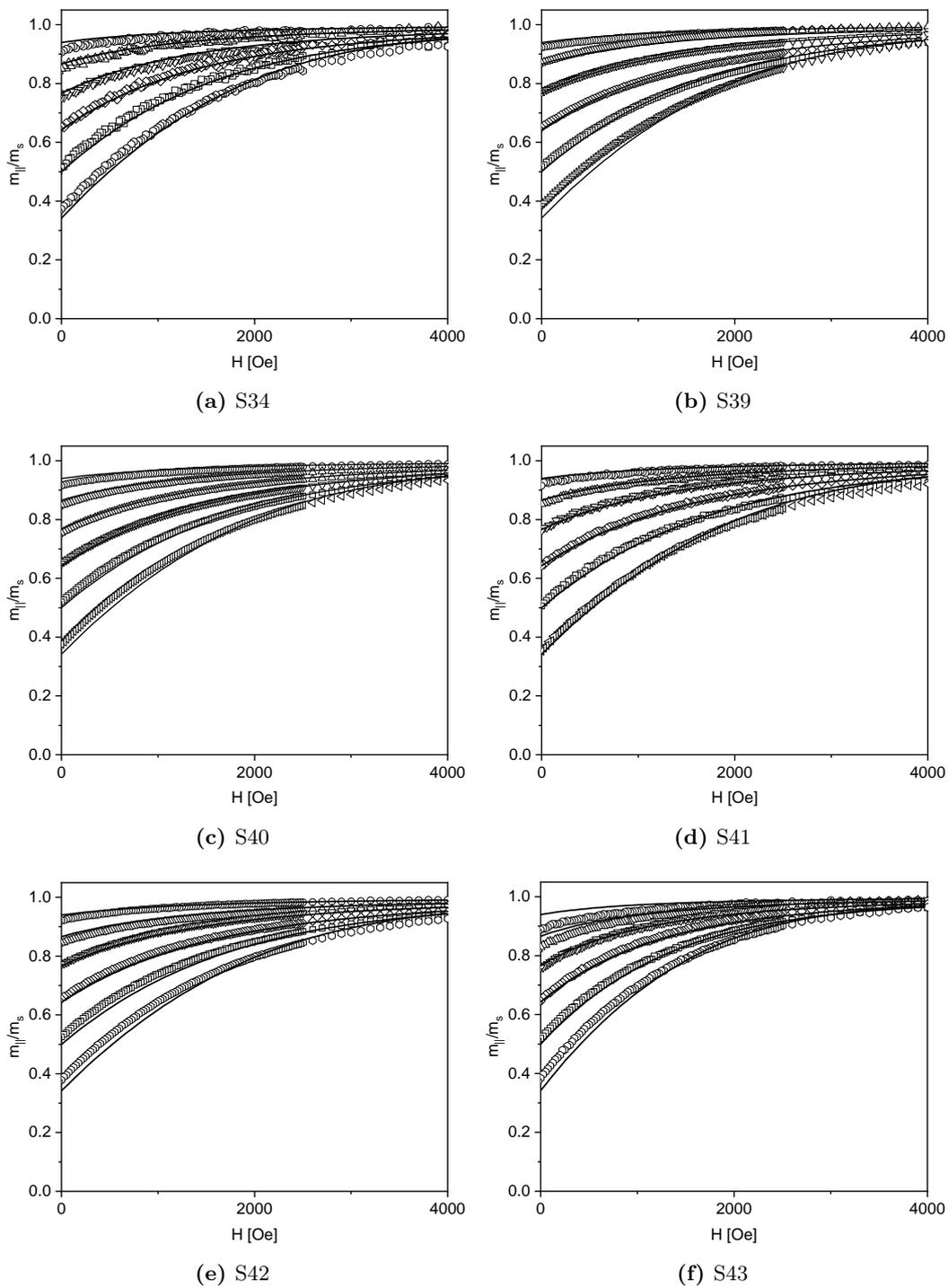


Abbildung A.4: Zusätzliche Magnetisierungsmessungen (Punkte) im Vergleich mit dem Stoner-Wohlfarth-Modell mit K_{eff}

A.5 Rohdaten der Magnetisierungsvektormessungen

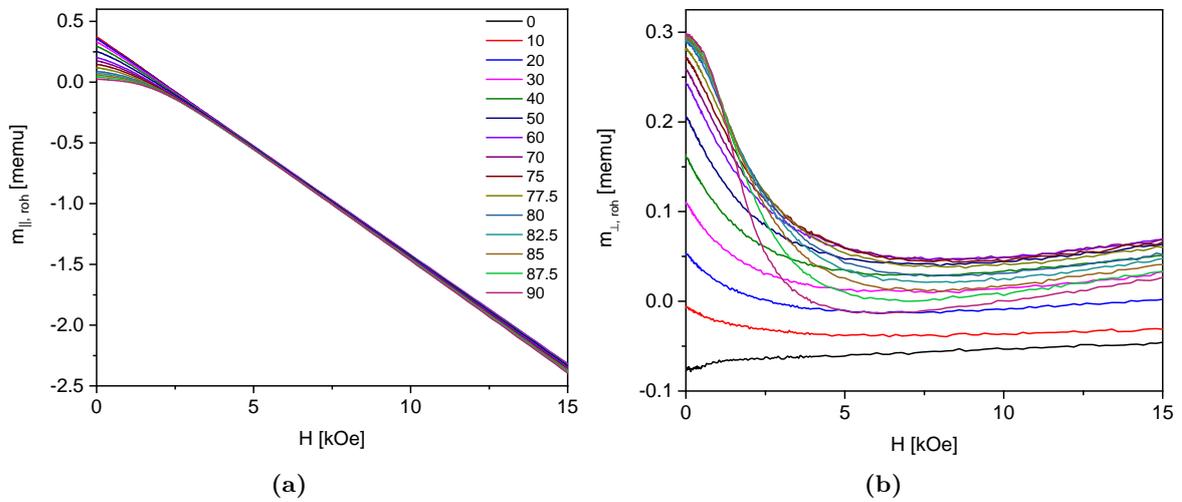


Abbildung A.5: Unkorrigierte Messdaten der Magnetisierungsvektormessungen
 (a): Parallelkomponente,
 (b): Senkrechtkomponente.

Um die Steigungskorrektur der Senkrechtkomponente vorzunehmen, wurde die gemessene Steigung so angepasst, dass sie mit der im Stoner-Wohlfarth-Modell mit einer experimentell bestimmten mittleren Anisotropiekonstante K_{eff} erwarteten Reststeigung im Feldbereich ≥ 15 kOe übereinstimmte.

A.6 Normierte Entmagnetisierungsremanenzen

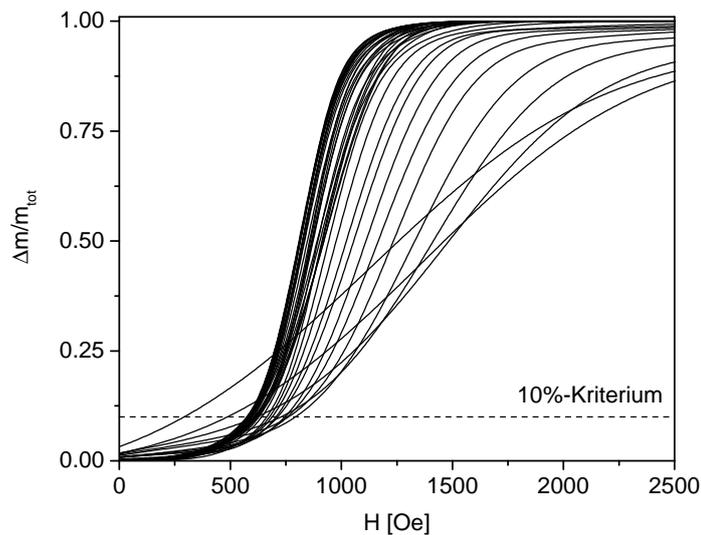


Abbildung A.6: Normierte Entmagnetisierungsremanenzen von Probe S32. Gestrichelt ist ein empirisches 10%-Kriterium eingetragen.

A.7 Ergebnisse FEM-Simulation: Orientierungsvariation

x	y	z	ϑ_0/ϑ
0	0	1.5	0.99503
0	0.7886	1.2761	0.99859
0	1.2761	0.7886	1.00798
0	1.4331	0.4428	1.01517
0	1.5	0	1.0203
0.2214	1.0749	1.0226	1.00288
0.2438	0.3944	1.4267	0.99594
0.3584	1.2963	0.6644	1.01201
0.3944	1.4267	0.2438	1.02326
0.4428	0	1.4331	0.99396
0.4635	0.75	1.2135	0.99824
0.638	1.0323	0.8817	1.00516
0.6644	0.3584	1.2963	0.99392
0.75	1.2135	0.4635	1.0169
0.7886	0	1.2761	0.99189
0.7886	1.2761	0	1.02343
0.8817	0.638	1.0323	0.99564
1.0226	0.2214	1.0749	0.99035
1.0323	0.8817	0.638	1.00266
1.0749	1.0226	0.2214	1.01
1.2135	0.4635	0.75	0.99037
1.2761	0	0.7886	0.98605
1.2761	0.7886	0	0.99943
1.2963	0.6644	0.3584	0.99487
1.4267	0.2438	0.3944	0.98515
1.4331	0.4428	0	0.98808
1.5	0	0	0.98268

Tabelle A.1: Aus FEM-Simulationen bestimmte normalisierte Steifigkeit für zwei wechselwirkende Stäbe mit einem Aspektverhältnis von $n = 10$ und einem Abstand von $|\vec{d}_{cc}|/L = 1.5$.

Literatur

- ¹A. Hultgren, M. Tanase, E. J. Felton, K. Bhadriraju, A. K. Salem, C. S. Chen und D. H. Reich, „Optimization of yield in magnetic cell separations using nickel nanowires of different lengths“, *Biotechnology Progress* **21**, 509–515 (2008).
- ²C. Alexiou, W. Arnold, R. J. Klein, F. G. Parak, P. Hulin, C. Bergemann, W. Erhardt, S. Wagenpfeil und A. S. Lübke, „Locoregional cancer treatment with magnetic drug targeting“, *Cancer Res.* **60**, 6641–6648 (2000).
- ³Q. A. Pankhurst, J Connolly, S. K. Jones und J Dobson, „Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R167 (2003).
- ⁴J. B. Haun, T.-J. Yoon, H. Lee und R. Weissleder, „Magnetic nanoparticle biosensors“, *Wiley Interd. Rev.: Nanomed. Nanobiotech.* **2**, 291–304 (2010).
- ⁵S. Schrittwieser, B. Pelaz, W. J. Parak, S. Lentijo-Mozo, K. Soulantica, J. Dieckhoff, F. Ludwig, A. Günther, A. Tschöpe und J. Schotter, „Homogeneous biosensing based on magnetic particle labels“, *Sensors* **16**, 828 (2016).
- ⁶F. Ziemann, J. Rädler und E. Sackmann, „Local measurements of viscoelastic moduli of entangled actin networks using an oscillating magnetic bead micro-rheometer“, *Biophys. J.* **66**, 2210–2216 (1994).
- ⁷F. Amblard, B. Yurke, A. Pargellis und S. Leibler, „A magnetic manipulator for studying local rheology and micromechanical properties of biological systems“, *Rev. Sci. Inst.* **67**, 818–827 (1996).
- ⁸M. Khoo und C. Liu, „Micro magnetic silicone elastomer membrane actuator“, *Sens. Actuators A* **89**, 259–266 (2001).
- ⁹D. Collin, G. K. Auernhammer, O. Gavut, P. Martinoty und H. R. Brand, „Frozen-in magnetic order in uniaxial magnetic gels: preparation and physical properties“, *Macromol. Rap. Comm.* **24**, 737–741 (2003).
- ¹⁰S. Monz, A. Tschöpe und R. Birringer, „Magnetic properties of isotropic and anisotropic CoFe_2O_4 -based ferrogels and their application as torsional and rotational actuators“, *Physical Review E* **78**, 021404 (2008).
- ¹¹J. Kim, S. Chung, S.-E. Choi, H. Lee, J. Kim und S. Kwon, „Programming magnetic anisotropy in polymeric microactuators“, *Nature Mat.* **10**, 747–752 (2011).
- ¹²M. Zrínyi, „Colloidal particles that make smart polymer composites deform and rotate“, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **382**, 192–197 (2011).
- ¹³S. Khaderi, J. Hussong, J. Westerweel, J. d. Toonder und P. Onck, „Fluid propulsion using magnetically-actuated artificial cilia - experiments and simulations“, *Roy. Soc. Chem. Adv.* **3**, 12735–12742 (2013).
- ¹⁴P. Tierno, „Recent advances in anisotropic magnetic colloids: realization, assembly and applications“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 23515–23528 (2014).
- ¹⁵H.-W. Huang, M. S. Sakar, A. Petruska, S. Pané und B. J. Nelson, „Soft micromachines with programmable motility and morphology“, *Nature Comm* **7**, 12263 (2016).

- ¹⁶D. L. Roy, G. Shaw, R. Haettel, K. Hasselbach, F. Dumas-Bouchiat, D. Givord und N. M. Dempsey, „Fabrication and characterization of polymer membranes with integrated arrays of high performance micro-magnets“, *Materials Today Communications* **6**, 50–55 (2016).
- ¹⁷S. R. Mishra, M. D. Dickey, O. D. Velev und J. B. Tracy, „Selective and directional actuation of elastomer films using chained magnetic nanoparticles“, *Nanoscale* **8**, 1309–1313 (2016).
- ¹⁸G. Z. Lum, Z. Ye, X. Dong, H. Marvi, O. Erin, W. Hu und M. Sitti, „Shape-programmable magnetic soft matter“, *PNAS* **113**, E6007–E6015 (2016).
- ¹⁹A. Crivaro, R. Sheridan, M. Frecker, T. W. Simpson und P. Von Lockette, „Bistable compliant mechanism using magneto active elastomer actuation“, *J. Intell. Mater. Syst. Struc.* **27**, 2049 (2016).
- ²⁰W. Zhang, S. Ahmed, S. Masters, Z. Ounaies und M. Frecker, „Finite element analysis of electroactive polymer and magnetoactive elastomer based actuation for origami folding“, *Smart Materials and Structures* **26**, 105032 (2017).
- ²¹C. Schopphoven und A. Tschöpe, „Magnetic anisotropy of nickel nanorods and the mechanical torque in an elastic environment“, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **51**, 115005 (2018).
- ²²E. Diller, J. Zhuang, G. Zhan Lum, M. R. Edwards und M. Sitti, „Continuously distributed magnetization profile for millimeter-scale elastomeric undulatory swimming“, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 174101 (2014).
- ²³C. Huber, C. Abert, F. Bruckner, M. Groenefeld, O. Muthsam, S. Schuschnigg, K. Sirak, R. Thanhoffer, I. Teliban, C. Vogler, R. Windl und D. Suess, „3d print of polymer bonded rare-earth magnets, and 3d magnetic field scanning with an end-user 3d printer“, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 162401 (2016).
- ²⁴Z. Varga, J. Fehér, G. Filipcsei und M. Zrínyi, „Smart nanocomposite polymer gels“, *Macromol. Symp.* **200**, 93–100 (2003).
- ²⁵S. N. Khaderi, C. B. Craus, J. Hussong, N. Schorr, J. Belardi, J. Westerweel, O. Prucker, J. Ruhe, J. M. J. den Toonder und P. R. Onck, „Magnetically-actuated artificial cilia for microfluidic propulsion“, *Lab Chip* **11**, 2002–2010 (2011).
- ²⁶P. Garstecki, P. Tierno, D. B. Weibel, F. Sagués und G. M. Whitesides, „Propulsion of flexible polymer structures in a rotating magnetic field“, *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 204110 (2009).
- ²⁷T. Kimura, Y. Umehara und F. Kimura, „Magnetic field responsive silicone elastomer loaded with short steel wires having orientation distribution“, *Soft Matter* **8**, 6206–6209 (2012).
- ²⁸C. A. Ross, M. Hwang, M. Shima, J. Y. Cheng, M. Farhoud, T. A. Savas, H. I. Smith, W. Schwarzacher, F. M. Ross, M. Redjald und F. B. Humphrey, „Micromagnetic behavior of electrodeposited cylinder arrays“, *Physical Review B* **65**, 144417 (2002).
- ²⁹P. Bender, A. Günther, A. Tschöpe und R. Birringer, „Synthesis and characterization of uniaxial ferrogels with Ni nanorods as magnetic phase“, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 2055–2063 (2011).
- ³⁰R. O’Barr und S. Schultz, „Switching field studies of individual single domain Ni columns“, *J. Appl. Phys.* **81**, 5458–5460 (1997).

-
- ³¹K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gösele, S. F. Fischer und H. Kronmüller, „Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays“, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1360–1362 (2001).
- ³²U. Netzelmann, „Ferromagnetic resonance of particulate magnetic recording tapes“, *J. Appl. Phys.* **68**, 1800–1807 (1990).
- ³³A. Berger, B. Lengsfeld und Y. Ikeda, „Determination of intrinsic switching field distributions in perpendicular recording media (invited)“, *J. Appl. Phys.* **99**, 08E705 (2006).
- ³⁴K. Nielsch, R. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, S. Fischer, H. Kronmüller, T. Schweinböck, D. Weiss und U. Gösele, „High density hexagonal nickel nanowire array“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **249**, 234–240 (2002).
- ³⁵T. Klein, A. Laptev, A. Günther, P. Bender, A. Tschöpe und R. Birringer, „Magnetic-field-dependent optical transmission of nickel nanorod colloidal dispersions“, *J. Appl. Phys.* **106**, 114301 (2009).
- ³⁶P. Bender, F. Krämer, A. Tschöpe und R. Birringer, „Influence of dipolar interactions on the angular-dependent coercivity of nickel nanocylinders“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 145003 (2015).
- ³⁷E. C. Stoner und E. P. Wohlfarth, „A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys“, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **240**, 599–642 (1948).
- ³⁸P. Bender, A. Tschöpe und R. Birringer, „Determination of the shear modulus of gelatine hydrogels by magnetization measurements using dispersed nickel nanorods as mechanical probes“, *J. Magn. Magn. Mater.* **346**, 152–160 (2013).
- ³⁹P. Bender, A. Tschöpe und R. Birringer, „Magnetization measurements reveal the local shear stiffness of hydrogels probed by ferromagnetic nanorods“, *J. Magn. Magn. Mater.* **372**, 187–194 (2014).
- ⁴⁰C. F. Bohren und D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles* (Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2007).
- ⁴¹F. Krämer, M. Gratz und A. Tschöpe, „Analysis of the static magnetic field-dependent optical transmission of Ni nanorod colloidal suspensions“, *J. Appl. Phys.* **120**, 044301 (2016).
- ⁴²A. Günther, P. Bender, A. Tschöpe und R. Birringer, „Rotational diffusion of magnetic nickel nanorods in colloidal dispersions“, *J. Phys.: Cond. Matt.* **23**, 325103 (2011).
- ⁴³M. Gratz und A. Tschöpe, „Optical transmission versus ac magnetization measurements for monitoring colloidal Ni nanorod rotational dynamics“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 015001 (2017).
- ⁴⁴A. Tschöpe, K. Birster, B. Trapp, P. Bender und R. Birringer, „Nanoscale rheometry of viscoelastic soft matter by oscillating field magneto-optical transmission using ferromagnetic nanorod colloidal probes“, *J. Appl. Phys.* **116**, 184305 (2014).
- ⁴⁵M. Djabourov, „Architecture of gelatin gels“, *Contemporary Physics* **29**, 273–297 (1988).
- ⁴⁶D. Šimić, „Magneto-optische Transmissionsmessung der Rotationswinkel von Nickel-Nanostäben in chemisch vernetzten Hydrogelen“, Bachelorarbeit (Universität des Saarlandes, 2013).
- ⁴⁷J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials* (Cambridge University Press, 2009).
- ⁴⁸C. Tannous, A. Ghaddar und J. Gieraltowski, „Geometric signature of reversal modes in ferromagnetic nanowires“, *EPL (Europhysics Letters)* **91**, 17001 (2010).

- ⁴⁹P. Bender, „Untersuchung der elastischen Eigenschaften von Gelatine-Gelen mittels Magnetisierungsmessungen unter Verwendung von Nickelnanostäben als Sonden“, Diss. (Universität des Saarlandes, 2012).
- ⁵⁰R Skomski, „Nanomagnetics“, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, R841–R896 (2003).
- ⁵¹J. A. Osborn, „Demagnetizing factors of the general ellipsoid“, *Physical Review* **67**, 351–357 (1945).
- ⁵²C Tannous und J Gieraltowski, „The stoner–wohlfarth model of ferromagnetism“, *European Journal of Physics* **29**, 475–487 (2008).
- ⁵³S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter (Oxford Master Series in Physics)* (Oxford University Press, 2001).
- ⁵⁴P. Bender, A. Günther, A. Tschöpe und R. Birringer, „Synthesis and characterization of uniaxial ferrogels with ni nanorods as magnetic phase“, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 2055 (2011).
- ⁵⁵P. S. Fodor, G. M. Tsoi und L. E. Wenger, „Investigation of magnetic interactions in large arrays of magnetic nanowires“, *Journal of Applied Physics* **103**, 07B713 (2008).
- ⁵⁶H. wei Zhang, C. bing Rong, X. bo Du, J. Zhang, S. ying Zhang und B. gen Shen, „Investigation on intergrain exchange coupling of nanocrystalline permanent magnets by henkel plot“, *Applied Physics Letters* **82**, 4098–4100 (2003).
- ⁵⁷J García-Otero, A. García-Bastida und J Rivas, „Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **189**, 377–383 (1998).
- ⁵⁸H. Kronmüller und M. Fähnle, *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids (Cambridge Studies in Magnetism)* (Cambridge University Press, 2003).
- ⁵⁹J.-C. Levy, Hrsg., *Magnetic structures of 2d and 3d nanoparticles: properties and applications* (Pan Stanford, 2016).
- ⁶⁰D. Sellmyer und R. Skomski, Hrsg., *Advanced magnetic nanostructures* (Springer, 2005).
- ⁶¹A. Aharoni, „Angular dependence of nucleation by curling in a prolate spheroid“, *J. Appl. Phys.* **82**, 1281 (1997).
- ⁶²R. Skomski, H. Zeng und D. Sellmyer, „Incoherent magnetization reversal in nanowires“, *J. Magn. Magn. Mater.* **249**, 175–180 (2002).
- ⁶³R. Hertel und J. Kirschner, „Magnetization reversal dynamics in nickel nanowires“, *Physica B: Cond. Matter* **343**, 206–210 (2004).
- ⁶⁴H.-B. Braun, „Nucleation in ferromagnetic nanowires—magnetostatics and topology“, *J. Appl. Phys.* **85**, 6172 (1999).
- ⁶⁵Y. P. Ivanov, M. Vázquez und O. Chubykalo-Fesenko, „Magnetic reversal modes in cylindrical nanowires“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 485001 (2013).
- ⁶⁶M. M. Tirado, C. L. Martínez und J. G. de la Torre, „Comparison of theories for the translational and rotational diffusion coefficients of rod-like macromolecules. application to short DNA fragments“, *J. Chem. Phys.* **81**, 2047–2052 (1984).
- ⁶⁷S. R. Aragon und D. Flamik, „High precision transport properties of cylinders by the boundary element method“, *Macromol.* **42**, 6290 (2009).

-
- ⁶⁸A. Tokarev, A. Aprelev, M. N. Zakharov, G. Korneva, Y. Gogotsi und K. G. Kornev, „Multifunctional magnetic rotator for micro and nanorheological studies“, *Rev. Sci. Inst.* **83**, – (2012).
- ⁶⁹A. Günther, „Hydrodynamische Eigenschaften von magnetischen Nickelnanostäben in kolloidaler Suspension“, Diss. (Universität des Saarlandes, 2011).
- ⁷⁰P. Johnson und R. Christy, „Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd“, *Physical Review B* **9**, 5056–5070 (1974).
- ⁷¹G. M. Hale und M. R. Querry, „Optical constants of water in the 200-nm to 200- μ m wavelength region“, *Applied Optics* **12**, 555 (1973).
- ⁷²F. Krämer, „Quantitative modeling of the magnetic field-dependent optical transmission of silica coated nickel nanorod colloids“, Diss. (Universität des Saarlandes, 2016).
- ⁷³Y. L. Raikher, V. V. Rusakov, W. T. Coffey und Y. P. Kalmykov, „Dynamic susceptibilities of an assembly of dipolar particles in an elastic environment“, *Physical Review E* **63**, 031402 (2001).
- ⁷⁴M. Puljiz und A. M. Menzel, „Forces and torques on rigid inclusions in an elastic environment: resulting matrix-mediated interactions, displacements, and rotations“, *Phys. Rev. E* **95**, 053002 (2017).
- ⁷⁵B. Felderhof, „Hydrodynamic interaction between two spheres“, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **89**, 373–384 (1977).
- ⁷⁶H. Masuda und M. Satoh, „Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask“, *Jap. J. Appl. Phys.* **35**, L126–L129 (1996).
- ⁷⁷O. Watts, „Rapid nickel plating“, *Trans. Am. Electrochem. Soc* **29**, 395–403 (1916).
- ⁷⁸K. Nielsch, F. Müller, A.-P. Li und U. Gösele, „Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition“, *Adv. Mater.* **12**, 582–586 (2000).
- ⁷⁹A. Tschöpe, F. Krämer, K. Birster, M. Gratz und R. Birringer, „Quantification of magneto-optically active nanorods and inactive aggregates in nickel nanorod colloids“, *Coll. Interf. Sci. Comm.* **10-11**, 11–14 (2016).
- ⁸⁰P. Menter, *Bio-Rad Technical Bulletin #1156: Acrylamide Polymerization - A Practical Approach*. Bio-Rad Laboratories (2001).
- ⁸¹A. Sehgal, Y. Lalatonne, J.-F. Berret und M. Morvan, „Precipitation-redispersion of cerium oxide nanoparticles with poly(acrylic acid): toward stable dispersions“, *Langmuir* **21**, 9359–9364 (2005).
- ⁸²J.-M. Guenet, „Gels: a definition“, in *SpringerBriefs in materials* (Springer International Publishing, 2016), S. 7–15.
- ⁸³H. Schägger und G. von Jagow, „Tricine-sodium dodecyl sulfate-polyacrylamide gel electrophoresis for the separation of proteins in the range from 1 to 100 kDa“, *Analytical Biochemistry* **166**, 368–379 (1987).
- ⁸⁴B. D. Hames, Hrsg., *Gel electrophoresis of proteins: a practical approach (practical approach series)* (Oxford University Press, 1998).
- ⁸⁵C. Evans, R. Brundle und Wilson, *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films (materials characterization series)* (Butterworth-Heinemann, 1992).
- ⁸⁶R. W. Chantrell und K. O’Grady, „Magnetic characterization of recording media“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25**, 1 (1992).

- ⁸⁷E. S. Lambers, C. N. Dykstal, J. M. Seo, J. E. Rowe und P. H. Holloway, „Room-temperature oxidation of ni(110) at low and atmospheric oxygen pressures“, *Oxidation of Metals* **45**, 301–321 (1996).
- ⁸⁸S. Tiwari und K. Rajeev, „Magnetic properties of NiO nanoparticles“, *Thin Solid Films* **505**, 113–117 (2006).
- ⁸⁹M. Sato und Y. Ishii, „Simple and approximate expressions of demagnetizing factors of uniformly magnetized rectangular rod and cylinder“, *Journal of Applied Physics* **66**, 983–985 (1989).
- ⁹⁰F. Krämer, „Präparation magnetischer Nanostäbe durch Templatverfahren und Untersuchung ihrer Mikrostruktur und magnetischen Eigenschaften“, Diplomarbeit (Universität des Saarlandes, 2011).
- ⁹¹C. Schopphoven, „Untersuchung der feldabhängigen optischen Transmission von Kompositen aus Nickel-Nanostäben in einer Hydrogelmatrix“, Diplomarbeit (Universität des Saarlandes, 2012).
- ⁹²V. Normand, S. Muller, J.-C. Ravey und A. Parker, „Gelation kinetics of gelatin: a master curve and network modeling“, *Macromol.* **33**, 1063–1071 (2000).
- ⁹³P. M. Gilenan und S. B. Ross-Murphy, „Shear creep of gelatin gels from mammalian and piscine collagens“, *International Journal of Biological Macromolecules* **29**, 53–61 (2001).
- ⁹⁴D. Hellio und M. Djabourov, „Physically and chemically crosslinked gelatin gels“, *Macromolecular Symposia* **241**, 23–27 (2006).
- ⁹⁵C. M. Paranhos, R. N. Oliveira, B. G. Soares und L. A. Pessan, „Poly(vinyl alcohol)/sulfonated polyester hydrogels produced by freezing and thawing technique: preparation and characterization“, *Materials Research* **10**, 43–46 (2007).
- ⁹⁶A. Balgude, X Yu, A Szymanski und R Bellamkonda, „Agarose gel stiffness determines rate of DRG neurite extension in 3d cultures“, *Biomaterials* **22**, 1077–1084 (2001).
- ⁹⁷T. R. Matzelle, G. Geuskens und N. Kruse, „Elastic properties of poly(n-isopropylacrylamide) and poly(acrylamide) hydrogels studied by scanning force microscopy“, *Macromolecules* **36**, 2926–2931 (2003).
- ⁹⁸O. V. Stolbov, Y. L. Raikher und M. Balasoiu, „Modelling of magnetodipolar striction in soft magnetic elastomers“, *Soft Matter* **7**, 8484–8487 (2011).
- ⁹⁹K. Danas, S. Kankanala und N. Triantafyllidis, „Experiments and modeling of iron-particle-filled magnetorheological elastomers“, *J. Mech. Phys. Sol.* **60**, 120–138 (2012).
- ¹⁰⁰P. Metsch, K. A. Kalina, C. Spieler und M. Kästner, „A numerical study on magnetostrictive phenomena in magnetorheological elastomers“, *Comp. Mater. Sci.* **124**, 364–374 (2016).
- ¹⁰¹A. Zubarev, „Magnetodeformation of ferrogels and ferroelastomers: effect of microstructure of the particles’ spatial disposition“, *Physica A* **392**, 4824–4836 (2013).
- ¹⁰²D. Ivaneyko, V. Toshchevikov, M. Saphiannikova und G. Heinrich, „Mechanical properties of magneto-sensitive elastomers: unification of the continuum-mechanics and microscopic theoretical approaches“, *Soft Matter* **10**, 2213–2225 (2014).
- ¹⁰³S. Chandrasekhar, „Stochastic problems in physics and astronomy“, *Reviews of Modern Physics* **15**, 1–89 (1943).
- ¹⁰⁴A. Malyeyev, „Colloidal stability of gelatin coated Ni nanorods“, Masterarbeit (Universität des Saarlandes, 2017).

-
- ¹⁰⁵C. J. van Oss, *Interfacial forces in aqueous media* (CRC Press, 1994).
- ¹⁰⁶H. M. Smallwood, „Limiting law of the reinforcement of rubber“, *Journal of Applied Physics* **15**, 758–766 (1944).
- ¹⁰⁷M. Puljiz, S. Huang, G. K. Auernhammer und A. M. Menzel, „Forces on rigid inclusions in elastic media and resulting matrix-mediated interactions“, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 238003 (2016).
- ¹⁰⁸J. C. Halpin, „Effects of environmental factors on composite materials“, AFML Tech. Rep. **67-423** (1969).
- ¹⁰⁹R. Schweitzer, „Drehmomentbasierte Aktoren aus Ni-Nanostab/PAM-Hydrogel Kompositen“, Bachelorarbeit (Universität des Saarlandes, 2017).

Publikationen

- C. Schopphoven und A. Tschöpe, „Magnetic anisotropy of nickel nanorods and the mechanical torque in an elastic environment“, J. Phys. D.: Appl. Phys. **51**, 115005 (2018).
- C. Schopphoven, K. Birster, R. Schweitzer, C. Lux, S. Huang, M. Kästner, G Auernhammer und A. Tschöpe, „Elastic deformations in semi-dilute Ni-nanorod/hydrogel composites“, Archive of Applied Mechanics (*submitted*).

Danksagung

Ich danke an dieser Stelle

Prof. Dr. Rainer Birringer für die Möglichkeit, an seinem Lehrstuhl zu promovieren.

Prof. Dr. Uwe Hartmann für die Bereiterklärung, das Zweitgutachten für diese Arbeit anzufertigen.

Dr. Andreas Tschöpe für die hervorragende Betreuung während der gesamten Promotion.

Jörg Schmauch für die Unterstützung bei der Elektronenmikroskopie.

Jörg Schwarz für die technische Unterstützung bei der Umsetzung von Experimenten.

Christine Joerg für die Bearbeitung bürokratischer Aufgaben.

Dr. Philipp Bender für die geleistete Vorarbeit und Betreuung in der Anfangszeit.

Prof. Dr. Christian Wagner für die Möglichkeit, SAOS-Rheometermessungen an seinem Lehrstuhl durchführen zu können.

Michael Deckarm und **Andreas Leibner** für die angenehme Atmosphäre im geteilten Büro.

Dr. Florian Krämer, Kerstin Birster, Micha Gratz, Dr. Christian Braun, Dr. Manuel Grewer und sämtlichen anderen Kollegen während der Promotion für die tolle Zeit.

allen Freunden, Bekannten und Vereinskameraden, die mich über die Jahre begleitet haben und abschließend

meinen Eltern und Brüdern für ihre umfassende Unterstützung.