

Universität Duisburg-Essen

Nanoengineering

Masterarbeit

**Optimierter Hyperthermie Ansatz mittels
 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ Multischalen Nanoellipsoiden**

Vorgelegt von

B. Sc. Inci Nur Sahin

Matrikelnummer

3049155

betreut von

Prof. Dr. Michael Farle

Prof. Dr. Roland Schmechel

Fakultät Physik *AG Farle*

Duisburg, den 31.07.2023

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen besonderen Dank an diejenigen aussprechen, ohne deren Unterstützung diese Masterarbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zuerst bedanke ich mich herzlichst bei Herrn Prof. Dr. Michael Farle für die Ermöglichung einer interessanten und spannenden Forschungsarbeit in Kooperation mit M. Sc. Ecem Tiryaki und Prof. Dr. Verónica Salgueiriño von der Universität Vigo (Fakultät für angewandte Physik) in Spanien.

Bei Ecem Tiryaki und Prof. Dr. Verónica Salgueiriño bedanke ich mich herzlichst für die Produktion und Bereitstellung der Nanoellipsoide. Ohne ihre Expertise in der nass-chemischen Synthese wäre diese Arbeit nicht entstanden.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Dr. Marina Spasova, die mich während dieser gesamten Arbeit tatkräftig bei der Partikelcharakterisierung durch magnetische Messungen und Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen begleitet hat. Die zahlreichen Besprechungen zur Interpretation von Ergebnissen waren sehr entscheidend und hilfreich für die Vollendung dieser Forschungsarbeit, ein großer Dank dafür.

Auch Prof. Dr. Ulf Wiedwald spreche ich meinen tiefsten Dank aus, der mir stets zum fachlichen Diskurs zur Verfügung stand und mich in die Gerätschaften eingewiesen hat.

M. Sc. Tatiana Smoliarova danke ich herzlichst für die Unterstützung bei der Erstellung von 3D-Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen und Dr. Ivan Tarasov danke ich vielmals für die Weitergabe seines Wissens im Bereich der Kristallographie.

Zuletzt möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Farle bedanken, die mich herzlich aufgenommen und mir stets ihre Hilfsbereitschaft angeboten haben.

Kurzbeschreibung

Das induktive Heizen von ca. 20 nm großen Magnetit-Nanopartikeln (kurz: NP) wird bereits zur Behandlung von Krebserkrankungen eingesetzt. Bei dieser Methode erliegen die Krebszellen einem nekrotischen Tod aufgrund der Erwärmung der Nanopartikel auf Temperaturen von über 43 °C [1]. Dadurch, dass sich die NP im superparamagnetischen Zustand befinden, weisen sie keine Remanenzmagnetisierung auf. Diese Streufeldfreiheit verhindert die Agglomeration der NP und dadurch die Verstopfung von Blutgefäßen. Da Fremdkörper unter 50 nm in den Nieren statt im Tumor angelagert werden [2], sind größere Durchmesser wünschenswert. Magnetit-Partikel, die die 20 nm Grenze überschreiten, gehen jedoch in den ferromagnetischen Zustand mit spürbarem Streufeld über [3]. Dies führt unweigerlich zur Clusterbildung und stellt eine Gefahr für die Blutgefäße dar. Aus diesem Grund wurden Magnetit/ Siliziumdioxid/ Nickel-Multischalen Ellipsoide hergestellt, mit dem Ziel, die Streufelder ferromagnetischer NP zu kompensieren. Dies soll erfolgen, indem sich das Streufeld des Kerns und der Außenhüllen gegenseitig auslöschen. Mithilfe eines nasschemischen Verfahrens konnten zunächst 545 nm lange und 165 nm breite Fe₃O₄/ SiO₂ NP mit einer geringen, 10%igen Standardabweichung produziert werden. Diese wurden anschließend mit einer 50 nm dicken Nickelhülle ummantelt. Beim Vergleich der NP mit und ohne Nickelhülle zeigte sich, dass die mit Nickel beschichteten NP tatsächlich eine verringerte Remanenzmagnetisierung aufwiesen, dass sie beim induktiven Heizen die dreifache Heizleistung mit $180 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ erbringen und dass sie mit $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ siebenmal so hohe Temperatursteigerungen erzielen.

Abstract

The inductive heating of approximately 20 nm magnetite nanoparticles (NP) is already used to treat cancer. In this method, the cancer cells succumb to necrotic death due to the heating of the nanoparticles to temperatures above 43 °C [1]. Due to the fact that the NPs are in the superparamagnetic state, they do not exhibit a remanent magnetization. The absence of stray fields prevents the agglomeration of the NPs and thus the clogging of blood vessels. Since foreign bodies below 50 nm are deposited in the kidneys instead of in the tumour [2], larger diameters are desirable. However, magnetite particles that exceed the 20 nm limit enter the ferromagnetic state with a noticeable demagnetizing field [3]. This inevitably leads to the formation of clusters and poses a risk to the blood vessels. For this reason, magnetite/silica/nickel multi-shell ellipsoids were produced with the aim of

compensating the stray fields of ferromagnetic NP. This is to be achieved by extinguishing the stray field of the core and the outer shells. Using a wet chemical process, 545 nm long and 165 nm wide $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ NPs with a small 10% standard deviation were prepared. These were coated with a 50 nm thick nickel shell. Comparing the Nickel-sheathed and non-Nickel-sheathed NPs, it was found that the Nickel-sheathed NPs indeed exhibited a reduced remanence, provided three times the heating power $180 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ during induction heating, and provided seven times the temperature increase $\Delta T = 20^\circ\text{C}$.

Abkürzungsverzeichnis

A	Austauschterm
a	Gitterkonstante
A_{Hyst}	Fläche der Hystereseschleife
B	magnetische Flussdichte
C	Wärmekapazität der gesamten Probe
C_{Agarose}	Konzentration an Agarose
$c_{\text{H}_2\text{O}}$	spezifische Wärmekapazität des Wassers
C_{kond}	Kondensatorkapazität
c_{MNP}	spezifische Wärmekapazität der Nanopartikel
C_{NP}	Konzentration an Nanopartikel
d	Partikeldurchmesser
d_i	Durchmesser der Heizspule
E	Energie
E_A	Anisotropieenergie
E_D	Domänenbildungsenergie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Elektronenenergieverlust-Spektroskopie
E_{ex}	Austauschenergie
E_{MS}	magnetostatische Energie
f	Frequenz
FFT	Schnelle Fourier Transformation
f_{Res}	Resonanzfrequenz

H	magnetische Feldstärke
$H(t)$	Amplitude der magnetische Feldstärke
H_C	Koerzitivfeldstärke
I	Intensität
J_{ex}	Austauschkonstante
k_B	Boltzmannkonstante
K_u	Anisotropiekonstante
M	Magnetisierung
$M(t)$	zeitabhängige Magnetisierung
m_{MNP}	Masse der Nanopartikel
m_{tot}	Gesamtmasse
MNP	magnetische Nanopartikel
M_R	Remanenzmagnetisierung
M_S	Sättigungsmagnetisierung
NR	Nanorod
N_x	Entmagnetisierungsfaktor entlang der x-Achse
N_y	Entmagnetisierungsfaktor entlang der y-Achse
N_z	Entmagnetisierungsfaktor entlang der z-Achse
N_{\parallel}	Entmagnetisierungsfaktor entlang der Symmetrieachse
O	Oberfläche
P	freigegebene Leistung
P_{Verlust}	Verlustleistung
r_c	kritischer Radius
r_{SPM}	superparamagnetischer Radius

S	Spin
SLP	spezifische Heizleistung
STEM	Raster-Transmissionselektronenmikroskop
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
V	Volumen magnetischer Nanopartikel
V_H	hydrodynamisches Volumen
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
w	Windungszahl der Heizspule
x	Aspektverhältnis
ZAF	Ordnungszahl-, Absorbtiions-, Fluoreszenzeffekt
γ	Domänenwandenergie
ΔU	freigegebene Energie
η	Mediumviskosität
Θ	Verkipfung der Sättigungsmagnetisierung aus der „leichten Achse“
λ	Wellenlänge
λ_S	Magnetostriktive Ausdehnung
μ_0	magnetische Feldkonstante
τ	effektive Relaxationszeit
τ_0	paramagnetische Relaxationszeit
τ_N	Neel Relaxationszeit
τ_B	Brown Relaxationszeit
χ	magnetische Suszeptibilität
ω	Kreisfrequenz

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	3
2.1	Grundlagen Magnetismus	3
2.2	Domänenzustände und Größeneffekte in Nanopartikeln	4
2.3	Anisotropiebeiträge in magnetischen Nanopartikeln	8
2.3.1	Magnetokristalline Anisotropie	8
2.3.2	Magnetoelastische Anisotropie	10
2.3.3	Oberflächenanisotropie	10
2.3.4	Formanisotropie	10
2.4	Induktive Heizung	12
2.4.1	Wärmeerzeugung durch Hystereseverluste	13
2.4.2	Wärmeerzeugung durch Relaxationsprozesse	13
3	Messmethoden	17
3.1	Transmissionselektronenmikroskop	17
3.1.1	Fourier-Transformationsanalyse	20
3.2	Raster-Transmissionselektronenmikroskop	20
3.3	Energiedispersive Röntgenanalyse	21
3.3.1	Ordnungszahl-, Absorptions- und Fluoreszenzeffekte	22
3.4	Elektronenenergieverlust-Spektroskopie	23
3.4.1	Niederenergetischer Verlustbereich im EELS	23
3.4.2	Hochenergetischer Verlustbereich im EELS	24
3.5	Magnetometer mit vibrierender Probe	27
3.6	Induktive Heizanlage	28
4	Partikel- und Probenherstellung	33
4.1	Partikelherstellung	33
4.2	Dispersion der Nanoellipsoid Proben in Agarose	36
5	Partikelanalyse	40
5.1	Größe und Morphologie analysiert am TEM	40
5.2	Chemische Partikelzusammensetzung	43

5.3	Partikelkristallstruktur	47
5.3.1	Identifikation von Magnetit als Kernmaterial	47
5.3.2	Bestimmung des Oxidationsgrades der Nickelhülle	50
6	Magnetische Charakterisierung	54
6.1	Magnetische Charakterisierung der Formanisotropie	54
6.2	Minor-Hystereseschleifen-Analyse	57
7	Ergebnisse der induktiven Heizmessungen	61
7.1	Linearer und quadratischer Anstieg der Heizleistung	61
7.2	Frequenzabhängigkeit der Heizleistung	63
7.3	Heizleistungssteigerung durch Verringerung der Probenviskosität	65
7.4	Maximal gemessene Heizleistungen und Temperatur	67
7.5	Steigerung der Heizeffizienz durch Kettenbildung	70
8	Fehlerabschätzung	75
8.1	Fehlerbetrachtung $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Agaroseproben	75
8.2	Fehlerbetrachtung $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Agaroseproben	79
9	Zusammenfassung und Ausblick	84
10	Anhang	87
11	Versicherung an Eides Statt	105

1 Einleitung

Krebs ist laut Statistischem Bundesamt [4] neben Herz-Kreislauf-Erkrankungen die zweithäufigste Todesursache in Deutschland und kostete 2021 knapp 230.000 Menschen das Leben. Neuartige Krebsbehandlungsmethoden auszuschöpfen und verbesserte Therapiemethoden zu entwickeln, ist deshalb von größter Bedeutung. Das nekrotische Absterben der Krebszellen [1] wird durch das Überhitzen (Hyperthermie) von magnetischen NP im magnetischen Wechselfeld erzielt. Dabei werden Temperaturen von über 43 °C angestrebt [5, 6]. Zu diesem Zweck werden für gewöhnlich max. 20 nm große Magnetit-Nanopartikel verwendet [3]. Diese wurden bereits vielseitig erforscht und sind aufgrund ihrer Biokompatibilität für den Menschen zugelassen [2, 7]. Unter anderem sind Partikel dieses Durchmessers superparamagnetisch und weisen keine Remanenz in der Hysterese auf [8]. Diese Abwesenheit von Streufeldern verhindert die gegenseitige Anziehung der Partikel untereinander, wodurch die Blutgefäße nicht verstopfen können. Zirkulieren nun die NP durch die Blutbahn des Körpers, werden sie von den Nieren als Fremdkörper registriert und dort angelagert. Der Heizprozess findet dadurch nicht am Tumor statt. Um dem vorzubeugen, müssen NP mit einem Durchmesser größer als 50 nm hergestellt werden [2]. Dies wiederum verändert die magnetischen Eigenschaften der Partikel. Sie gehen in den ferromagnetischen Zustand über, wodurch sie nun eine Remanenz aufweisen. Die Partikel agglomerieren, und es besteht die Gefahr der Verstopfung der Blutgefäße.

Ziel dieser Arbeit ist es, erstmals ferromagnetische Partikel herzustellen, die frei von Streufeldern sind und erhöhte Heizleistungen erbringen. Ferner soll eine kostengünstige und hoch-skalierbare Synthesemethode eingesetzt werden. Zu diesem Zweck wurden in Kooperation mit M.Sc. Ecem Tiryaki und Prof. Dr. Verónica Salgueiriño (Universität Vigo in Spanien) Multischalen Nanoellipsoide produziert. Die Grundidee besteht darin, Partikel aus drei Schichten, nämlich Magnetit/ Siliziumdioxid/ Nickel, aufzubauen. Dabei sollen die Streufelder des Magnetit-Kerns durch die Nickelhülle kompensiert werden. Die Zwischenschicht, die aus Siliziumdioxid besteht, dient dazu, Kern und Hülle räumlich voneinander zu trennen, um die Kompensation zu ermöglichen. Um die Heizeigenschaft dieser NP zu verbessern, wurden die Partikel gezielt in Form von Ellipsoiden hergestellt. Die längliche Form begünstigt die Wärmeabfuhr, die durch die Reibung der NP mit ihrer Umgebung entsteht. Es ist zu betonen, dass die toxische Nickelhülle für medizinische Anwendungen nicht geeignet ist. Dennoch handelt es sich um einen vielversprechenden ersten Versuch, eine Streufeldminimierung durch Multischalen NP zu erzielen. Unabhängig davon könnten die NP mit ihrer Nickelaußenschicht als heterogene Katalysatoren einge-

setzt werden. Nickel besitzt nämlich die Fähigkeit, Kohlenstoffverbindungen aufzuspalten, weshalb es zur Produktion von Wasserstoff aus Ethanol verwendet wird [9]. Heterogene Katalysatoren wie Magnetit/ Siliziumdioxid/ Gold NP werden bereits verwendet [10]. Die induktive Heizung ermöglicht, dass die Wärmeentwicklung intrinsisch durch den NP-Kern erfolgt, statt durch äußere herkömmliche Joule Heizung. Da die Wärmequelle und der Katalysator in unmittelbarer Nähe zueinander stehen, resultieren daraus kürzere Reaktionszeiten sowie erhöhte Ausbeuten [11].

Für diese Arbeit müssen also folgende Punkte analysiert werden. Erstens gilt es, die Qualität der Synthese, insbesondere der Hüllenstruktur, zu bewerten. Aus diesem Grund werden zunächst die Magnetit/ Siliziumdioxid Nanoellipsoide und anschließend die Magnetit/ Siliziumdioxid/ Nickel NP auf ihre morphologischen und kristallinen Eigenschaften untersucht. Ferner werden die magnetischen Eigenschaften identifiziert. Das Ziel ist es, eine Streufeldfreiheit beim Vergleich der nickelfreien NP mit den nickelbeschichteten NP festzustellen. Um die Heizleistung im alternierenden Magnetfeld zu messen, sind vorher geeignete Proben herzustellen. Dazu werden die NP in einem Agarosegel dispergiert. Die Änderung der Gelkonsistenz ermöglicht die Nachahmung von menschlichem Gewebe. Die Proben werden, ohne das Sicherheits-Limit von $H \cdot f \leq 5 \cdot 10^9 \frac{\text{A}}{\text{ms}}$ [12] zu überschreiten, in der induktiven Heizanlage einem Magnetfeld der Frequenzen $f=103 \text{ kHz}$, 164 kHz und 247 kHz und Feldamplituden von bis zu $B=55 \text{ mT}$ ausgesetzt.

Der Aufbau der Masterarbeit ist folgender:

- Kapitel 2 befasst sich mit den theoretischen Grundlagen dieser Masterarbeit. Hier soll ein wesentliches Verständnis für den Magnetismus erlangt und die Prinzipien zur Erzeugung eines Heizeffektes im magnetischen Wechselfeld erklärt werden.
- In Kapitel 3 werden die Messmethoden zur morphologischen, kristallinen und magnetischen Charakterisierung vorgestellt. Zudem wird die Funktionsweise der induktiven Heizanlage erläutert.
- Kapitel 4 thematisiert den Syntheseprozess der Multischalen NP und die Herstellung der NP-Agarose-Proben für die induktive Heizmessung.
- Kapitel 5, 6 und 7 beschäftigen sich mit der umfassenden Charakterisierung der Nanoellipsoide und ihrer Heizeigenschaften.
- Die Fehlerquellen und ihr Einfluss auf die Messergebnisse werden in Kapitel 8 abgeschätzt und diskutiert.
- Kapitel 9 schließt die Arbeit mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick ab.

2 Theoretischer Hintergrund

Um ein genaues Verständnis für das Generieren eines Heizeffektes in einem magnetischen Wechselfeld entwickeln zu können, ist es notwendig, die Grundlagen des Magnetismus für Nanopartikel zu erarbeiten.

Dazu wird als Erstes der Ursprung des Ferromagnetismus, basierend auf der Austauschwechselwirkung, erklärt. Eine Verbesserung der magnetischen Eigenschaften eines Partikels geht unmittelbar mit einer Steigerung der Heizeffizienz einher [13]. Daher soll der Einfluss der **NP-Größe** auf die Domänenzustände und die Koerzitivfeldstärke diskutiert werden. Ebenso ist der Effekt der **NP-Form**, der **NP-Kristallstruktur** und der **NP-Oberfläche** auf das richtungsabhängige magnetische Verhalten der NP zu erläutern.

Anschließend gilt es, die zwei entscheidenden Heizprozesse, d.h. die Relaxationsprozesse (Brown und Neel Relaxation) und die Hystereseverluste, im externen magnetischen Wechselfeld vorzustellen. Dabei wird das Augenmerk auf den SLP-Wert $[\frac{W}{g}]$ (aus dem Englischen „Specific Loss Power“, kurz: SLP) gelegt, welches ein Maß für die erzeugte Heizleistung in den Nanopartikeln darstellt. Die Beziehung des SLP-Wertes zur angelegten magnetischen Flussdichte und der Frequenz wird mathematisch herausgearbeitet.

2.1 Grundlagen Magnetismus

Magnetismus beschreibt ein Phänomen, bei dem die Wechselwirkung eines äußeren Magnetfeldes mit den magnetischen Momenten eines Werkstoffs eine abstoßende oder anziehende Wirkung hervorruft. In Ferromagneten sind die magnetischen Momente über die Austauschwechselwirkung als kollektiv, parallel zueinander orientiert [14]. Dadurch generieren sie selbst eine spontane Magnetisierung [15]. Die Ausrichtung der magnetischen Momente im ferromagnetischen Material entsteht durch die Interaktion zwischen benachbarten Atomen und beruht auf der Austauschwechselwirkung. Quantenmechanisch wird die Austauschwechselwirkung über die Wellenfunktionen zweier Elektronen beschrieben. Dabei sind lediglich zwei Spin-Konfigurationen möglich, die sogenannte parallele bzw. antiparallele Spinausrichtung. Nähern sich die Atome einander an, so überlagern sich die Wellenfunktionen der Elektronen. Dabei verbietet das Pauli-Prinzip, dass beide Elektronen den gleichen Quantenzustand am selben Ort annehmen. Damit kommt es zur Abstoßung der Elektronen bei einer parallelen Ausrichtung [16], und die Systemenergie ist kleiner. Die parallele Ausrichtung von Spins ist somit energetisch begünstigt. Rückschließend bedeutet dies, dass sich die Energie einer parallelen bzw. antiparallelen Spin-Konfiguration

unterscheidet. Die Austauschenergie (Gl. 2.1) gibt diesen Unterschied zwischen den Spins, S_1 und S_2 , an [17, 18]:

$$E_{\text{ex}} = -2 J_{\text{ex}} \vec{S}_1 \vec{S}_2 \quad (2.1)$$

J_{ex} ist die Austauschkonstante. Sie ist abhängig von den Wellenfunktionen und kann sowohl positive sowie negative Werte annehmen. Je nachdem, welche Konfiguration energetisch bevorzugt ist, gilt für Ferromagneten: $J_{\text{ex}} > 0$ (parallel) und Antiferromagneten: $J_{\text{ex}} < 0$ (antiparallel). Überträgt man den Gedanken des Zwei-Elektronensystems auf einen gesamten Kristall, werden die Spins über alle Atome i bis j aufaddiert, und es ergibt sich die Heisenberg Hamiltonian Austauschenergie [17]:

$$H_{\text{ex}} = - \sum_i \sum_{j \neq i} J_{\text{ex},ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (2.2)$$

2.2 Domänenzustände und Größeneffekte in Nanopartikeln

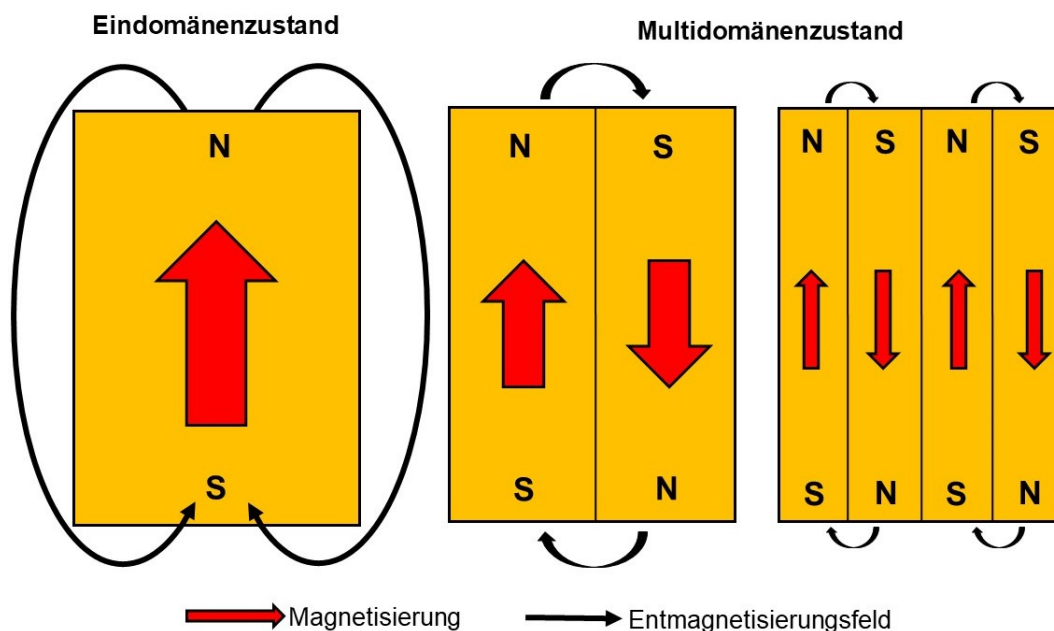


Abbildung 2.1: Änderung des Entmagnetisierungsfeldes durch Domänenbildung eines Ferromagneten. Abgewandelt entnommen aus [19].

In ferromagnetischen Materialien ergibt sich die Magnetisierung durch die parallele Ausrichtung der magnetischen Momente, verursacht durch die Austauschwechselwirkung. Im Volumenmaterial ist es jedoch grundsätzlich energetisch ungünstig, die Magnetisierung in Form eines Eindomänenzustandes (siehe Abbildung 2.1) aufrechtzuerhalten, weil dadurch die magnetostatische Energie E_{MS} ihr Maximum erreicht [18]. Um E_{MS} und das Entmagnetisierungsfeld, gekennzeichnet durch die schwarzen Pfeile von Nord nach Süd, zu minimieren, bricht das Material zu einzelnen **Domänen** auf (Multidomänenzustand). Die magnetischen Momente innerhalb einer Domäne sind dann parallel ausgerichtet, während die Gesamtmagnetisierung einzelner Domänen in entgegengesetzte Richtungen zeigt.

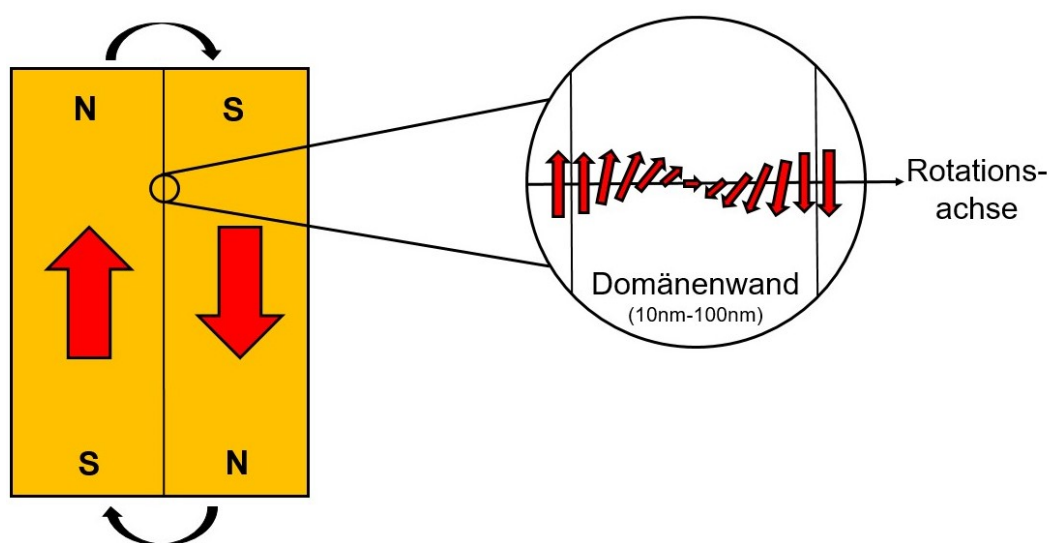


Abbildung 2.2: Änderung der Magnetisierungsrichtung innerhalb der Domänenwand.

Die Entstehung von Domänen und ihrer Domänenwände erfordert jedoch ebenfalls Energie, die sogenannte Domänenbildungsenergie E_D . Da die Austauschwechselwirkung einer direkten Verkipfung der Magnetisierung benachbarter Domänen entgegenwirkt, erfolgt die Magnetisierungsänderung spiralförmig (siehe Abbildung 2.2) über einen Bereich von 10 nm bis 100 nm [20]. Zudem weisen kristalline, magnetische Materialien eine kristallographische Vorzugsrichtung für die Magnetisierung auf, auch „leichte Achse“ genannt. Beide Effekte zusammen verhindern die abrupte antiparallele Anordnung der Domänen [21]. Es ist festzuhalten, dass zur Minimierung der magnetostatischen Energie nicht beliebig viele Domänen erzeugt werden können [16]. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den konkurrierenden Energien E_{MS} (Gleichung 2.3) und E_D (Gleichung 2.4) ein.

$$E_{MS} \propto M_S^2 d^3 \quad (2.3)$$

$$E_D \propto \gamma d^2 \quad (2.4)$$

Hierbei steht M_S für die Sättigungsmagnetisierung und d für den Durchmesser des Partikels. γ beschreibt die Domänenwandenergie pro Flächeneinheit, welche sich unter anderem aus der Anisotropieenergie zusammensetzt [22].

Inwiefern sich ein Multi- bzw. Eindomänenzustand einstellt, ist abhängig von der **Größe** des Partikels. Wird ein kritischer Radius r_c (Gleichung 2.5) unterschritten, so setzt sich in diesem vereinfachten Modell der quadratische Term der Domänenbildungsenergie durch. Damit ist die Entstehung von Domänenwänden mit höheren Energien verbunden und das Partikel behält seinen Eindomänenzustand bei (siehe Abbildung 2.3) [16].

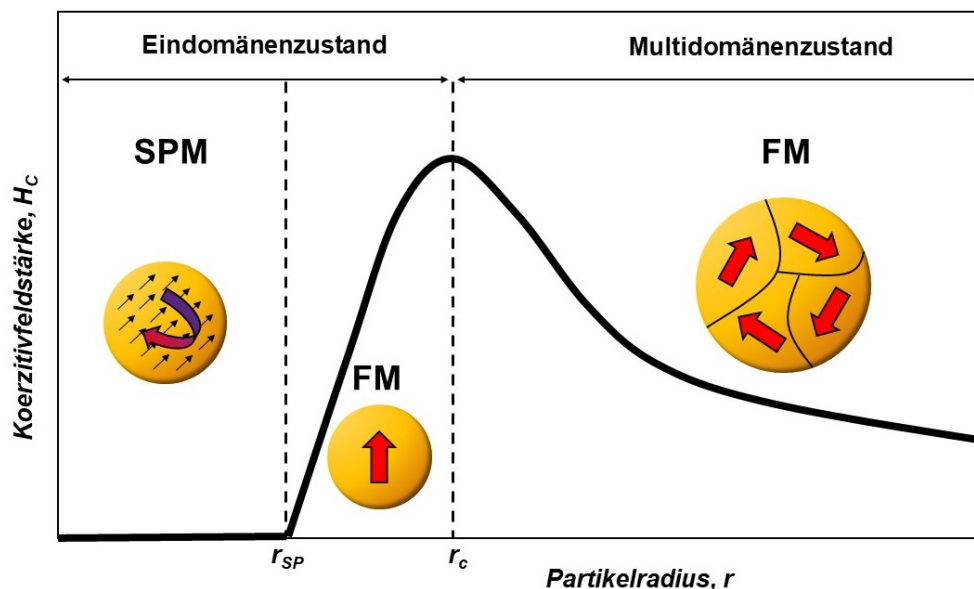


Abbildung 2.3: Größenabhängige Koerzitivfeldstärke für Partikel im Ein- und Multidomänenzustand. Abbildung abgewandelt entnommen aus [23].

$$\text{Für sphärische Partikel : } r_c \approx 9 \frac{\sqrt{A K_u}}{\mu_0 M_S^2} \quad (2.5)$$

A ist als Austauschterm (im Englischen: „Exchange stiffness“) bekannt und ist ein Faktor, abhängig von der in Kapitel 2.1 eingeführten Austauschkonstante J_{ex} [24]. K_u steht für die Anisotropiekonstante. Für Magnetit (Fe_3O_4) liegen die Werte bei $A = 10^{-11} \frac{J}{m}$ und $K_u = 10^5 \frac{J}{m^3}$ ($T=300$ K) [20].

Aus der Abbildung wird ebenfalls deutlich, dass an dem kritischen Übergang zum Multi-

domänenzustand die höchste Koerzitivfeldstärke H_C eines Materials festzustellen ist. Dies kann folgendermaßen erklärt werden:

H_C ist die Feldstärke, die von außen angelegt werden muss, damit die Magnetisierung eines Werkstoffes ihr Vorzeichen ändert. Im Multidomänenzustand erfolgt dies erst über die Domänenwandverschiebung und anschließend für höhere Felder über die Verkipfung der magnetischen Momente. Eindomänen-Materialien besitzen keine Domänenwände. Dementsprechend erfolgt die Ummagnetisierung direkt über den Verkipfungsmechanismus. Grundsätzlich wird mehr Energie für die Rotation der magnetischen Momente aufgewandt, als für die Domänenwandverschiebung. Das liegt daran, dass die magnetischen Momente aus ihrer energetisch bevorzugten Orientierung, der „leichten Achse“, gelöst werden müssen. In der größenabhängigen H_C -Kurve zeigt sich dies in Form eines Peaks (siehe Abbildung 2.3). Mit zunehmender Partikelgröße und jeder zusätzlich entstehenden Domäne muss eine geringere Feldstärke zur Ummagnetisierung angelegt werden [20].

Der Eindomänenzustand kann wiederum in zwei Bereiche $r_{SP} < r < r_c$ und $r < r_{SP}$ gegliedert werden. Verringert man die Partikelgröße von Magnetit auf einen Radius von unter r_{SP} , gelangt man in den sogenannten superparamagnetischen Zustand (kurz: SPM).

$$r_{SP} \approx \left(\frac{6 k_B T}{K_u} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.6)$$

Hierbei ist k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur, während es sich bei K_u um die bereits erwähnte Anisotropiekonstante handelt. Superparamagnetische Magnetit NP besitzen einen Radius von $r_{SP} \approx 6,3$ nm bei Raumtemperatur und einer Messzeit von 100s [2]. Bei SPM sind alle magnetischen Momente über die Austauschwechselwirkung miteinander gekoppelt. Ohne Domänen ergibt sich effektiv ein gesamt magnetisches Moment μ_{SPM} (Gleichung 2.7) aus dem magnetischen Moment eines Atoms, multipliziert mit der Anzahl aller Atome N_{atom} [18, 25].

$$\mu_{SPM} = \mu_{atom} \cdot N_{atom} \quad (2.7)$$

Im Vergleich zu Eindomänenpartikeln zeichnen sich superparamagnetische NP durch eine Null-Remanenz und -Koerzitivität aus, d.h. die $M(H)$ -Kurve schneidet den Nulldurchgang und stellt keine klassischen Hystereseschleife dar [16]. Die Anisotropieenergie der SPM NP ist bei Raumtemperatur derartig klein, dass keine Vorzugsrichtung der Magnetisierung vorherrscht. Bei Abwesenheit eines Feldes fluktuieren die magnetischen Momente deshalb kollektiv in willkürliche Richtungen (angedeutet in Abbildung 2.3). Die Gesamt-

magnetisierung und die Koerzitivfeldstärke erscheint Null. Sobald ein äußeres Feld anliegt, orientieren sich die magnetischen Momente entlang der vorgegebenen Richtung [23]. Die magnetischen Momente für Partikel der Größe $r_{\text{SP}} < r < r_c$ sind blockiert vorzufinden [23]. Selbst wenn kein äußeres Feld angelegt ist, ist die Magnetisierung des Werkstoffs mit einer Anisotropieenergie von E_A an die leichte Achse gekoppelt. Weil die thermische Energie $k_B T$ die Anisotropieenergie nicht übersteigt ($T=300$ K), ist eine willkürliche Fluktuation hier nicht möglich. Zur Änderung des Vorzeichens der Magnetisierung muss H_C angelegt werden [23].

2.3 Anisotropiebeiträge in magnetischen Nanopartikeln

Im vorherigen Kapitel wurde bereits erwähnt, dass sich die Magnetisierung innerhalb eines Partikels, entlang energetisch begünstigter kristallographischer Achsen, ausrichtet. Dieses Verhalten wird durch die magnetische Anisotropie beschrieben [20]. Die Anisotropieenergie E_A stellt hierbei eine Energiebarriere dar, die zur Rotation der Magnetisierung aus ihrer Vorzugsrichtung überwunden werden muss [24]. Da die magnetische Anisotropie eine richtungsabhängige Eigenschaft ist, beeinflusst sie die Koerzitivfeldstärke stark. Eine Manipulation von E_A ist über die intrinsischen Materialeigenschaften, wie die Kristallstruktur, oder extrinsische Parameter, wie die Partikelform und -oberfläche, möglich [26]. Dadurch setzt sich die totale magnetische Anisotropie additiv aus den Energiedichten mit einem magnetokristallinen, magnetoelastischen, Oberflächen-, Form- und einem Austausch-Beitrag zusammen [18]:

$$E_A^{\text{tot}} = E_A^{\text{krist.}} + E_A^{\text{elast.}} + E_A^{\text{Oberfl.}} + E_A^{\text{Form}} + E_A^{\text{Ex.}} \quad (2.8)$$

2.3.1 Magnetokristalline Anisotropie

Die magnetokristalline Anisotropie hat ihren Ursprung in der Spin-Bahn Wechselwirkung. Das magnetische Moment setzt sich aus dem Spin und dem Bahndrehimpuls zusammen. Der Bahndrehimpuls wird zum einen von den elektrostatischen Feldern des periodischen Kristallgitters beeinflusst, und zum anderen durch die überlappenden Wellenfunktionen benachbarter Atome stark eingeschränkt [27]. Es resultieren bevorzugte Kristallorientierungen („leichte Achse“), in welche sich die Magnetisierung ausrichtet. Die magnetokris-

talline Energie erreicht bei einem Partikel mit uniaxialer Anisotropie ihr Minimum, wenn die leichte Achse (hellblau) und die Magnetisierung (rot) des Partikels parallel ausgerichtet sind (siehe Abbildung 2.4). Der Maximalwert wird bei einem Winkel von $\Theta = 90^\circ$ erreicht („schwere Achse“) [23]. Je größer der Wert von E_A , desto höher muss die von außen angelegte Feldstärke (schwarz) sein, um die schwere Achse zu überwinden. Es wird deutlich, dass die Energiedichte (Gleichung 2.9), abhängig vom Winkel Θ zwischen der Magnetisierung und der leichten Achse, oszilliert. Die uniaxiale Anisotropieenergiedichte erster Ordnung mit der Anisotropiekonstante K_u lautet:

$$E_A^{\text{krist.}} = K_u \sin^2(\Theta) \quad (2.9)$$

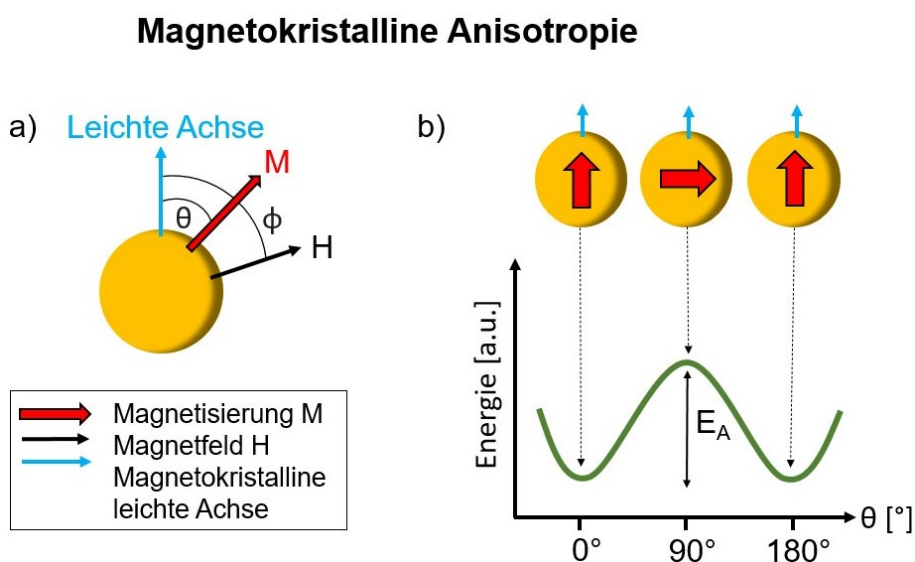


Abbildung 2.4: a) Abbildung eines Partikels, wobei Θ den Winkel zwischen der leichten Achse und der Magnetisierung demonstriert und Φ den Winkel zwischen leichter Achse und angelegtem Magnetfeld zeigt.

b) Winkelabhängiger Verlauf der Anisotropieenergie veranschaulicht an sphärischen Nanopartikeln. Bild abgewandelt entnommen aus [23].

Ferromagneten sind für gewöhnlich mit kubischer und hexagonaler Struktur vorzufinden [26]. Kubische Kristallgitter weisen mehrere leichte Achsen mit geringer magnetokristalliner Anisotropie auf. FCC-Cobalt richtet demnach seine Magnetisierung entlang der drei $\langle 111 \rangle$ Richtungen aus. Im Vergleich dazu zeigen Materialien mit einer hexagonalen Kristallstruktur, wie HCP-Cobalt, eine hohe Anisotropie, da lediglich eine leichte Achse (uniaxial) $\langle 0001 \rangle$ vorherrscht. Daraus resultiert, dass die magnetokristalline Anisotropie für HCP-Cobalt mit einem Wert von $530 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3}$ fast doppelt so groß ist, wie für FCC-Cobalt mit $270 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3}$ [26].

2.3.2 Magnetoelastische Anisotropie

Die magnetoelastische Anisotropie ist stark mit der magnetokristallinen Anisotropie verknüpft, dadurch, dass beide Beiträge die Spin-Bahn Kopplung als Ursprung aufweisen. Aus der magnetokristallinen Anisotropie ist bereits bekannt, dass die Kopplung des magnetischen Moments an das Gitter energetisch bevorzugte kristallographische Achsen hervorruft. Wenn der Kristall einer mechanischen Spannung unterliegt, führt dies zu Verzerrung des Kristallgitters [28]. Das wiederum beeinflusst die Richtung der leichten und schweren Achsen. Die magnetoelastische Energiedichte (Gl. 2.10) eines uniaxial verspannten Partikels hat folgenden Beitrag [18, 27]:

$$E_A^{\text{elast.}} = -\frac{3}{2} \lambda_S \sigma \sin^2(\Theta) = K_{\text{elast.}} \sin^2(\Theta) \quad (2.10)$$

λ_S ist die magnetostriktive Ausdehnung bei Sättigung. Sie gibt die durch ein äußeres magnetisches Feld verursachte Längenänderung $\frac{\partial l}{l}$ eines Materials an. σ beschreibt die Dehnung pro Fläche. Der Winkel Θ liegt zwischen der Magnetisierung und der Richtung der angewandten Spannung.

2.3.3 Oberflächenanisotropie

Mit sinkender Partikelgröße spielen Oberflächeneffekte aufgrund des hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses $\frac{O}{V}$ eine immer wichtigere Rolle. Dadurch, dass die Symmetrie der Kristallstruktur an der Oberfläche aufgebrochen wird, nehmen die Oberflächenspins eine von der Kristallstruktur unterschiedliche Orientierung an [16], mit dem Ziel, die Oberflächenenergie zu minimieren [23]. In Ferromagneten kommt es zum „Pinning“ der Spins an der Oberfläche. Damit können die magnetischen Momente dem äußeren magnetischen Feld nicht folgen. Die erhöhte Anisotropie führt damit zu einer größeren Koerzitivfeldstärke. Effektiv hängt die Anisotropiekonstante von der Volumenanisotropiekonstante K_V und der Oberflächenanisotropiekonstante $K_{\text{Oberfl.}}$, gewichtet mit Hilfe des $\frac{O}{V}$ -Verhältnisses, ab [18, 29].

$$K_{\text{eff}} = K_V + \frac{O}{V} K_{\text{Oberfl.}} \quad (2.11)$$

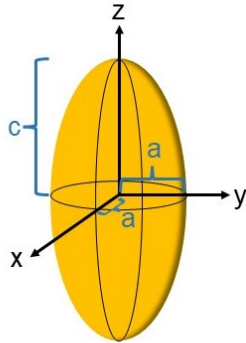
2.3.4 Formanisotropie

Die Formanisotropie ist abhängig vom Entmagnetisierungsfeld, welches durch die magnetischen Dipole an der Oberfläche hervorgerufen wird [18, 29]. In länglichen **Ellipsoiden**

ist das Entmagnetisierungsfeld entlang der Symmetrieachse kleiner, da die induzierten Pole Nord und Süd einen größeren Abstand zueinander aufweisen [16]. Damit ist es energetisch günstiger, das Partikel entlang dieser Symmetrieachse zu magnetisieren. In homogen magnetisierten, sphärischen Partikeln spielt die Formanisotropie keine Rolle [29]. Die Kugel weist in jede Richtung (x,y,z) das gleiche Entmagnetisierungsfeld auf [23]. Formtechnisch betrachtet, zeigt die Kugel keine Vorzugsrichtung für die Magnetisierung auf. Die Formanisotropie-Energiedichte E_A^{Form} (Gleichung 2.12) ergibt sich also daraus, inwiefern sich die Magnetisierung entlang der Raumachsen x,y,z in einem Partikel ausrichtet [23]:

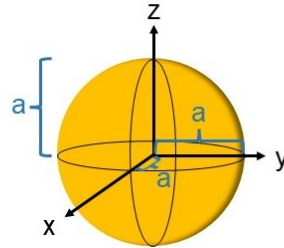
$$E_A^{\text{Form}} = \frac{1}{2} \mu_0 \left(N_x \cdot M_x^2 + N_y \cdot M_y^2 + N_z \cdot M_z^2 \right) \quad (2.12)$$

a) Länglicher Rotationsellipsoid



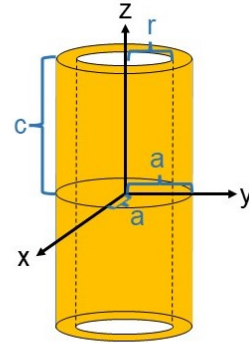
$$N_x = N_y = N_a \\ N_z < N_a$$

b) Kugel



$$N_x = N_y = N_z$$

c) Hohlzylinder



$$N_x = N_y = N_a \\ N_z < N_a$$

Abbildung 2.5: Entmagnetisierungsfaktoren von a) einem länglichen Rotationsellipsoid mit Achsenlängen von $l_{x,y} = a$ bzw. $l_z = c$, b) einer Kugel mit $l_{x,y,z} = a$ und c) einem Hohlzylinder mit $l_{x,y} = a$ bzw. $l_z = c$.

Hierbei sind N_x , N_y , N_z einheitslose Entmagnetisierungsfaktoren entlang der x,y,z-Achsen, wobei $N_x + N_y + N_z = 1$ gilt. Greift man das Beispiel der Kugel wieder auf, ergibt sich Folgendes: $N_x = N_y = N_z = \frac{1}{3}$. Bei einem länglichen Rotationsellipsoid lassen sich die Entmagnetisierungsfaktoren (Gl. 2.13, Gl. 2.14) durch das Aspektverhältnis $x = \frac{c}{a}$ des Partikels berechnen. Die Längen a und c sind in der Abbildung 2.5 gekennzeichnet [26].

$$N_z = \frac{1}{(x^2 - 1)} \left[\frac{x}{\sqrt{x^2 - 1}} \ln(x + \sqrt{x^2 - 1}) - 1 \right] \quad (2.13)$$

$$N_x = N_y = \frac{1 - N_z}{2} \quad (2.14)$$

Mit ansteigendem Aspektverhältnis x sinkt der Entmagnetisierungsfaktor entlang der z -Achse, während $N_x = N_y$ zunehmen. Die Ausrichtung der magnetischen Momente entlang der Symmetrieachse ist damit der energetisch günstigste Zustand [26]. Wie im vorherigen Kapitel besprochen, oszilliert die Energiedichte E_A^{Form} mit dem Winkel Θ zwischen der Magnetisierung und der leichten Achse, welche durch die Form vorgegeben wird (leichte Achse \parallel z -Achse):

$$E_A^{\text{Form}} = \frac{M_S^2}{2} \mu_0 \left(N_x - N_z \right) \sin^2(\Theta) \quad (2.15)$$

Je größer die Abweichung von einem Rotationsellipsoiden, umso schwieriger wird die Beschreibung der Entmagnetisierungsfaktoren. Aus der Literatur sind Beschreibungen für Hohlkörper nicht weit verbreitet. Die Publikation von J.H. Parq. [30] bietet eine numerische Lösung eines diamagnetischen bzw. paramagnetischen **Hohlzylinders** an, indem das Verhältnis $\alpha = \frac{r}{a}$ vom inneren Radius r zum Äußeren a , sowie die Suszeptibilität χ berücksichtigt wird.

Der Hohlzylinder weist in x,y -Richtung dieselben Entmagnetisierungsfaktoren $N_x = N_y = N_a$ auf, während sich N in z -Richtung unterscheidet (siehe Abbildung 2.5). Es gelten folgende Beziehungen mit der Annahme eines unendliche langen Hohlzylinders [30]:

$$2N_a + N_z = 1 \quad (2.16)$$

$$2N_a + N_z = 1 - \alpha^2 \frac{\chi}{\chi + 2} \quad (2.17)$$

2.4 Induktive Heizung

Magnetische Materialien können auf unterschiedlichen Mechanismen basierend Wärme produzieren. Generell differenziert man zwischen Relaxationsprozessen und Hystereseverlusten. Beide Heizmechanismen unterliegen einer Änderung des äußeren magnetischen Feldes. Sie unterscheiden sich jedoch durch die jeweilige Größe des Partikels und den damit einhergehenden Domänenzustand [6]. Wie in Abbildung 2.6 aufgeführt wird, treten Brown und Neel Relaxationsprozesse verstärkt bei Partikeln im superparamagnetischen Zustand auf, während es sich bei Hystereseverlusten um ferromagnetische Materialien handelt [31].

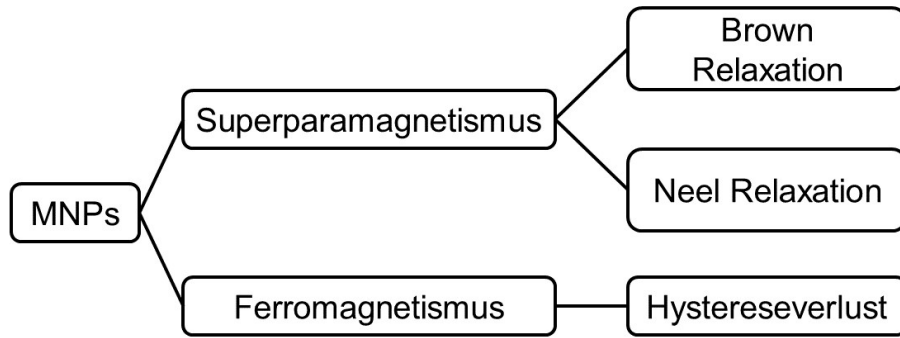


Abbildung 2.6: Magnetische Kategorisierung von Nanopartikeln und die resultierenden Heizmechanismen. Bild abgewandelt entnommen aus [6].

2.4.1 Wärmeezeugung durch Hystereseverluste

Die Wärmeentstehung durch Hystereseverluste kann anhand der Hystereseschleife verdeutlicht werden. Diese gibt nämlich die Beziehung der magnetischen Flussdichte B der Probe und der magnetischen Feldstärke H eines externen Feldes, im Rahmen eines Zyklus, wieder. Beim Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes ordnen sich die magnetischen Momente entsprechend der Feldrichtung an. Um die Magnetisierungsrichtung umzukehren, wird zumindest das Zweifache der Koerzitivfeldstärke H_C benötigt. Die Energie, die zur Umorientierung der magnetischen Momente benötigt wird, ist dann direkt proportional zur Fläche der Hystereseschleife A_{Hyst} [$\frac{\text{J}}{\text{m}^3}$].

$$A_{\text{Hyst}} = \int_{-H_{\text{max}}}^{+H_{\text{max}}} \mu_0 M(H) dH \quad (2.18)$$

Bei einem alternierenden Magnetfeld der Frequenz f ergibt sich die Verlustleistung P_{Verlust} [$\frac{\text{W}}{\text{kg}}$] als Vielfaches der Verlustleistung eines Zyklus $\frac{A_{\text{Hyst}}}{\rho}$ [$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$] und ist damit proportional zur Gesamtzahl an Zyklen f , die durchlaufen werden [31].

$$P_{\text{Verlust}} = \frac{A_{\text{Hyst}}}{\rho} \cdot f \quad (2.19)$$

In der Literatur wird diese Verlustleistung als „Specific Loss Power“ (kurz: SLP) bezeichnet.

2.4.2 Wärmeezeugung durch Relaxationsprozesse

In superparamagnetischen Materialien resultiert der Heizeffekt durch die zeitlich verzögerte Reaktion der magnetischen Momente auf das äußere alternierende Magnetfeld [31, 32]. Damit ergibt sich die Verlustleistung aus dem Imaginärteil der Suszeptibilität. Um ein

präziseres Verständnis der Verlustleistung in Bezug auf das angelegte Feld und die Frequenz zu erlangen, bietet sich folgende Herleitung an [31, 33]:

$$P = \Delta U \cdot f \quad (2.20)$$

Die freigegebene Verlustenergie ΔU eines Zykluses ergibt sich, wie bereits unter Kapitel 2.4.1 vorgestellt, durch die Hystereseffläche:

$$\Delta U = -\mu_0 \oint M dH \quad (2.21)$$

Die Reaktion der Magnetisierung $M(t)$ auf eine oszillierende Feldstärke $H(t)$ der Kreisfrequenz ω tritt verzögert bzw. phasenverschoben auf, wodurch sich die Gleichung 2.23 in Real- und Imaginärteil unterteilt. Hierbei ist die komplexe Komponente der magnetischen Suszeptibilität χ'' für die Generation eines Heizeffektes relevant.

$$H(t) = H_0 \cos(\omega t) = \text{Re}[H_0 e^{i\omega t}] \quad (2.22)$$

$$M(t) = H_0 \left(\overbrace{\chi' \cos \omega t}^{\text{in-phase}} + \overbrace{\chi'' \sin \omega t}^{\text{out-of-phase}} \right) \quad (2.23)$$

Setze man nun die Gleichung 2.23 in Gl. 2.21 ein, so ergibt sich folgende Beziehung:

$$\Delta U = 2\mu_0 H_0^2 \chi'' \int_0^{2\pi/\omega} \sin^2 \omega t dt \quad (2.24)$$

Die Verlustleistung P ist final durch den unteren Ausdruck gegeben:

$$P = \mu_0 \pi H_0^2 f \chi'' \quad (2.25)$$

Um den SLP Wert zu bestimmen, muss nun die Verlustleistung durch die Masse der magnetischen Nanopartikel geteilt werden.

$$\text{SLP} = \frac{P}{m_{\text{MNP}}} = \frac{\mu_0 \pi H_0^2 f \chi''}{m_{\text{MNP}}} \quad (2.26)$$

Wichtig ist nun zu erwähnen, dass die komplexe Suszeptibilität (Gl. 2.27) abhängig von der Relaxationszeit τ ist, die sich rechnerisch wiederum aus der Neel und Brown Relaxation

zusammensetzt (Gl. 2.28).

$$\chi'' \propto \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.27)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} \quad (2.28)$$

Wirkt ein äußeres magnetisches Feld auf die magnetischen Momente ein, so orientieren sich diese in Feldrichtung. Bei der Neel Relaxation bleibt die Partikelposition unverändert, die magnetischen Momente hingegen kippen in Feldrichtung. Bei der Brown Relaxation ist das magnetische Moment fest an das Partikel geknüpft. Dadurch ist nun das gesamte Partikel gezwungen zu rotieren, um die Partikelmagnetisierung und das äußere Feld parallel auszurichten (Abb. 2.7).

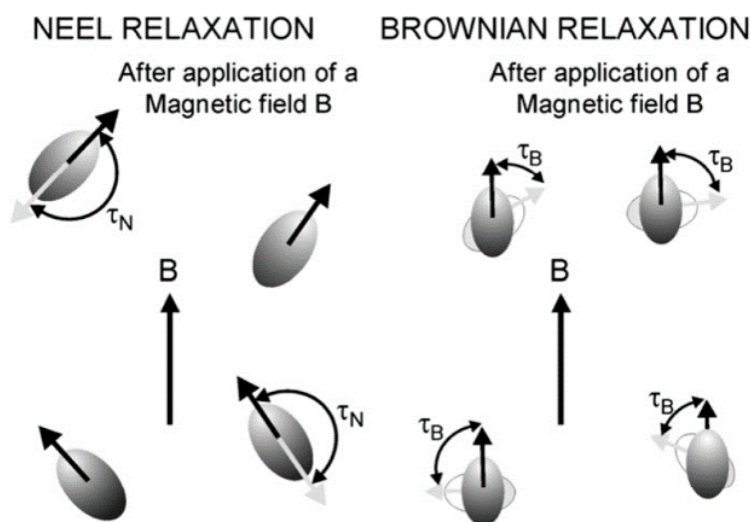


Abbildung 2.7: Bildliche Darstellung der Neel und Brown Relaxation [34]

Sowohl das alleinige Verkippen des magnetischen Moments, als auch die Rotation des Partikels beanspruchen eine gewisse Zeit τ_N (Gl. 2.29) bzw. τ_B (Gl. 2.29). Die Neel Relaxationszeit wird mithilfe des Boltzmannfaktors wie folgt beschrieben:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(-\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (2.29)$$

KV ist der Term, welcher aus der Anisotropieenergie aus Kapitel 2.3 hervorgeht. k_B steht für die Boltzmannkonstante und T entspricht der Temperatur. τ_0 hingegen wird im

Englischen als „attempt time“ bezeichnet und beschreibt die Zeitspanne zwischen zwei erfolgreichen thermischen Anregungen [35]. Dieser Faktor ist daher stark proben- und temperaturabhängig und kann Werte im Bereich von 10^{-8} s bis 10^{-11} s annehmen [35].

Im Gegensatz zur Neel Relaxation trägt bei der Brown Relaxation die Reibung zwischen dem Partikel und der Umgebung ebenfalls zur Wärmeerzeugung bei. Dadurch ist für diesen Prozess die Medienviskosität η und die Partikelgröße, das sogenannte hydrodynamische Volumen V_H , mitzubersichtigen [32, 34].

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (2.30)$$

3 Messmethoden

In diesem Kapitel werden zunächst alle Messgeräte zur morphologischen, strukturellen und kompositionellen Charakterisierung der Nanoellipsoide vorgestellt. Aus diesem Grund wird kurz auf die Messaufbauten, die Messprinzipien sowie die Funktionsweisen der unterschiedlichen Software eingegangen und die Messparameter erläutert.

Für die vollständige morphologische Analyse der Nanopartikel wird das Transmissionselektronenmikroskop (kurz: TEM) im bildgebenden Modus verwendet. Zur Bestimmung der Kristallstruktur wird die Fast-Fourier-Transformation (kurz: FFT) und das Beugungsbild aus den TEM-Aufnahmen gewonnen und analysiert.

Die kompositionelle Untersuchung erfolgt mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (kurz: EDX) und der Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (kurz: EELS), die zusätzlich die Analyse der elektronischen Bindungsstruktur ermöglicht.

Die magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel werden mittels „Vibrating Sample Magnetometer“ (kurz: VSM) bestimmt.

Zur Messung der Heizleistungseigenschaften der Partikel im magnetischen Wechselfeld kommt das sogenannte magneThermTM zum Einsatz.

3.1 Transmissionselektronenmikroskop

Die morphologische und strukturelle Charakterisierung der Nanopartikel erfolgte durch den Einsatz des Transmissionselektronenmikroskops (kurz: TEM) des Gerätetyps JEOL-2200FS [36]. Im Gegensatz zur herkömmlichen Lichtmikroskopie weisen Elektronenmikroskope ein deutlich verbessertes Auflösungsvermögen auf. Während sichtbares Licht mit einer Wellenlänge zwischen $\lambda=400$ nm - 800 nm eine Auflösung von ca. $0,7 \cdot \lambda$ besitzt [37], erreicht das TEM Punktauflösungen um die 0,2 nm [36]. Grund dafür, ist der Einsatz von hochenergetischen Elektronen ($E=200$ keV), die eine De-Broglie Wellenlänge von $\lambda_{DB} \approx 2,74$ pm (relativistisch korrigiert: $\lambda \approx 2,51$ pm [37]) aufweisen. Damit unterscheidet sich die Wellenlänge von sichtbarem Licht und Elektronen um 5 Größenordnungen.

Die Mikroskopie läuft folgendermaßen ab:

- 1) Zur Gewinnung von Elektronen wird zunächst ein Schottky-Feldemitter verwendet. Hierfür wird ein Wolfram(100)-Einkristall mit Zirkonoxid-Beschichtung auf eine Temperatur von 1800 K erhitzt, während gleichzeitig ein elektrisches Feld angelegt

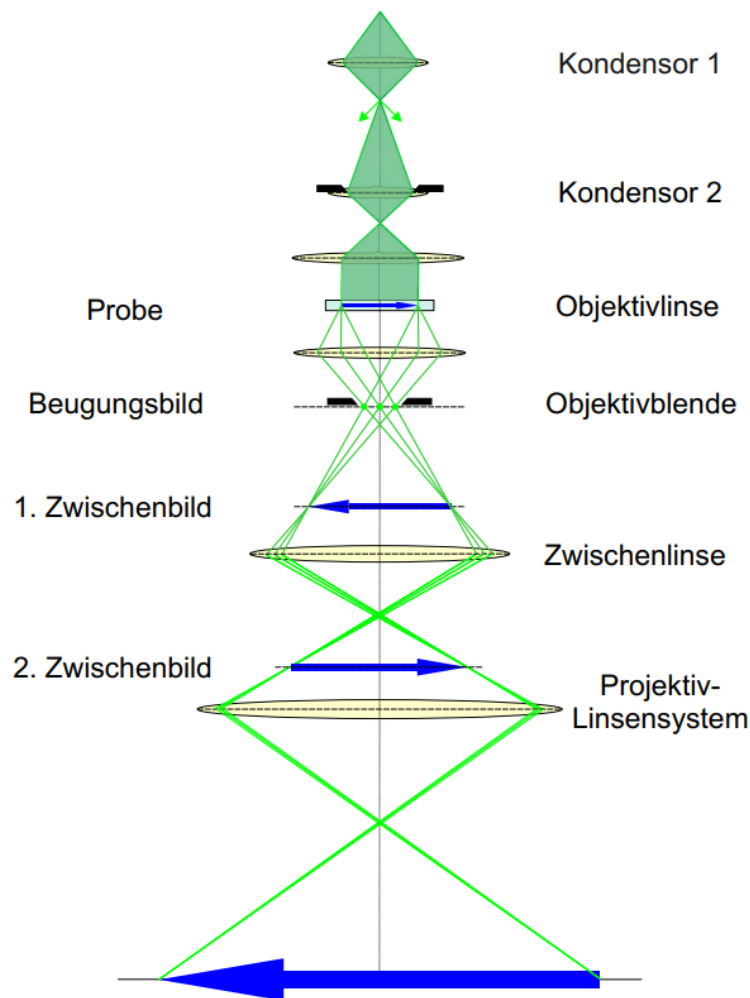


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Transmissionselektronenmikroskops, bestehend aus den Linsensystemen und dem Strahlengang im abbildenden Modus. Bild entnommen aus [38].

wird. Durch diesen Prozess wird die Austrittsarbeit entlang der (100)-Ebene des Einkristalls verringert [39, 40], was den Austritt von Elektronen aus der heißen Metalloberfläche begünstigt. Damit kann ein Elektronenstrom um das 1000-fache vergrößert werden [39]. Gleichzeitig wird eine geringere Energieverteilung der gewonnenen Elektronen von bis zu 0,3 eV gewährleistet [41, 42]. Eine geringere Energieverteilung geht unmittelbar mit einer verbesserten Ortsauflösung einher.

- 2) Die Elektronen werden anschließend Richtung Anode beschleunigt und zu einem Strahl gebündelt, sodass sie eine Energie von 200 keV besitzen.
- 3) Über ein zweistufiges Kondensator-Linsen-System wird der zunächst divergente Elektronenstrahl parallel geformt und auf die Probe gelenkt.

- 4) Zur Erzeugung von Bildern mit einer geringen bis mittleren Auflösung (> 1 nm) sollte die Probe und der TEM-Tragefilm (≈ 20 nm) gemeinsam eine Dicke von 100 nm bis 300 nm nicht überschreiten, da die Probe für die Elektronen durchlässig sein muss. Für atomare Auflösungen (< 1 nm) sind jedoch Probendicken von ca. 10 nm notwendig [42].
- 5) Durchdringt der Elektronenstrahl die Probe, kommt es zu unterschiedlichen Streuprozessen elastischer und inelastischer Art. Für das TEM sind Elektronen, die die Probe durchdringen, notwendig.
- 6) Die Objektivlinse sammelt die an der Probe gestreuten Elektronenstrahlen ein, um in der hinteren Brennebene das erste Beugungsbild und in der Bildebene das erste Zwischenbild zu erzeugen [38]. Obwohl die Objektivlinse mit einer 20- bis 50-fachen Vergrößerung nicht maßgeblich zur finalen Vergrößerung beiträgt, ist die Qualität der hier generierten Zwischenbilder ausschlaggebend für die spätere Auflösung [42]. Wurde die Objektivlinse nicht perfekt ausgerichtet oder wurden Linsenfehler, wie der Astigmatismus, nicht korrigiert, so werden eben diese Fehler im Nachhinein durch die Vergrößerungslinsen, auf Kosten der Auflösung, mitgeführt.
- 7) Durch die Anpassung der Stärke der Zwischenlinse kann bestimmt werden, ob entweder das Beugungsbild oder die Abbildung der Probe auf dem Schirm projiziert werden soll [42]. Gleichzeitig dient das Linsensystem aus Zwischen- und Projektorlinse für die Nachvergrößerung der Zwischenbilder.
- 8) Zur digitalen Speicherung der Daten wird eine CCD-Kamera 2k x 2k GATAN Ultra-Scan1000XP verwendet [36]. Die hochenergetischen Elektronen können beim direkten Einfall den Sensor beschädigen. Aus diesem Grund werden die Elektronen durch den Einsatz eines Szintillators in Photonen umgewandelt [39, 43]. Anschließend wird das generierte Licht entweder durch eine optische Linse oder eine faseroptische Platte auf den Halbleitersensor übertragen. Die Lichtmenge wird an jeder Position im Sensor erfasst, um das Bild Pixel für Pixel nachzubilden [43].

Im sogenannten **Hellfeld-Modus** entsteht der Hell/Dunkel-Kontrast der Abbildung dadurch, dass der un gelenkte Zentralstrahl zur hellen Bildentstehung beiträgt, während abgelenkte Elektronenstrahlen durch die Aperturblende aufgefangen werden und im Bild dunkel erscheinen. Dieses Abbildungsverfahren bietet den Vorteil, dass aufgrund der starken Streuung in den Dunkelbereichen Rückschlüsse auf Absorption, höheren Z-Kontrast und die Erfüllung der Bragg-Bedingung gezogen werden können.

3.1.1 Fourier-Transformationsanalyse

Der Einsatz einer CCD-Kamera birgt den Vorteil, dass während der Mikroskopie atomar-aufgelöster kristalliner Strukturen, ein Echtzeit fouriertransformiertes bzw. FFT-Bild (aus dem Englischen: „Fast Fourier Transformation“) generiert werden kann. Dabei handelt es sich um ein Diffraktogramm (Beugungsbild), welches die periodisch kristallinen Informationen der Probe in den reziproken Raum in Form von Reflexen überführt. Damit können beispielsweise Überstrukturen sichtbar gemacht oder der Gitterebenenabstand sowie Gitterparameter bestimmt werden.

Berechnet man die inverse Fouriertransformierte aus den Beugungsreflexen, erhält man die periodische Struktur bereinigt von jeglichem Rauschen, welches aus dem verwendeten Substrat oder TEM-Tragefilm resultiert. Im Vergleich zum Originalbild weist das inverse FFT-Bild einen deutlich besseren Kontrast der Kristallstruktur auf [38].

3.2 Raster-Transmissionselektronenmikroskop

Das Raster-Transmissionselektronenmikroskop, auch STEM (aus dem Englischen: „Scanning Transmission Electron Microscopy“) genannt, hat im Gegensatz zum gewöhnlichen TEM den Vorteil, sowohl strukturelle als auch chemische Informationen auf atomarer Skala zu erhalten. Abhängig vom eingesetzten Detektor sind Auflösungen von 0,2 nm für die Hellfeld- und 0,1 nm für die Dunkelfeld-Detektion möglich [36].

Ziel beim STEM ist es, den Elektronenstrahl durch ein mehrschichtiges Linsensystem (siehe Abbildung 3.2) derartig zu fokussieren, dass die Probe auf atomarer Größe abgetastet wird. Die Objektivlinse trägt hierbei signifikant zum Fokus bei. Die Abtast-Spulen lassen den Elektronenstrahl über die Probe in einem Rastermuster fahren. Die an der Probe gestreuten Elektronen können dann als Funktion der Strahlposition erkannt und ausgewertet werden, wodurch sich ein vergrößertes Bild rekonstruieren lässt [44].

Abhängig vom Streuwinkel der Elektronen werden unterschiedliche Detektoren, wie in Abbildung 3.2 aufgezeigt, eingesetzt.

- 1) Beim Hellfeld- bzw. „Bright Field“-Detektor werden transmittierte und ungestreute Elektronen aufgezeichnet, welche die Probe unter kleinen Austrittswinkeln von < 10 mrad verlassen. Der Hell/Dunkelkontrast entspricht der Hellfeld-Abbildung aus dem TEM.
- 2) Der Dunkelfeld- bzw. „Annular Dark Field“-Detektor ist ringförmig aufgebaut und wird um einen Winkel von $10 \text{ mrad} < \Theta < 50 \text{ mrad}$ zum Direktstrahl positioniert.

Damit registriert der Detektor nur gebeugte Elektronen, welche im Gegensatz zum Hellfeld-Detektor nun hell erscheinen, statt dunkel.

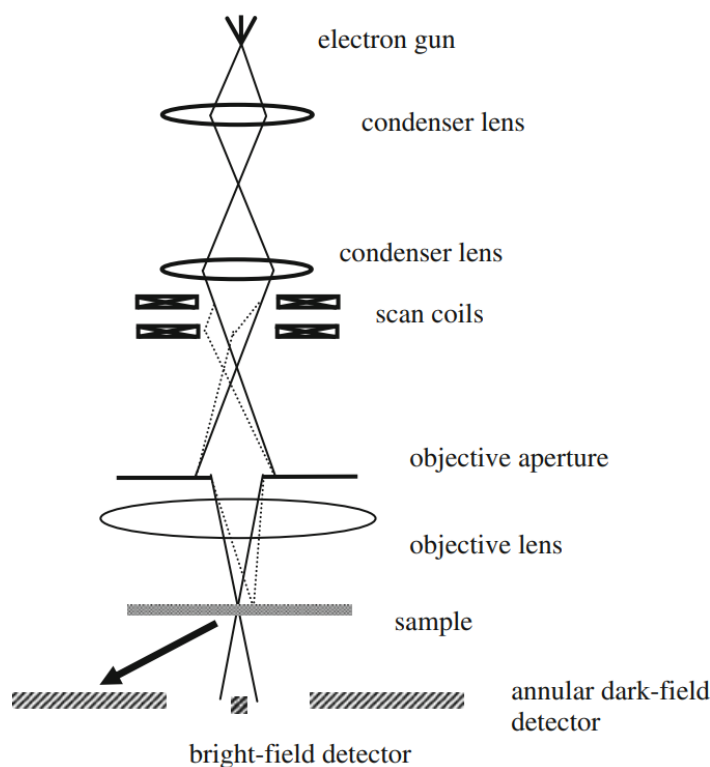


Abbildung 3.2: Aufbau des STEMs. Bild entnommen aus [44].

3.3 Energiedispersive Röntgenanalyse

Durch den Einsatz von Energiefiltern im TEM bzw. STEM ist es möglich, die Wechselwirkungsprodukte, wie die Röntgenstrahlung, zu analysieren. Die energiedispersive Röntgenanalyse (auf Englischen: „Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy“, kurz: EDX), ist eine elementspezifische Analysemethode, mit welcher die Zusammensetzung einer Probe bestimmt werden kann.

Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe auf, so werden dem Atomkern nahe Proben-
elektronen herausgeschlagen. Die durch die Ionisation entstandenen Leerstellen im Atom werden mittels Elektronen höheren Energieniveaus aufgefüllt. Dabei wird Energie in Form von Röntgenstrahlung frei. Die Energie dieser Röntgenstrahlung resultiert also aus dem Übergang des Elektrons von einem hohen Energielevel zur niederenergetischen Leerstelle [45]. Aufgrund der Tatsache, dass diese Übergänge für jedes Element einzigartig sind,

ermöglicht dies eine Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Probe. Dazu wird die Intensität der Röntgenstrahlung gegen die Energie in einem Diagramm aufgezeichnet. Während die Energie Informationen zur Identifikation des Elements liefert, kann über die Intensität der Röntgenstrahlung der prozentuale Anteil des Elements in der Probe errechnet werden. Die Ermittlung der unbekannt Konzentration $C_{\text{unbekannt}}$ erfolgt nach der erste Castaing'schen Näherung, indem sie mit Standardintensitäts- und Konzentrationswerten aus der Literatur verglichen wird [45, 46].

$$\frac{C_{\text{unbekannt}}}{C_{\text{Literatur}}} = \frac{I_{\text{Messung}}}{I_{\text{Literatur}}} \quad (3.1)$$

3.3.1 Ordnungszahl-, Absorptions- und Fluoreszenzeffekte

Die EDX Messungen werden durch folgende drei Effekte beeinflusst: Ordnungszahleffekte (Z), Absorptionseffekte (A) und Fluoreszenzeffekte (F) [46].

1) **Ordnungszahleffekte (Z):**

Materialsysteme mit hoher Ordnungszahl Z tendieren dazu, die Elektronenstrahlung zurückzusteuen. Auch wenn diese BSE (aus dem Englischen: „Back Scattered Electron“) beim Mikroskopieren, wegen des erhöhten Bildkontrasts, von Vorteil sind, können sie bei der EDX Messung nicht zur Erzeugung von Röntgenstrahlung beitragen. Damit wird verhältnismäßig eine geringere Intensität an Röntgenstrahlung für hohe Z detektiert als für Niedrige.

2) **Absorptionseffekte (A):**

Die generierten Röntgenstrahlen können beim Durchlaufen der Probe absorbiert werden. Damit gäbe es eine Diskrepanz zwischen der gemessenen und der tatsächlich erzeugten Intensität.

3) **Fluoreszenzeffekte (F):**

Bei genügend hoher Energie können Röntgenstrahlen des Elements X , das zu analysierende Element Y zur Fluoreszenz anregen. Für Y würde eine höhere Intensität aufgezeichnet werden, welches nicht durch den eigentlichen Ionisationsprozess zustande gekommen wäre.

Analog zur Gleichung 3.1 kann die richtige Bestimmung der Zusammensetzung $C_{\text{unbekannt}}$ eines Multielement-Systems nur über eine Korrektur der Intensität (unter Berücksichtigung der ZAF-Effekte) erfolgen.

$$\frac{C_{\text{unbekannt}}}{C_{\text{Literatur}}} = \frac{I_{\text{Messung}}}{I_{\text{Literatur}}} \cdot \frac{Z_{\text{unbekannt}}}{Z_{\text{Literatur}}} \cdot \frac{A_{\text{unbekannt}}}{A_{\text{Literatur}}} \cdot \frac{F_{\text{unbekannt}}}{F_{\text{Literatur}}} \quad (3.2)$$

Diese Korrektur müsste theoretisch für jede Spezies X, Y usw. angewandt werden. Problematisch wird es, eine geeignete Referenzprobe zu finden, die der eigenen Probe entspricht. Die meisten Referenzen wurden nämlich experimentell bestimmt und sind, bis auf metallische Proben, nicht auf alle Elementkombinationen übertragbar. Selbst wenn die verwendete Referenz der analysierten Probe ähnelt, muss eben diese Referenz im Vorfeld korrekt auf die Zusammensetzung charakterisiert werden, was wiederum das gleiche Problem aufwirft [46]. Grundsätzlich erweist es sich als schwer, diese ZAF-Effekte in Bezug auf die Zusammensetzung richtig abzuschätzen.

Im verwendeten TEM läuft die Näherungssoftware und Auswerterroutine im Hinblick auf die Probendicke ab. Es wird grundsätzlich davon ausgegangen, dass die Probendicke den TEM Voraussetzungen entsprechen. Für dünne Proben im TEM kann die Zusammensetzung bis zu einem Atomprozent genau bestimmt werden. Handelt es sich jedoch um einen dickeren Werkstoff, muss man von einem Messfehler von 10 at.% und höher ausgehen.

3.4 Elektronenenergieverlust-Spektroskopie

Die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (auf Englisch: „Electron Energy Loss Spectroscopy“, kurz: EELS) dient zur strukturellen sowie chemischen Analyse von Festkörpern [47] und kann ins TEM (Kapitel 3.1) implementiert werden. Bei dieser Technik durchdringt der Elektronenstrahl die dünne Probe und erliegt Energieverlusten aufgrund von inelastischer Streuung an den Hüllenelektronen [45]. Die Intensität des Elektronenstrahls und die resultierende Elektronenenergie nach der Wechselwirkung mit der Probe werden vermessen und im EELS Spektrum dargestellt (siehe Abbildung 3.3). Das Spektrum ist in einen Bereich geringer ($E < 50$ eV) und hoher ($E > 50$ eV) Energieverluste zu unterteilen [48, 49]. Die Energieauflösung beträgt < 1 eV [49] und kann durch den Einsatz eines Monochromators auf 0,1 eV verbessert werden [47]. Für diese Masterarbeit wurde der Jeol In-column Omega Energiefilter mit einer Energieauflösung von ≈ 1 eV eingesetzt [36].

3.4.1 Niederenergetischer Verlustbereich im EELS

Da im Rahmen dieser Masterarbeit das Augenmerk auf dem hochenergetischen Verlustbereich lag, wird hier nur kurz die Funktion des niederenergetischen Verlustbereiches erläutert. Die Peaks im niederenergetischen Verlustbereich basieren, bis auf den Null-Verlust Peak, auf der Wechselwirkung zwischen dem Primärstrahl und schwach gebundenen Elektronen, die sich in den äußersten Schalen des Atoms befinden. Dadurch werden nur kleine Energieverluste aufgezeichnet. Die für diesen Bereich ausschlaggebende Streuprozesse sind Phononen ($E=0,02$ eV), Zwischenbandübergänge ($E=2 - 20$ eV) und

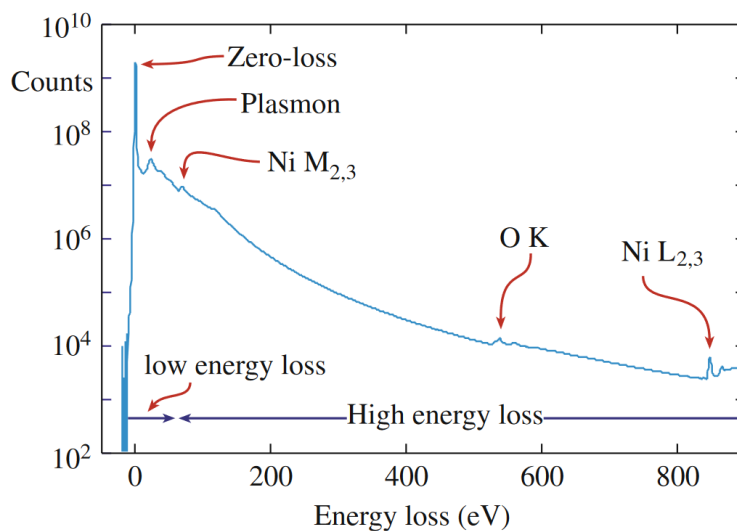


Abbildung 3.3: EELS Spektrum mit logarithmisch aufgetragener Intensität. Abbildung entnommen aus [49].

Plasmonen ($E=5 - 50$ eV) [49]. Die Charakterisierung der Peaks ermöglicht die material-spezifische Analyse der chemischen Struktur der Probe.

3.4.2 Hochenergetischer Verlustbereich im EELS

Ionisationskanten

Atomelektronen, die sich in den inneren Atomschalen (beispielsweise in der M- bzw. L-Schale) befinden, sind materialspezifisch zum Kern gebunden. Selbst das K-Elektron des leichtesten, festen Elements Lithium weist eine Bindungsenergie von 55 eV auf [50]. Das Anregen der Elektronen in unbesetzte Zustände erfolgt durch den Energieübertrag des Primärstrahls. Im EELS Spektrum werden die Energieverluste als schmale Spektralpeaks sichtbar. Diese sogenannten Ionisationskanten geben Aufschluss über die Zusammensetzung und die elektronische Bindungsstruktur der Probe.

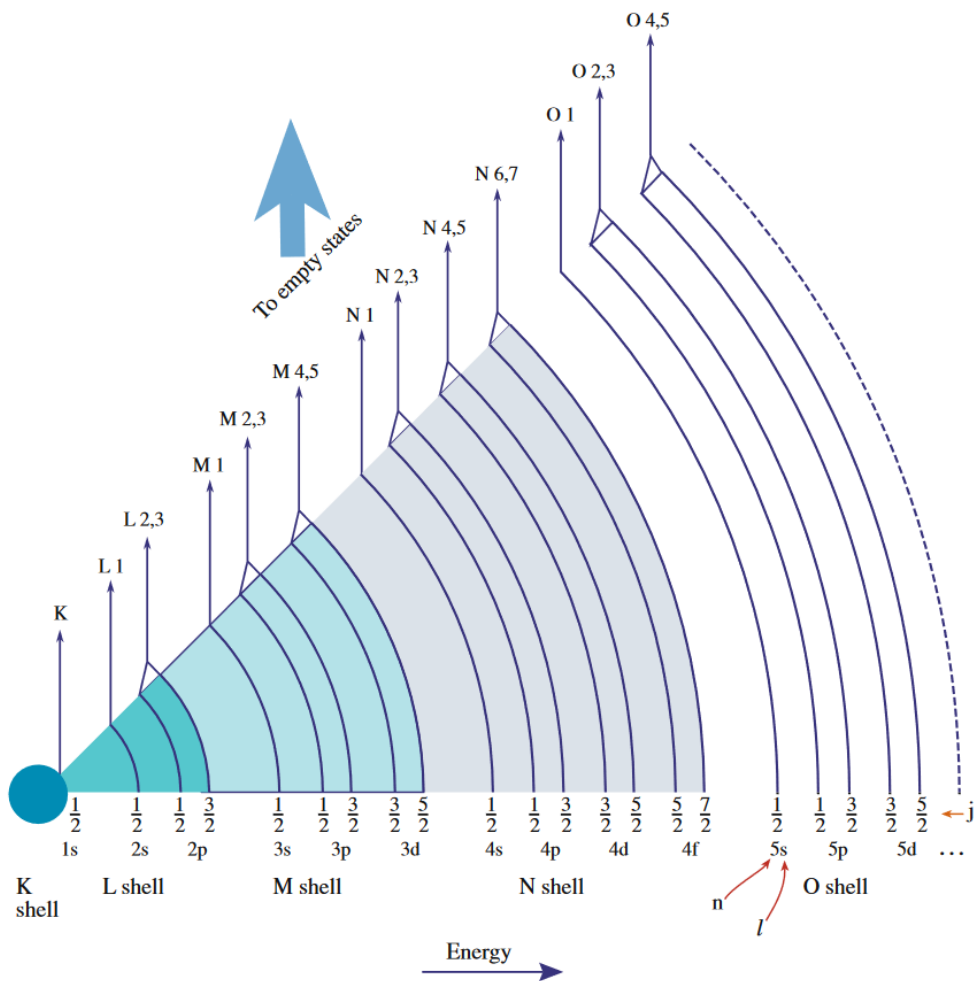


Abbildung 3.4: Demonstration möglicher Ionisationskanten eines EELS Spektrums hervorgerufen durch die Kern-Schalen-Ionisation mit zugehöriger Nomenklatur. Bild entnommen aus [50].

Abhängig von der Ausgangselektronenkonfiguration resultieren unterschiedliche Bindungsenergien und Ionisationskanten. Die K-Schale besitzt einen $1s$ Zustand, weshalb im Spektrum lediglich ein Peak entsprechend der K-Kante sichtbar ist. Für die drei Elektronenzustände der L-Schale ergeben sich dementsprechend drei Ionisationskanten. Die L_1 -Kante im EELS Spektrum entsteht durch die Anregung von $2s$ Elektronen, während sich die L_2 -Kante und L_3 -Kante durch die Anregungen der $2p^{1/2}$ bzw. $2p^{3/2}$ Elektronen in das $3d$ -Orbital erkenntlich macht (siehe Abbildung 3.4). Für Elemente mit einer kleinen Ordnungszahl liegen die Bindungsenergien derart nah beieinander, dass sich die L_2 -Kante und L_3 -Kante überlappen und als $L_{2,3}$ -Kante zusammengefasst werden [47].

Spektralpeakanalyse im EELS: Peakanzahl, -intensität und -verschiebung

Die Identifizierung des Oxidationszustands wird beispielhaft am EELS Spektrum des Eisenoxids demonstriert.

- 1) Die L_2 – und L_3 – Kante ergibt sich jeweils durch die Anregung der Elektronen in unbesetzte 3d-Zustände [51], welche im direkten Zusammenhang mit der Bindung der Elektronen im Material stehen. Während Magnetit (Fe_3O_4) gemischte Valenzzustände ($2+$ und $3+$) beinhaltet, weisen Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nur Fe^{+3} -Ionen auf [52, 53]. Die Elektronenkonfiguration des 3d-Orbitals für die Fe^{+3} bzw. Fe^{+2} -Ionen ist $[\text{Ar}]3d^5$ und $[\text{Ar}]3d^6$. Damit weist Magnetit eine unterschiedliche Anzahl an freien Zuständen als Maghemit und Hämatit auf. Im EELS Spektrum macht sich das in Form eines zusätzlichen Peaks, für die schwarze Magnetitkurve bemerkbar (siehe Abbildung 3.5).

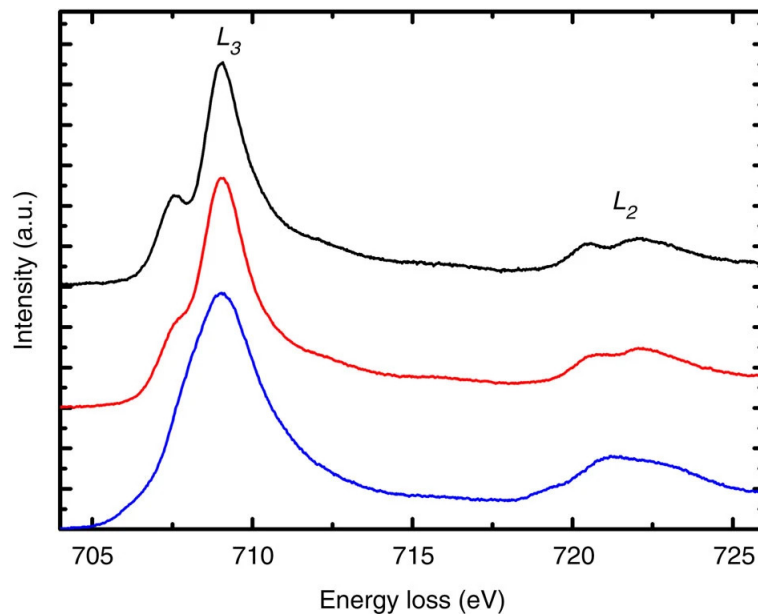


Abbildung 3.5: EELS Spektren von Fe_3O_4 (blau), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (rot) und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (schwarz). Bild entnommen aus [52].

- 2) Die Gesamtintensität der L-Kanten verhält sich proportional zu den unbesetzten Zustände und ist, wie unter Punkt 1 erwähnt, stark abhängig von dem Valenzzustand der Probe [54, 55]. Eine Änderung des Oxidationszustandes spiegelt sich somit in dem Intensitätsverhältnis $I(L_3)/I(L_2)$ wider und bietet die Möglichkeit, die Besetzung des 3d Orbitals zu bestimmen [54, 56]. Grundsätzlich geht ein hohes $I(L_3)/I(L_2)$ -Verhältnis mit einem erhöhten Valenzzustand einher [57].
- 3) Neben des Intensitätsverhältnisses kann die Peakposition ebenfalls Aufschluss über

den Oxidationszustand geben. Eine Verschiebung der Peaks in Richtung höherer Bindungsenergie indiziert ebenfalls einen höheren Valenzzustand [58].

3.5 Magnetometer mit vibrierender Probe

Das VSM (aus dem Englischen: „Vibrating Sample Magnetometer“) wird zur Bestimmung magnetischer Eigenschaften von Proben verwendet. Aufgrund der hohen Sensitivität des VSM's von bis zu 10^{-9} Am^2 [59] genügen für die Messungen kleinste Mengen im Milligramm-Bereich bzw. Volumina von 1 mm^3 an Probenmaterial [60]. Zudem ist es möglich, den magnetischen Werkstoff großflächig für einen Magnetfeldbereich bis zu einigen Tesla zu charakterisieren. Das Messprinzip basiert auf dem Faraday'schen Induktionsgesetz. Dazu wird der folgende Aufbau eingesetzt:

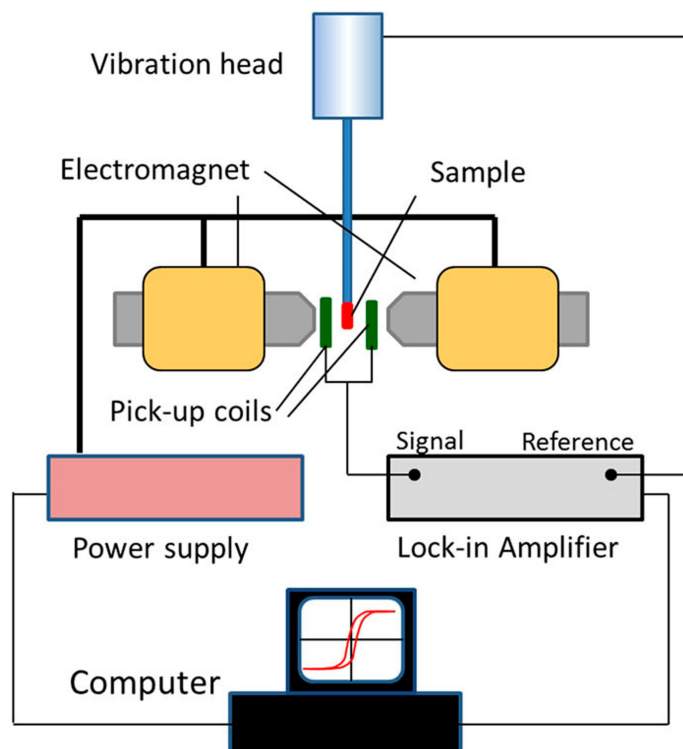


Abbildung 3.6: Aufbau des Magnetometers mit vibrierender Probe. Das Bild wurde entnommen aus [60].

Zuerst wird die Probe an eine Vibrationseinheit angebracht, die vertikal mit einer bekannten Frequenz (kHz) und Amplitude (mm) schwingt. Währenddessen erzeugen die Elektromagnete ein horizontales, homogenes Magnetfeld. Die „Auffangspulen“ dienen hierbei als Sensor und befinden sich in der unmittelbaren Nähe der Proben.

Die magnetischen Momente des Werkstoffs richten sich entlang des äußeren, homogenen

Feldes aus. Vibriert die Probe nun in vertikaler Richtung, so ändert sich die Magnetisierung abhängig von der Vibrationsfrequenz und generiert einen magnetischen Fluss Φ . Die Größe des magnetischen Flusses ist hierbei stark abhängig von den magnetischen Eigenschaften der Probe und kann mit Hilfe der Auffangspulen detektiert werden. Die zeitliche Änderung des magnetischen Flusses $\frac{\partial\Phi}{\partial t}$ induziert eine Induktionsspannung in den Auffangspulen, welche sich proportional zur Magnetisierung des Werkstoffs verhält [61].

$$V(t) = C \cdot \frac{\partial\Phi(t)}{\partial t} \quad (3.3)$$

Die Proportionalitätskonstante beinhaltet hierbei sowohl die Geometrie der Probe als auch die der Auffangspulen [61]. Das in den Auffangspulen erfasste Signal wird an den Lock-in Verstärker übermittelt und auf die Frequenz der Vibrationseinheit abgestimmt [60]. Die Hystereseschleifen werden dann im Computer angezeigt, indem die Magnetisierung gegen das angelegte Magnetfeld der Elektromagneten aufgezeichnet wird [60].

3.6 Induktive Heizanlage

Zur Ermittlung der Heizleistung der NP (Kapitel 2.4.1) wird der magneThermTM Messaufbau von nanoTherics [62] verwendet. Das magnetische Wechselfeld wird über einen LC-Schwingkreis bestehend aus einem Kondensator und einer Spule generiert, wobei sich die Spule im Inneren des Teflongehäuses befindet. Der Kondensator wird von Außen angesteckt (Abbildung 3.7).



Abbildung 3.7: (a) Hyperthermie-Messaufbau. (b) Linke Spule mit $w=18$, $d_i=44$ mm, mittige Spule mit $w=9$, $d_i=44$ mm, rechte Spule mit $w=18$, $d_i=25$ mm.

Insgesamt stehen drei Spulen unterschiedlicher Windungszahl w und Innendurchmesser

d_i zur Verfügung (siehe Abbildung 3.7b), sowie 10 Kondensatoren mit Kapazitäten, die einen Bereich von 6,2 nF und 800 nF umfassen. Abhängig vom Spulen-Kondensator-Paar kann der Schwingkreis Resonanzfrequenzen von 50,9 kHz bis 965,3 kHz abdecken, mit einer maximalen magnetischen Induktion von 55 mT. Während des Betriebs wird das System durch eine Wasserzuleitung gekühlt.

Die Temperaturerfassung der Nanopartikel-Agarose Probe erfolgt durch einen optischen Sensor (PRB G40 von Osenza), installiert am Ende eines Glasfaserdrahts. Der Sensor befindet sich in einem Teflonstift und kann beim Gebrauch über eine Schraube herausgefahren werden.

Die Erzeugung und Aufrechterhaltung des elektrischen Schwingkreises wird durch die Verwendung einer Spannungsversorgung (QPX100SP von AIM TTI) eines Funktionsgenerators (TG2000 ebenfalls von AIM TTI) und eines Oszilloskops (RTB2002 von Rohde Schwarz) gewährleistet. Die Steuerung und Einstellung der Messparameter erfolgt über die magneTherm™ Software Version V:0.6.20.23.

Probenanbringung und Softwareeinstellungen des MagneTherm

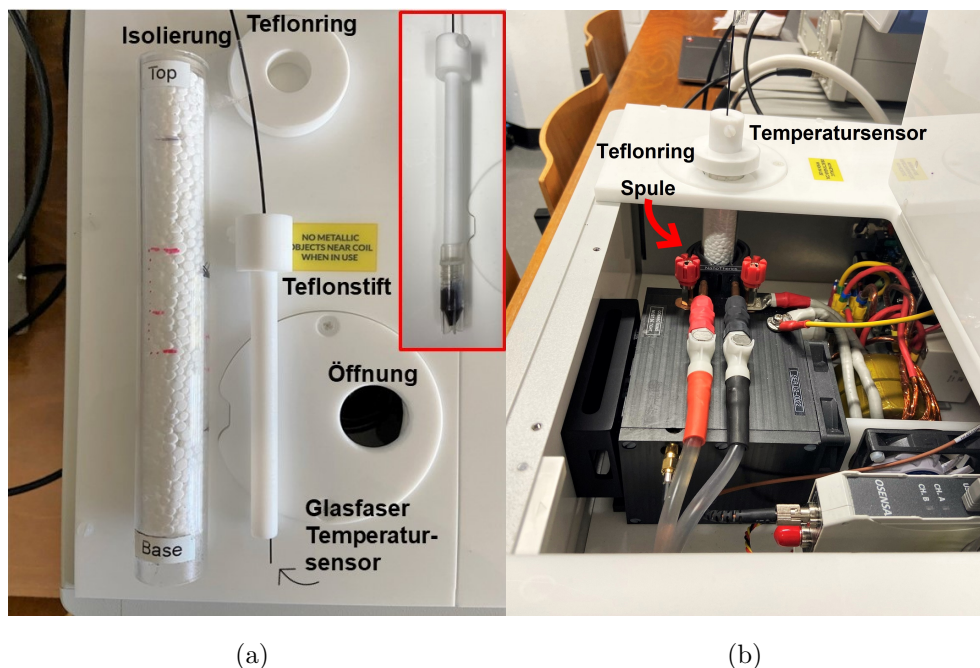


Abbildung 3.8: (a) Foto eines optischen Glasfaser-Temperatursensors und der Styropor-Isolierung. Rechts oben im Inlet ist die richtige Anbringung der Probe an den Sensor zu sehen. (b) Innenleben des MagneTherm.

Zur Messung der Heizeffizienz der Probe muss diese zunächst an den Temperatursensor anmontiert werden. Ziel ist es, die Temperaturmessung in der oberen, zylindrischen Hälfte

des Probenbehälters durchzuführen, statt in der kegelförmig zulaufenden Verjüngung (siehe Abbildung 3.8a Inlet). Dazu wird der Glasfaserdraht aus dem Teflonstift herausgefahren und neben den Probenbehälter gehalten. Mit Augenmaß wird entschieden, ob die herausgefahrne Länge genügt. Falls dies zutrifft, wird der Glasfaserdraht nun mit der Schraube befestigt und die Probe an den Teflonstift angeschraubt. Sensor und Probe werden zunächst in einem Hohlzylinder aus Styropor positioniert und anschließend durch die Öffnung des magneThermsTM in die Spule geführt (siehe Abbildung 3.8b). Die Styroporisolierung soll dabei den Wärmeaustausch zur Umgebung und den Spulen verhindern. Der Teflonring dient zur Höheneinstellung der Probe in der Spule.

Sobald diese Voreinstellungen erledigt worden sind, müssen alle Geräte sowie die Wasserkühlung angeschaltet werden. Das weitere Vorgehen und der Messablauf wird über die Software gesteuert.

Softwareeinstellungen

Die Software MagneTherm, dargestellt in Abbildung 3.9, wird zunächst gestartet. Anschließend werden der Temperatursensor, der Signaleingang und die Spannungsversorgung aktiviert. Über den linken Reiter der Software ist die eingebaute Spule und der Kondensator auszuwählen. Die Resonanzfrequenz des Kondensator-Spulen-Schwingkreises wird nach Betätigen der „Tune“ Taste selbständig angesteuert und ins System übernommen, sodass nur noch die Messparameter eingegeben werden müssen.

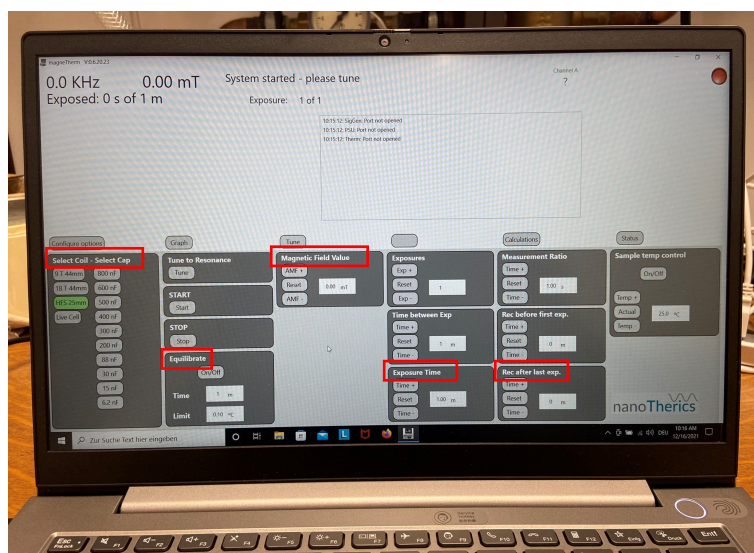


Abbildung 3.9: Startbildschirm und Einstellungsbereich der magneThermTM Software, Version V:0.6.20.23.

- (1) Die maximal erreichbare **magnetische Flussdichte** ist abhängig vom eingesetzten

Spulen-Kondensator Paar. Grundsätzlich sind Werte im Bereich von 0 mT bis 55 mT in 1 mT Abständen möglich.

- (2) Mithilfe der **Wartezeit** kann gewährleistet werden, dass vor dem Messbeginn ein gewünschter thermodynamischer Gleichgewichtszustand vorherrscht. In diesem Fall darf eine Messung nur dann gestartet werden, wenn eine Temperaturänderung von maximal 0,5 °C innerhalb einer Minute nicht überschritten wird.
- (3) Durch die Einstellung der **Zykluszeit** bestimmt man die Zeitdauer, in welcher die Probe dem magnetischen Wechselfeld ausgesetzt ist. Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde eine Zykluszeit von drei Minuten festgesetzt.
- (4) Während der **Abkühlzeit** bleibt das magnetische Wechselfeld ausgeschaltet, wodurch die Probe abkühlt. Es wurde eine Abkühlzeit von zehn Minuten angesetzt.

Für alle Nanopartikel-Agarose Proben (siehe Kapitel 4.2) wurden jeweils drei Messreihen mit den gegebenen Messparametern (siehe Tabelle 3.1) erzeugt. Die Temperatur der Probe wird pro Sekunde gemessen und in einer Excel Tabelle abgespeichert.

Messreihe	Spulenart	C_{kond}	f_{Res}	B
1	Hochfrequenz-spule	500 nF	103 kHz	20 mT - 55 mT
2	Hochfrequenz-spule	200 nF	163 kHz	20 mT - 50 mT
3	Hochfrequenz-spule	88 nF	247 kHz	20 mT - 44 mT

Tabelle 3.1: Messreihen in Abhängigkeit von der Kondensatorkapazität C_{kond} , der Resonanzfrequenz f_{Res} und der magnetischen Flussdichte B.

Um die Heizleistung, also den SLP-Wert, der NP zu bestimmen, wird die Initial-Slope Auswertemethode angewandt. Da bei den obigen Temperaturmessungen kein Kalorimeter eingesetzt wird, befindet sich die Probe in einem nicht adiabatischen Zustand. Das heißt, es findet ein ständiger, thermischer Energieaustausch mit der Umgebung statt. In den ersten Sekunden der dreiminütigen Heizmessung ist keine große Temperaturabweichung zwischen der Proben- und der Umgebungstemperatur zu erwarten. Für das anfängliche Zeitfenster der Temperaturmessung kann demnach angenommen werden, dass keine Energieverluste an die Umgebung auftreten [63] und dass die gemessene Temperatursteigerung

ausschließlich auf die Wärmeerzeugung der NP zurückzuführen ist. Die Heizleistung nach der Gleichung 3.4 lässt sich aus der Wärmekapazität C der gesamten Probe, der Masse der magnetischen NP m_{MNP} und der anfänglichen Steigung $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ der $T(t)$ -Temperaturkurve (5. bis 20. Sekunde) bestimmen.

$$\text{SLP} = \frac{C}{m_{\text{MNP}}} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (3.4)$$

Für die gesamte Wärmekapazität C wurde die spezifische Wärmekapazität von Wasser $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,19 \frac{\text{W}}{\text{g}\cdot\text{K}}$ mit der Masse der Probe (Wasser + Agarose + NP) multipliziert. Die Wärmekapazitäten von Magnetit, Siliziumdioxid und Nickel wurden nicht berücksichtigt, da die geringe Masse der NP im Vergleich zur Wassermenge einen Fehlerbeitrag von unter 1% liefert. Die vollständige Fehlerrechnung befindet sich im Anhang.

4 Partikel- und Probenherstellung

Die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ Nanoellipsoide wurden von M. Sc. Ecem Tiryaki und Prof. Dr. Verónica Salgueiriño aus der Universität Vigo in Spanien (Fakultät für angewandte Physik und CINBIO) produziert und zur Verfügung gestellt. Ziel war es, ein kostengünstiges chemisches Verfahren für Multischicht-NP zu entwickeln, mit folgenden Voraussetzungen:

- 1) Die Produktion soll kostengünstig hoch skaliert werden können.
- 2) Die gewünschten magnetischen Eigenschaften müssen in das Partikel integriert werden.
- 3) Die erzeugten Schichtdicken sollen variierbar sein, wobei die Schichtgrenzen eine glatte statt poröse Struktur aufweisen sollen.

Eine detaillierte Nanoellipsoid Synthese befindet sich im Anhang. Hier soll der Fokus auf die Motivation hinter der Multischalen-Nanoellipsoid-Produktion liegen. Aus diesem Grund wird darauf eingegangen, warum Magnetit, Siliziumdioxid und Nickel für die einzelnen Schichten eingesetzt wurden. Die Produktionsschritte der einzelnen Schichten werden lediglich kurz angeschnitten.

4.1 Partikelherstellung

Das Kernmaterial der Ellipsoide besteht aus **Magnetit**. Magnetit wurde bereits in der Literatur im Rahmen der magnetischen Hyperthermie (Wärmeerzeugung von NP im alternierenden Magnetfeld) häufig untersucht und ist aufgrund der Biokompatibilität und magnetischen Eigenschaften ein geeigneter Kandidat [7]. Die Produktion des Magnetitkerns erfolgt mehrschrittig. Über die Hydratation des Eisen(III)chlorid-Präkursors und die anschließende Hydrolyse werden Akaganeit bzw. $\beta\text{-FeOOH}$ Nukleationskeime gewonnen (Abb. 4.1). Diese formen abhängig von den Syntheseparametern Spindel, Nanorods und Nanodrähte. Mit Hilfe eines Formgases wird $\beta\text{-FeOOH}$ zu Fe_3O_4 reduziert. Die Form und Größe des Partikels kann während der Synthese der Akaganeit-Nanorods über den pH-Wert und die Reaktionstemperatur nach Wunsch angepasst werden (siehe Tabelle 4.1). Für diese Masterarbeit wurden gezielt längliche Partikel, statt Sphärische, bevorzugt, um von der Formanisotropie (Kapitel 2.3.4) zu profitieren und einen zusätzlichen Wärmebeitrag durch Reibungseffekte mit der Umgebung zu schaffen.

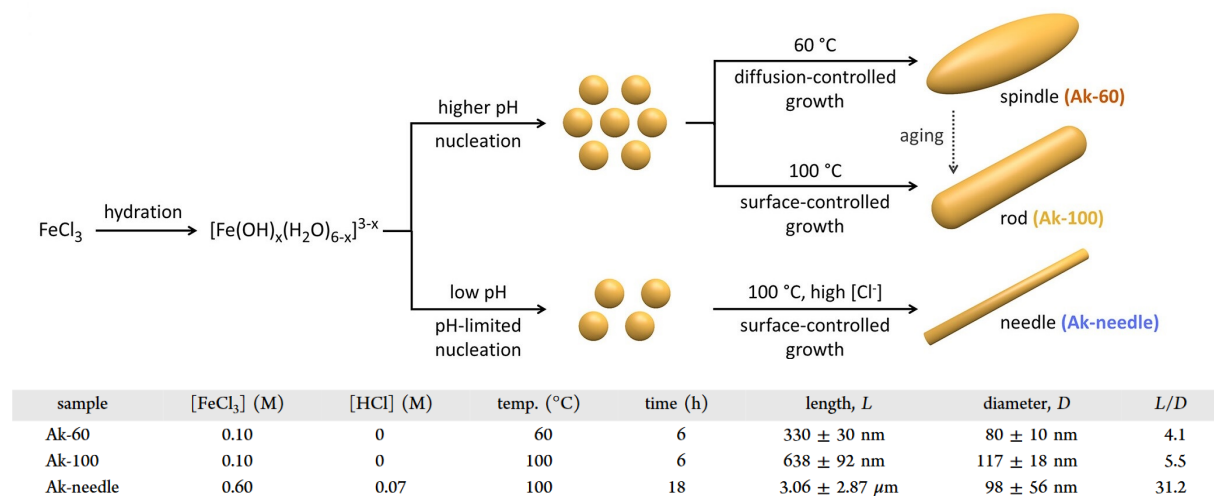


Abbildung 4.1: Herstellungsprozess der unterschiedlichen Partikelformen, sowie die verwendeten Syntheseparameter und resultierenden Dimensionen. Bild entnommen aus [64].

Die nicht-ferromagnetische **Siliziumdioxid**-Ummantelung (Abbildung 4.2a) dient als Abstandhalter und soll die Austauschkopplung zwischen Magnetit und der noch kommenden Nickelschicht verhindern. Dadurch dominieren lediglich langreichweitige Dipol-Dipol Wechselwirkungen. Die SiO₂-Schicht wird gewonnen, indem die Akaganeit-Nanoellipsoide über Nacht zu einer Tetraethylorthosilicat-Ethanol-Mischung beigefügt werden. Die Schichtdicke ist abhängig von der Wartezeit.

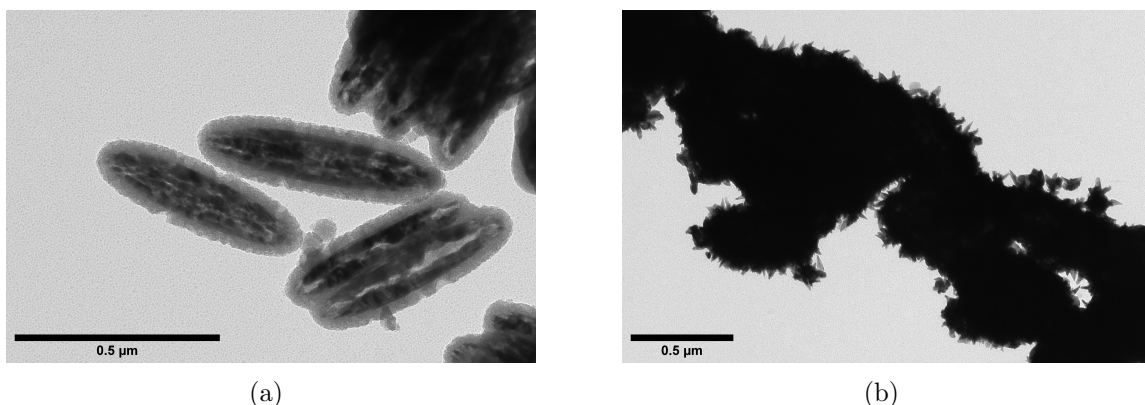


Abbildung 4.2: Transmissionselektronenmikroskopie (a) bei 20000-facher Vergrößerung der Fe₃O₄/SiO₂ NP und (b) bei 10000-facher Vergrößerung der Fe₃O₄/SiO₂/Ni NP

Die finale **Nickelhülle** zielt darauf ab, die Streufelder der Kernstruktur zu kompensieren, um im Idealfall eine Null-Remanenz für $H = 0 \frac{\text{A}}{\text{m}}$ zu erreichen. Dies funktioniert, indem

die Magnetisierungen der Kern- und Hüllenstruktur in entgegengesetzte Richtungen orientiert sind. Bei verbleibenden Streufeldern besteht die Gefahr der gegenseitigen Anziehung der Partikel untereinander, auch Agglomeration genannt. Für medizinische Anwendungen im menschlichen Körper könnte dies zu Verstopfungen der Blutgefäße führen. Lügen Magnetit und Nickel, ohne nicht-ferromagnetische SiO_2 -Zwischenschicht, nebeneinander, so würden sich die magnetischen Momente aufgrund der Austauschwechselwirkung parallel statt antiparallel ausrichten und die Kompensation könnte nicht gewährleistet werden. Ferner sollen die NP bei hohen Magnetfeldern ebenfalls hohe Sättigungsmagnetisierungen aufweisen, sodass beim induktiven Heizen Temperaturen von bis zu 45 °C erreicht werden. Dies ist besonders wichtig für das nekrotische Absterben der Krebszellen.

Obwohl bekannt ist, dass Nickel ein toxisches Metall für die menschliche Gesundheit darstellt, wurde es im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung des gewünschten Kompensationseffektes eingesetzt. Nickel bietet den Vorteil, dass es sich rasch (unter 2 Stunden) und effizient durch den Einsatz von Katalysatoren an Oberflächen absetzen kann. Für die Nanoellipsoide wurden Platin-NP an der SiO_2 -Schicht abgeschieden, um Nickel(II)chlorid an der Oberfläche zu katalysieren (Abbildung 4.2b).

Nickel als Außenhülle birgt zusätzlich den Vorteil, selbst als Katalysator eingesetzt zu werden. Für das induktive Heizen bei katalytischen Reaktionen wurden bereits höhere Ausbeuten dokumentiert [10, 11].

Die **Herausforderungen** des Herstellungsprozesses liegen darin, saubere Schichtgrenzen zu erzeugen (siehe Abbildung 4.2a). Durch die Reduktion des Akaganeits zu Magnetit mit Hilfe des Formgases, entstehen durch die Dehydratisierung nicht nur Hohlräume im Magnetitkern, sondern das Siliziumdioxid wird ebenfalls angegriffen und porös. Zudem werden die Partikel ungewollt, als kollektiv, mit Nickel beschichtet, statt einzeln (siehe Abbildung 4.2b). Inwiefern sich dies auf die magnetischen Eigenschaften auswirkt, wird im Kapitel 5 thematisiert.

Grundsätzlich ist festzuhalten, dass mit diesem chemischen Verfahren Multischalen-NP mit beliebiger Form und Schichtdicke innerhalb von 24 Stunden synthetisiert werden können, indem Prozessparameter wie der pH-Wert, die Temperatur oder Wartezeit variiert werden.

4.2 Dispersion der Nanoellipsoid Proben in Agarose

Zur Bestimmung der Heizeigenschaften der noch pulverförmigen $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ - und der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ Nanoellipsoide, müssen zunächst die geeigneten Proben hergestellt werden. Zur Imitation des menschlichen Gewebes wurde das Polysaccharid Agarose eingesetzt, welches als Pulver vorliegt. Das Agarosepulver wird in Wasser vermengt, dann auf über $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und anschließend abgekühlt, wodurch sich ein Hydrogel bildet. Die Viskosität dieses Gels kann hierbei nach Belieben angepasst werden. Mit einem Mischverhältnis von $1 \frac{\text{mg Agarose}}{\text{ml Wasser}}$ kann weiches Gewebe nachgebildet werden, während $> 2 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ hartes Gewebe darstellt [3]. Neben der Nachbildung von Gewebe dient das Gel zur Stabilisation der Nanoellipsoiden. Damit kann sichergestellt werden, dass die Partikel homogen im Probenbehälter verteilt sind und sich nicht am Boden absetzen. Dies ist zur Messung der SLP-Werte besonders wichtig.

Alle $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ Proben, die im Verlauf dieser Arbeit analysiert worden sind, wurden von Nico Röhr im Rahmen eines Laborpraktikums in der AG Farle im März 2022 hergestellt [65]. Es wurden folgende Produktionsschritte durchlaufen:

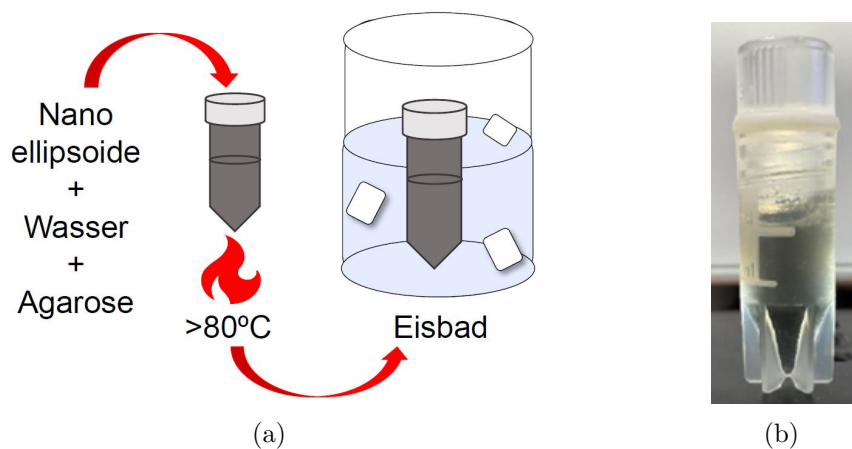


Abbildung 4.3: (a) Schematischer Herstellungsprozess der Nanoellipsoid-Agarosegel-Probe (b) Foto der verfestigten NP-Agaroseprobe. Das Foto wurden aus der Arbeit von Nico Röhr entnommen [65].

Nanopartikel, destilliertes Wasser, Agarosepulver und gegebenenfalls Zitronensäure werden in eine geeignete Kapsel (siehe Abbildung 4.3b) eingewogen und vermengt. In einem $90\text{ }^\circ\text{C}$ heißen Wasserbad wird der Inhalt mitsamt der Kapsel für eine Stunde geheizt und anschließend kurz geschüttelt. Ziel ist es, die Nanoellipsoide homogen in der noch heißen, flüssigen Agarose-Wassermischung zu verteilen. Die Probe wird daraufhin in einem Eisbad platziert und schlagartig abgekühlt (siehe Abbildung 4.3a), sodass sich der Inhalt zu

einem Gel verfestigt. Damit wird die Sedimentation der Nanoellipsoide verhindert. Insgesamt wurden drei $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ Proben hergestellt. Die genauen Inhaltsangaben sind aus der Tabelle 4.1 zu entnehmen.

	NR002	NR003	NR004
Nanopartikel-Gewicht	2,7 mg \pm 0,1 mg	5,9 mg \pm 0,1 mg	2,8 mg \pm 0,1 mg
Wassermenge	1,2 ml	1,35 ml	1,4 ml
Zitronensäure	400 mg	-	-
Nanopartikel-Konzentration	2,3 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$	4,4 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$	2,0 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$
Agarose-Konzentration	10 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$	10 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$	10 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$
Viskosität	flüssig	fest	fest
Gesamtinhalt	1,6147 g	1,3694 g	1,4168 g

Tabelle 4.1: Inhaltsangaben der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ Proben.

Analog wurde die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Probe produziert. Aufgrund der geringen Menge an NP-Pulver von 1,5 mg sollte zuerst die feste Gelprobe IS001 (siehe Tabelle 4.2) hergestellt, die Heizeffizienz gemessen und anschließend die flüssige Probe im selben Behälter produziert werden.

Während der Produktion der flüssigen Probe kam es jedoch zu Probenverlusten von ca. 40%, wodurch die Nanopartikel- sowie die Agarosekonzentration nun unbekannt war. Aus diesem Grund wurde das Gewicht des restlichen Inhalts bestimmt und mit einer festgelegten Wassermenge aufgefüllt. So entstand die flüssige Probe IS002. Die Heizeffizienz wurde gemessen, bevor die Probe verändert worden ist.

Um die unbekannte Nanopartikelmenge zu bestimmen, wurde die Probe IS002 als Erstes durch die Zugabe einer bekannten Menge an Agarosepulver homogen stabilisiert zu IS003. Anschließend wurde aus dem Behälter eine bestimmte Menge des Nanopartikel-Agarose-Gels entnommen, um die Magnetisierung mittels VSM (Kapitel 3.5) zu messen. Über die Sättigungsmagnetisierung der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Nanoellipsoide, konnte auf die Masse an NP sowohl in der ehemaligen IS002- und der jetzigen IS003-Probe zurückgerechnet werden. Dadurch ergeben sich final folgende Probenwerte:

Nachdem die Heizeffizienz der Proben gemessen worden sind, wurden sie erneut auf 90 °C

	IS001	IS002	IS003
Nanopartikel-Gewicht	1,5 mg \pm 0,1 mg	0,7 mg \pm 0,1 mg	0,7 mg \pm 0,1 mg
Wassermenge	0,76 ml	0,92 ml	0,77 ml
Nanopartikel-Konzentration	2,0 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$	0,8 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$	0,90 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$
Agarose-Konzentration	2,7 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$	1,3 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$	8,4 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$
Viskosität	fest	flüssig	fest
Gesamtinhalt	0,7588 g	0,9189 g	0,7810 g

Tabelle 4.2: Inhaltsangaben der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Proben.

erhitzt, sodass sich das Agarosegel verflüssigt. Das Behältnis wurde geschüttelt und in das Zentrum zweier aufeinander liegender Hohlzylindermagneten platziert (siehe Abbildung 4.4a) und in ein Eisbad gelegt. Das Magnetfeld hat eine Stärke von $77 \text{ mT} \pm 3 \text{ mT}$. Die Nanoellipsoide richten sich parallel zu den Feldlinien aus, während sich das Agarosegel verfestigt. Anschließend wird die Heizeffizienz dieser ausgerichteten Nanopartikelproben gemessen.

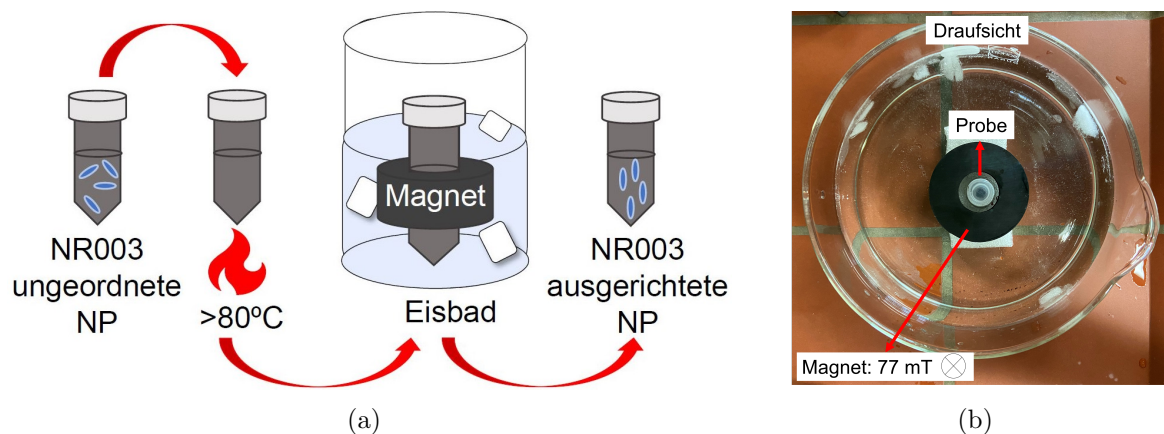


Abbildung 4.4: (a) Schematischer Herstellungsprozess der ausgerichteten Nanoellipsoid-Agarosegel-Probe (b) Kühlung der Probe im Eisbad

Für die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ Nanopartikel stellt diese Methode kein Problem dar. Wendet man jedoch dieselbe Magnet-Kühlmethode für die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Probe an, so konnte beobachtet werden, dass sich die Nanoellipsoide erstens nur in der oberen Hälfte des Agarosegels anordnen (siehe Abbildung 4.5a). Zweitens arrangieren sie sich entlang des Kapselrandes

(siehe Abbildung 4.5b).

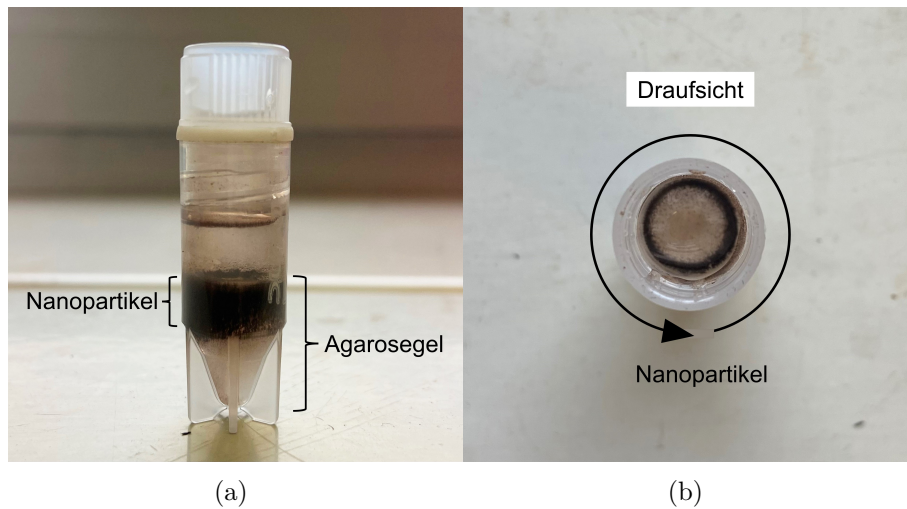


Abbildung 4.5: (a) Seitenansicht der IS001-Probe nach Entnahme aus dem Eisbad
(b) Draufsicht der Probe

Um dies zu vermeiden und ein homogenes Magnetfeld entlang des Zentrums zu erzeugen, wurde Styropor zwischen beide Magnete positioniert (siehe Abbildung 4.6). Dadurch konnte die Probe IS003 mit ausgerichteten Nanopartikeln produziert werden.

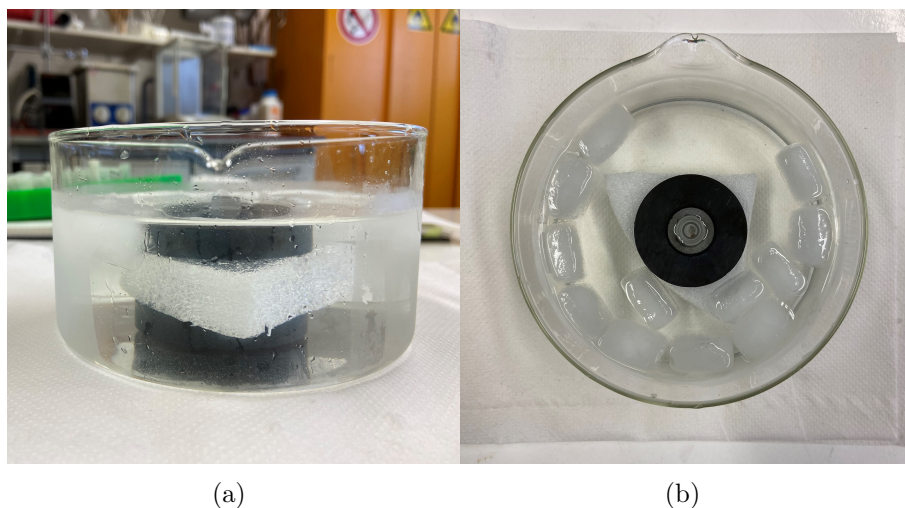


Abbildung 4.6: (a) Seitenansicht des Magnet-Styropor-Magnet-Aufbaus im Eisbad.
(b) Draufsicht des Aufbaus mit der Probe im Zentrum des Hohlzylindermagneten.

5 Partikelanalyse

Die Partikelanalyse in diesem Kapitel erfolgt, indem als erste die Morphologie der einzelnen Syntheseschritte untersucht wird. Dabei soll das Augenmerk auf die erzeugten Schichtdicken und die strukturellen Änderungen gerichtet werden. Im nächsten Schritt gilt es, die Zusammensetzung der Partikel sowie die Kristallstruktur des Magnetitkerns und der Nickelhülle zu analysieren. Die EELS-Messungen sollen unterstützend den Oxidationszustand des Kern- und Hüllenmaterials preisgeben. Bisher wurde davon ausgegangen, dass es sich bei den Nanopartikeln um Magnetit handelt. Dabei sind Maghemit und Hämatit ebenfalls potenzielle Kandidaten, da sie zur Familie der Eisenoxide gehören. Grundsätzlich sollen erste Annahmen im Hinblick auf die möglichen Auswirkungen der Morphologie und Zusammensetzung auf die magnetischen Eigenschaften getroffen werden.

5.1 Größe und Morphologie analysiert am TEM

Durch die unterschiedlichen Syntheseschritte ändern die Nanoellipsoide sowohl ihre morphologischen Eigenschaften als auch ihre Größe. In der Abbildung 5.1 ist der Übergang des FeOOH-NP (Abb. 5.1a) zum Fe₃O₄/SiO₂-NP (Abb. 5.1c) dargestellt, wobei aus der Tabelle 5.1 die Längen mit der dazugehörigen Standardabweichung zu entnehmen sind. Die Partikel wurden mit der Software ImageJ vermessen. Es kann von einem Messfehler von 5 nm ausgegangen werden.

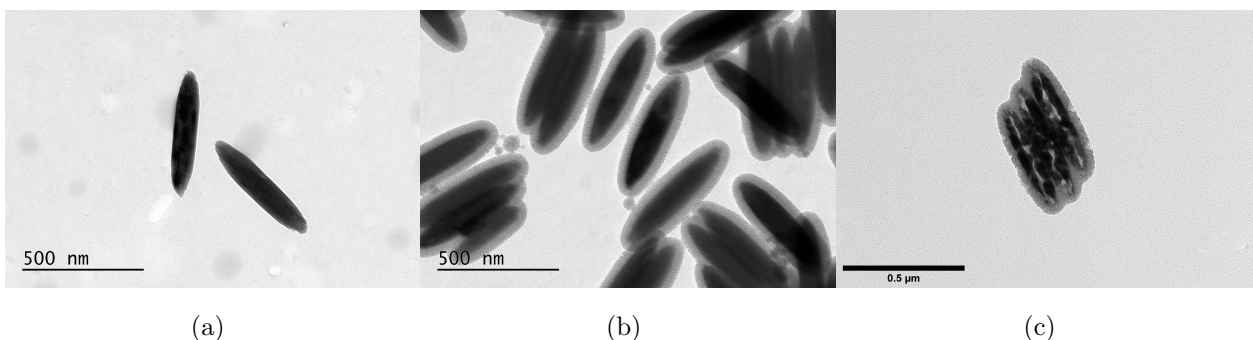


Abbildung 5.1: Transmissionselektronenmikroskopie bei 15000-facher Vergrößerung von (a) FeOOH (b) FeOOH/SiO₂ und (c) Fe₃O₄/SiO₂. Die Bilder wurden von Ecem Tiryaki zur Verfügung gestellt.

Das Eisenhydroxid weist zu Beginn eine Startlänge und -breite von 500 nm sowie 100 nm auf. Durch die Beschichtung mit Siliziumdioxid wächst das Partikel auf eine Größe und

Breite von 570 nm bzw. 185 nm an. Der FeOOH-Kern (Abb. 5.1 b) verlängert sich scheinbar von 500 nm auf 510 nm, während die Breite um 10 nm zunimmt. Die Größenveränderung des Kerns lässt sich jedoch innerhalb der Standardabweichung einordnen. Damit hat die SiO₂-Beschichtung keine Auswirkungen auf das Eisenhydroxid.

Der Dehydratationsschritt von β - FeOOH als monoklines Kristallsystem (Raumgruppe: I2/m) mit folgenden Gitterparametern: $a = 10,588 \text{ \AA}$, $b = 3,034 \text{ \AA}$, $c = 10,528 \text{ \AA}$, und $\beta = 90,14^\circ$ [64], zum Fe₃O₄ mit FCC-Kristallgitter und einem Gitterparameter von $a = 8,396 \text{ \AA}$ [66, 67, 68], verursacht Leerstellen im Zentrum des Partikels. Dies ist besonders gut an der Änderung des Kontrasts entlang der Symmetrieachse des Partikels in Abbildung 5.1c sichtbar. Die Länge und Breite der Kernstruktur verringert sich etwa um 5% (auf 485 nm und 100 nm), wobei das Magnetit scheinbar eine Hohlzylinder ähnliche Struktur annimmt, mit einer Fe₃O₄-Wanddicke von 35 nm. Zudem wird die Siliziumdioxidschicht ebenfalls angegriffen. Sie erscheint poröser, wobei sich an der Schichtdicke nichts ändert. Es wird die Frage aufgeworfen, inwiefern sich die poröse SiO₂-Schicht auf die Nickelhülle auswirken könnte. Auf diese Frage wird noch im Verlauf des Kapitels eingegangen.

	FeOOH	FeOOH/ SiO₂	Fe₃O₄/ SiO₂
Gesamtlänge	500 nm ± 50 nm	570 nm ± 45 nm	545 nm ± 60 nm
Gesamtbreite	100 nm ± 10 nm	185 nm ± 10 nm	165 nm ± 10 nm
Kernlänge		510 nm ± 40 nm	485 nm ± 40 nm
Kernbreite		110 nm ± 10 nm	100 nm ± 10 nm
SiO₂-Dicke		35 nm ± 5 nm	30 nm ± 5 nm
Fe₃O₄-Dicke			35 nm ± 5 nm

Tabelle 5.1: Normalgrößenverteilung von 30 FeOOH-Partikeln, 100 FeOOH/SiO₂-Partikeln und 30 Fe₃O₄/SiO₂-Partikeln.

Zur Überprüfung der anfänglichen Annahme einer Hohlzylinderstruktur wurden jeweils zwei Fe₃O₄/SiO₂-Partikel im TEM vermessen, indem der Probenhalter um ca. 45° geneigt wurde. Während es in der Abbildung 5.2 (a) und (d) so wirkt, als sei der Magnetit Kern bis auf einige Leerstellen durchgängig, erkennt man in Bild 5.2 (b) und (c) am helleren Kontrast den Hohlraum in der Kernmitte. Dies deutet darauf hin, dass das Magnetit weniger wie ein Hohlzylinder aufgebaut ist, sondern aus zwei Halbschalen besteht. Denn der Hohlraum kann nur unter bestimmten Betrachtungswinkeln beobachtet werden.

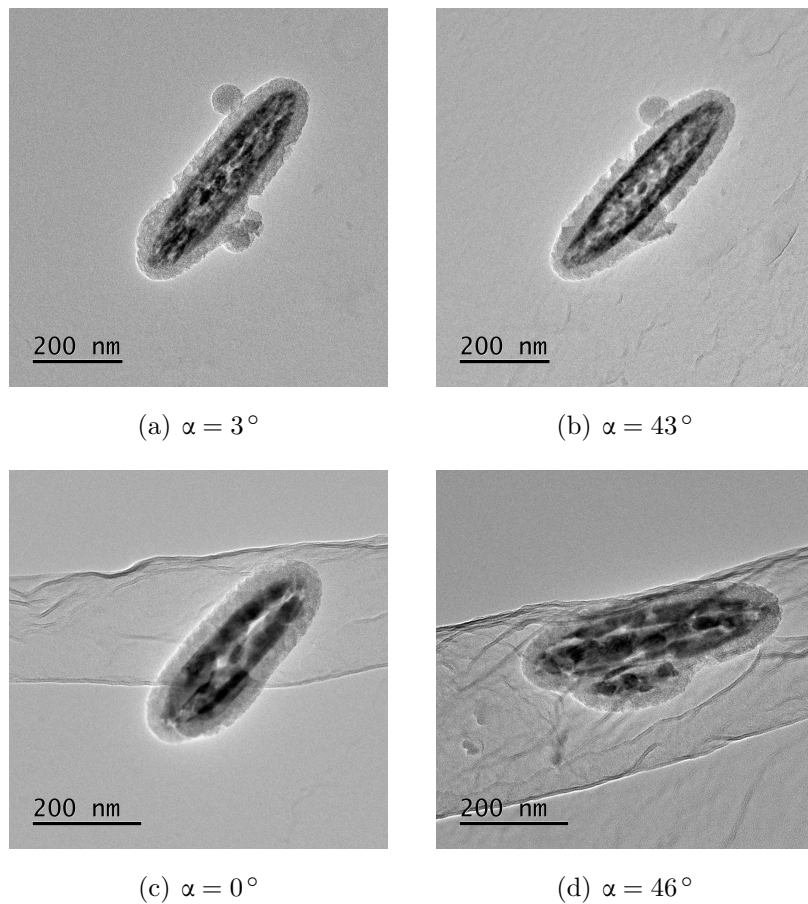


Abbildung 5.2: Transmissionselektronenmikroskopie von $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Partikeln bei 25000-facher Vergrößerung mit einem Winkel von (a) $\alpha = 3^\circ$ (b) $\alpha = 43^\circ$ und bei 30000-facher Vergrößerung mit (c) $\alpha = 0^\circ$ (d) $\alpha = 46^\circ$.

Nun werden die mit Nickel beschichteten Partikel betrachtet (siehe Abbildung 5.3). Es ist zu sehen, dass die Nickelhülle eine Partikelkette als ganzes ummantelt, statt einzelner Nanoellipsoide. Die Oberfläche weist hierbei eckige Ausläufer und nadelförmige Strukturen auf. Die Schichtdicke konnte mithilfe von EDX Elementmapping auf ca. 50 nm ermittelt werden. In der Abbildung 5.2 sind an der SiO_2 -Hülle vereinzelt SiO_2 -Kugeln vorzufinden, welche ebenfalls mit Nickel beschichtet werden. Für die spätere Betrachtung der prozentualen Zusammensetzung des Partikels müssen diese Effekte der Nickelhülle berücksichtigt werden.

Dadurch, dass die Nickelhülle mithilfe von Platin-NP an der SiO_2 -Zwischenschicht katalysiert wird, hat die Porosität in erster Linie keine Einwirkungen auf die Ni-Schichtbildung. Aufgrund des löchrigen SiO_2 kann es jedoch vereinzelt dazu kommen, dass das Magnetit und Nickel im direkten Kontakt zueinander stehen. Die dominierende Wechselwirkung beider Schichten wäre in diesem Fall die Austauschwechselwirkung, was eine Streufeldkompensation verhindert. Diese Befürchtung ist jedoch im Gesamtbild unbegründet, da

der Kern und die Außenhülle grundsätzlich klar durch die Zwischenschicht getrennt sind. Basierend auf der Größe der Nanopartikel (> 500 nm) und der Tatsache, dass sie als verkettete Strukturen mit Nickel ummantelt werden, sind diese NP für den medizinischen Einsatz ungeeignet. Dennoch tragen sie zum übergeordneten Ziel bei, eine Synthese für Multischalen-Nanopartikel mit Null-Remanenz zu entwickeln.

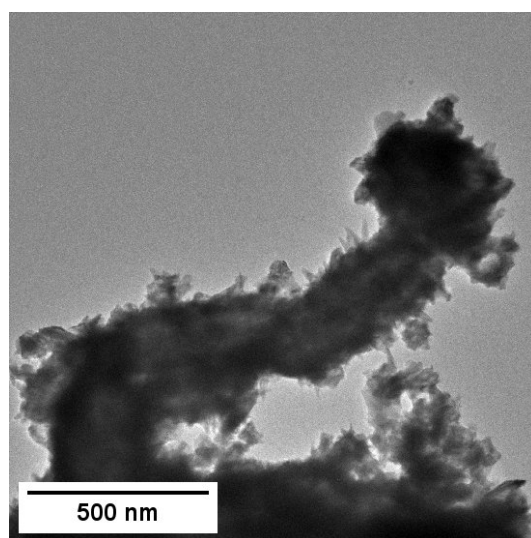


Abbildung 5.3: Transmissionselektronenmikroskopie von $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Partikeln bei 15000-facher Vergrößerung.

Die gewünschte Schichtstruktur konnte erfolgreich durch die nasschemische Synthese hergestellt werden. Die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Partikel mit einer Länge von ca. 545 nm haben eine homogene Größenverteilung mit einer geringen Standardabweichung von lediglich $\pm 10\%$. Allerdings weisen die Oberflächen der Partikel eine raue Textur auf. Diese Unregelmäßigkeiten sind im Falle des SiO_2 auf den Dehydrierungsschritt zurückzuführen. Die mit Nickel beschichteten Partikel tauchen in Form von Ketten oder Clustern auf. Die Schichtdicke entspricht hierbei 50 nm. Zudem werden neben der Partikel, SiO_2 -Teilchen mit Nickel ummantelt. Die Erzeugung von sauberen Grenzschichten, die Vermeidung von Clusterbildungen, das Verhindern der Beschichtung ungewollter Strukturen sowie die Verkleinerung der NP auf max. 100 nm sollte als Optimierungsziel festgehalten werden.

5.2 Chemische Partikelzusammensetzung

Im vorherigen Kapitel wurde die Schichtstruktur allein über die Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen analysiert, und es wurde vorweggenommen, dass es sich bei den besagten Schichten tatsächlich um Eisenoxid, Siliziumdioxid und Nickel handelt. Um jedoch elementspezifische Aussagen treffen zu können und die Schichtproduktion tatsächlich

als erfolgreich einzuordnen, ist die EDX-Elementmapping Analyse notwendig.

Die erste Reihe an EDX-Mapping Aufnahmen (Abbildung 5.4) zeigt den jeweiligen Ausschnitt des $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Partikels, in denen die Elemente Eisen (rot), Sauerstoff (violett) und Silizium (grün) detektiert worden sind. Verglichen mit der Gesamtmapping-Aufnahme ist festzustellen, dass sich die Eisenatome ausschließlich im Kern befinden, umgeben von Silizium und Sauerstoff. Die Hohlräume sind besonders gut bei der Betrachtung der Kernmitte im Fe-Bild sichtbar. Die durchgängige Rotfärbung wird unterbrochen. Im Gesamtbild scheint an derselben Stelle das Silizium (grün) durch. Damit lässt sich nochmals die „Hohlstellen Beobachtung“ des vorherigen Kapitels bekräftigen.

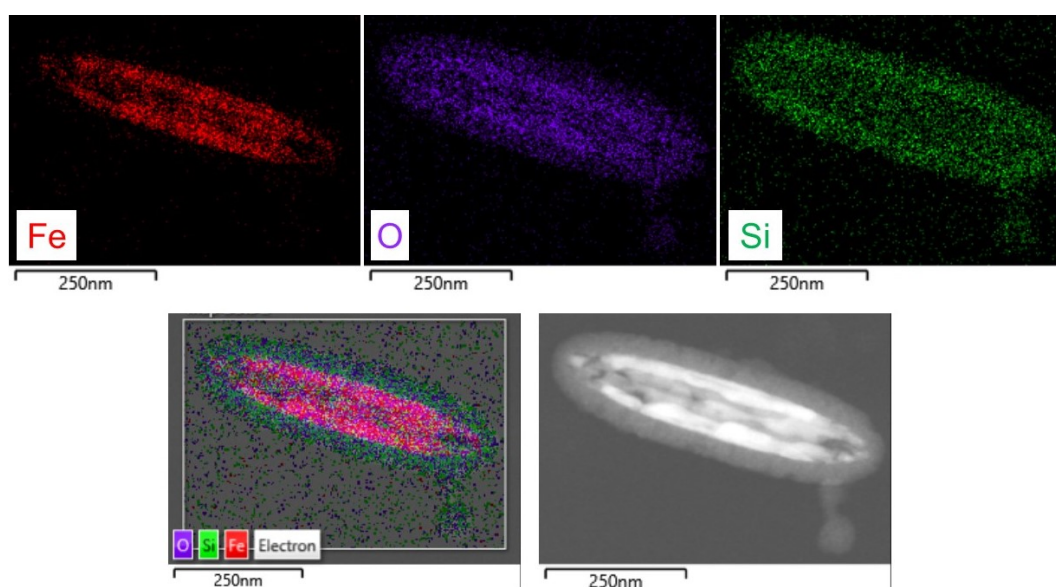


Abbildung 5.4: (1. Reihe): EDX-Elementmapping von Eisen (rot), Sauerstoff (violett), Silizium (grün) eines $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Partikels. (2. Reihe): Gesamtmapping und STEM-Aufnahme des Partikels.

Ähnliches gilt für die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Partikel in Abbildung 5.5. Eisen (rot) befindet sich im Zentrum, umgeben von Sauerstoff (violett), Silizium (cyan). Dabei umhüllt Nickel (grün) nicht nur die Ellipsoide, sondern auch anderweitige Strukturen. Diese Strukturen sind bereits in der Abbildung 5.4 als sphärische Partikel zu sehen. Anhand der grünen und violetten Färbung dieses Partikels lässt sich auf die Elemente Silizium und Sauerstoff schließen.

Das Ummanteln von SiO_2 -Partikeln, könnte den Anteil an Nickel erhöhen. Inwiefern diese Befürchtung begründet ist, kann anhand der Betrachtung der Abbildung 5.6 geklärt werden. Erstens fällt das Volumen der SiO_2 -Partikel im Vergleich zu den Ellipsoiden geringer aus und zweitens sind die Partikel lediglich für ca. jedes zehnte Ellipsoid vorzufinden. Die Beschichtung der SiO_2 -Partikel mit Nickel sollte demnach keinen dominanten Effekt auf

die Zusammensetzung der Probe im Gesamtbild haben.

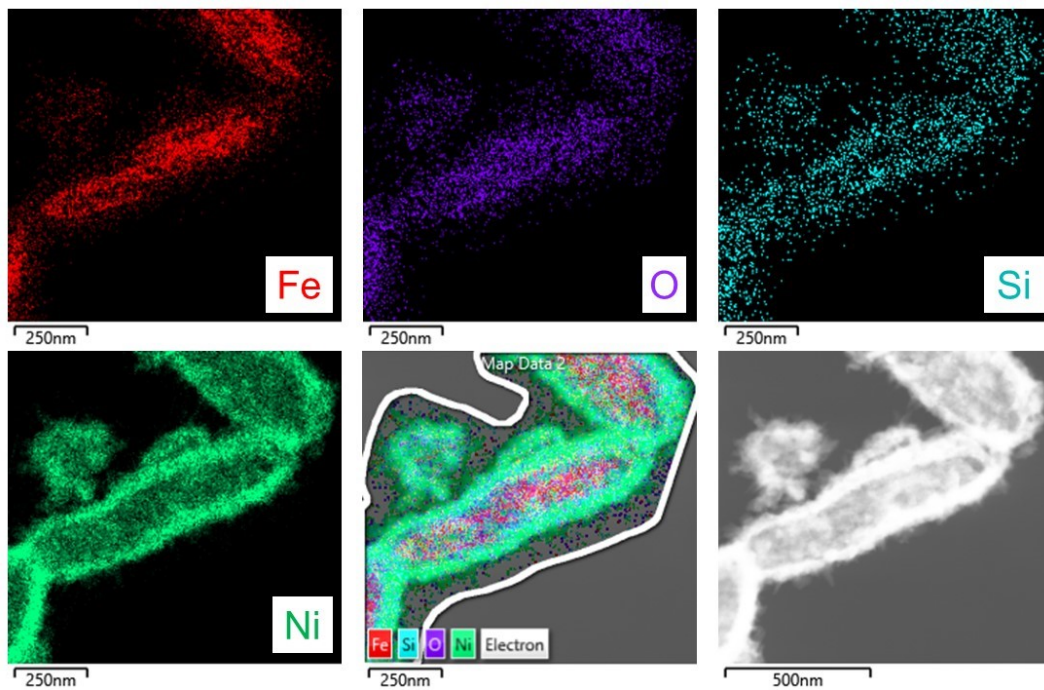


Abbildung 5.5: EDX-Elementmapping von Eisen (rot), Sauerstoff (violett), Silizium (cyan), Nickel (grün) eines $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Partikels. (2. Reihe): Gesamtmapping und STEM-Aufnahme des Partikels.

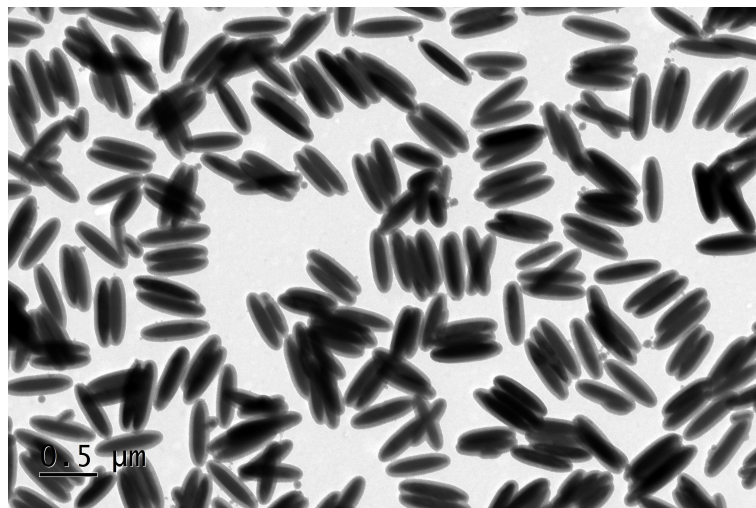


Abbildung 5.6: Transmissionselektronenmikroskopie von $\text{FeOOH}/\text{SiO}_2$ -NP bei 4000-facher Vergrößerung. Bild zur Verfügung gestellt von Ecem Tiriyaki.

Die atomare Zusammensetzung des $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Partikels aus der Abbildung 5.4 wird mithilfe der EDX-Messung (1) mit 67% Silizium und 33% Eisen angegeben. Für ein weiteres $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Partikel (Bild befindet sich im Anhang 10.4) liegt die Komposition (2)

hingegen bei 53% Silizium und 47% Eisen. Die Auswertesoftware im TEM ist auf Proben mit einer Dicke von $d < 50$ nm ausgerichtet. Die Breite und Dicke der Nanoellipsoide liegt mit 165 nm deutlich darüber. Damit sind Messabweichungen von 10 at.% und höher möglich. Um jedoch einen groben Richtwert für die Zusammensetzung der Ellipsoide angeben zu können, wurden anhand der durchschnittlichen Volumina des FeOOH und SiO₂ auf die Anzahl der Si- bzw. Fe-Atome zurückgerechnet. Damit ergibt sich eine Zusammensetzung von 55 at.% Silizium und 45 at.% Eisen. Zusammenfassend lässt sich aussagen, dass die Partikel überwiegend aus Silizium bestehen.

	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂			Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /Ni	
	(1) EDX [at.%]	(2) EDX [at.%]	Schätzung [at.%]	(3) EDX [at.%]	Schätzung [at.%]
Fe	33	47	45	7	3
Si	67	53	55	3	4
Ni				90	93

Tabelle 5.2: Atomare Zusammensetzung von Fe₃O₄/SiO₂-NP und Fe₃O₄/SiO₂/Ni-NP. (1) EDX-Messung: Abb. 5.4, (2) EDX: Abb. 10.4, (3) EDX: Abb. 5.5. Die Schätzung der atomaren Zusammensetzung wurde rechnerisch anhand der Kern- und Schichtvolumina bestimmt.

Betrachtet man die atomare Zusammensetzung der in Abbildung 5.5 dargestellten Fe₃O₄/SiO₂/Ni-Partikel, so erhält man folgende Messwerte: 90 at.% Nickel, 7 at.% Eisen und 3 at.% Silizium. Mit einer Schichtdicke von 50 nm ergeben sich für die rechnerische Abschätzung ähnliche Werte, wie für die Messung: 93 at.% Nickel, 3 at.% Eisen und 4 at.% Silizium.

Die rechnerische Abschätzung für die Ni-beschichteten Partikel stimmt mit den EDX-Messungen mit einer geringen Abweichung von lediglich 2-3 at.% überein. Dies ist vereinbar im Rahmen des Messfehlers. Die kleinen Variationen in den Messwerten können mithilfe der in Kapitel 3.3 erwähnten ZAF-Effekte erklärt werden. Grundsätzlich werden hochenergetische Röntgenquanten (hier erzeugt durch die Relaxation im Eisen-Atom) beim Durchdringen der einzelnen Schichten weniger stark gedämpft als Röntgenquanten geringerer Energie (Silizium). Damit ist die Detektion des Si-Signals $K_{\alpha}=1,74$ keV unverhältnismäßig im Vergleich zum hochenergetischen Eisen $K_{\alpha}=6,39$ keV. Das erklärt, warum der Anteil an Eisen in der (3) EDX-Messung plötzlich dominanter ist als Silizium.

Die Schichtstruktur, mit Eisenoxid als Kernmaterial, umhüllt von Silizium und Nickel,

ist anhand der EDX-Messungen als erfolgreich einzustufen. Der Eisenanteil der NP variiert dabei von Partikel zu Partikel. Nach einer groben Abschätzung sollte Silizium mit 55 at.% im Gesamtbild dominieren. Aufgrund der 50 nm dicken Nickelhülle setzt sich das Partikel aus mehr als 90 at.% Nickel zusammen.

5.3 Partikelkristallstruktur

5.3.1 Identifikation von Magnetit als Kernmaterial

Die für diese Arbeit verwendeten Partikel wurden absichtlich in Form von Ellipsoiden hergestellt, um von der mechanischen Bewegung beim induktiven Heizen zu profitieren. Aus diesem Grund wäre es von Vorteil, wenn die magnetische leichte Achse, welche durch die Kristallstruktur vorgegeben wird, parallel zur Symmetrieachse des Partikels verläuft. Dieses Unterkapitel beschäftigt sich deshalb mit der Kristallstruktur und -orientierung des Partikelkerns. Zudem soll untersucht werden, inwiefern die Kristalleigenschaften mit denen von Magnetit übereinstimmen.

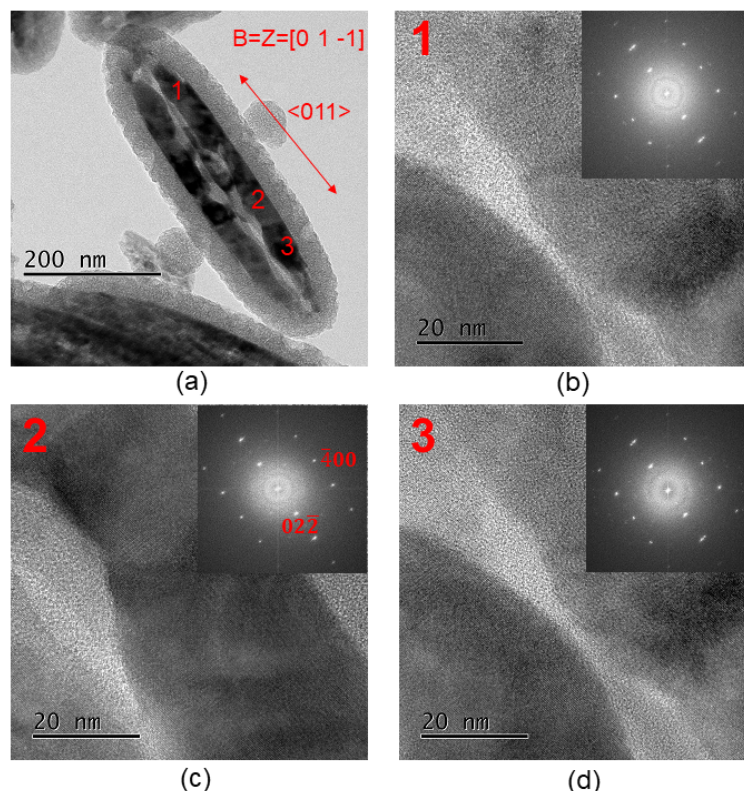


Abbildung 5.7: (a) TEM-Aufnahme eines Fe₃O₄/SiO₂-NPs. (b)-(d) Hochauflösende TEM-Aufnahmen an den in (a) rot markierten Stellen 1, 2, 3 des gleichen Partikels und die korrespondierenden FFT-Bilder.

Dazu wurde ein $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -NP im TEM analysiert. In der Abbildung 5.7a können entlang der Symmetrieachse des Magnetitkerns unterschiedliche Hell-Dunkelkontraste beobachtet werden. Dabei deuten die dunklen, fast schwarzen Regionen darauf hin, dass starke Streuung des Elektronenstrahls stattfindet. Aus Kapitel 3.1 ist bekannt, dass dies insbesondere dann auftritt, wenn der Strahl und die Kristallorientierung die Bragg-Bedingung erfüllt. Die alleinige Betrachtung des Kontrasts des Kerns lässt auf einen Polykristall schließen.

Zur Überprüfung dieser Vermutung wurden hochauflösende TEM-Bilder (kurz: HRTEM) an den rot nummerierten Stellen des Partikels (Bild 5.7a) aufgenommen. Diese HRTEM-Bilder sind in der Abbildung 5.7(b),(c),(d) dargestellt und sind ebenfalls mit 1, 2, und 3 nummeriert. Dadurch, dass der Elektronenstrahl „B“ entlang der $[0\ 1\ -1]$ -Kristallachse „Z“ orientiert, ist, kann für das entsprechende HRTEM das dazugehörige Diffraktogramm (Kapitel 3.1.1) erzeugt werden. Hierbei stellt jeder Beugungspunkt im reziproken Raum eine Gitterebene im realen Raum dar. Beim Vergleich der Beugungsbilder fällt auf, dass das Partikel an der Position 1, 2 und 3 die gleichen Beugungsreflexe mit derselben Orientierung aufweist. Es lässt sich schlussfolgern, dass der Magnetitkern wie ein Einkristall aufgebaut ist, wobei die lange Achse in $\langle 011 \rangle$ Richtung zeigt. Für Magnetit geht aus der Literatur hervor, dass die $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ Richtungen der leichten, mittleren und schweren Achse entsprechen (siehe im Anhang Abb. 10.5) [69, 70]. Die Kristallorientierung des Partikels mit $\langle 011 \rangle$ gleicht damit einer der mittleren Achsen. Die in Abbildung 5.7c markierten Beugungsreflexe sind der $(-4\ 0\ 0)$ und $(0\ 2\ -2)$ -Ebene eines FCC-Kristallgitters zuzuordnen, mit folgenden Netzebenenabständen $d_{220} = 3\ \text{\AA} \pm 0,1\ \text{\AA}$ und $d_{400} = 2,1\ \text{\AA} \pm 0,1\ \text{\AA}$. Die errechneten Werte stimmen im Rahmen des Fehlers mit den Magnetit-Werten aus der Literatur überein [71, 72]. Aus den Netzebenenabständen kann nach der Gleichung 5.1 die Gitterkonstante bestimmt werden.

$$a = d_{\text{hkl}} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (5.1)$$

Rechnerisch ergeben sich als Gitterparameter $8,4\ \text{\AA}$ bzw. $8,49\ \text{\AA}$. Mit einem Fehler von $\pm 0,1\ \text{\AA}$ liegt dieser Wert ebenfalls im Bereich der in Kapitel 5.1 erwähnten Literaturwerte für Magnetit [66, 67].

Eisenoxid kann in unterschiedlichen Oxidationszuständen, Kristallstrukturen und magnetischen Eigenschaften auftreten. Eine Zusammenfassung dieser Eigenschaften ist in der Tabelle 5.3, für die drei bekanntesten Eisenoxide Hämatit ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$), Maghemit ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) und Magnetit (Fe_3O_4), aufgelistet. Hämatit und Maghemit teilen den gleichen Oxidationszustand. Sie unterscheiden sich aber in der Kristallstruktur, was zu einer deutlich reduzierten Magnetisierung für Hämatit führt. Betrachtet man jedoch Magnetit

	Sättigungs- magnetisierung	Oxidations- zustand	Kristallstruktur
Fe_3O_4	92-100 $\frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	kubisch (invers spinel)
$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$	60-80 $\frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$	Fe^{3+}	kubisch (defekt spinel)
$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,3 $\frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$	Fe^{3+}	hexagonal

Tabelle 5.3: Vergleich zwischen Magnetit (Fe_3O_4), Maghemit ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$), Hämatit ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$). Tabelle wurde umgewandelt entnommen aus [73].

und Maghemit, so variiert der Oxidationszustand, während die Kristallstruktur sich stark ähnelt. Für den Partikelkern kann mit Hilfe des obigen kubischen Diffraktogramms lediglich bewiesen werden, dass es sich definitiv **nicht** um das hexagonale Kristallgitter von Hämatit handelt. Da $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ und Fe_3O_4 die gleichen Beugungsbilder aufweisen [74] und sich die Gitterparameter lediglich um $\approx 0,05 \text{ \AA}$ [73] unterscheiden, ist zur richtigen Identifikation des Eisenoxidkerns die Elektronenergieverlust-Spektroskopie (Kapitel 3.4) notwendig. Diese ermöglicht den Zugriff auf den Oxidationszustand.

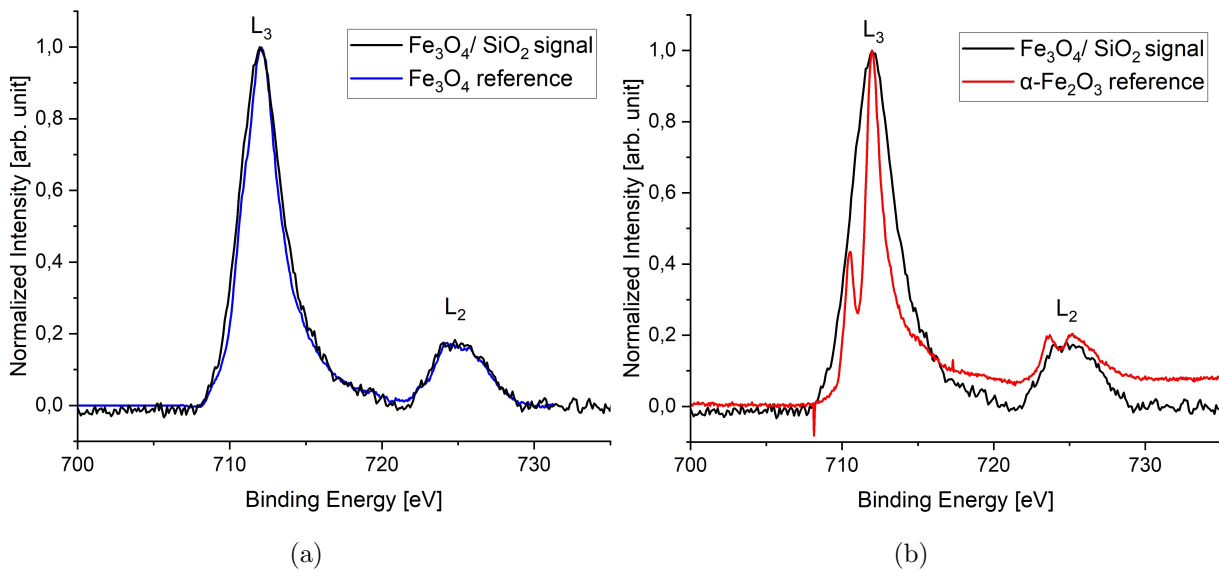


Abbildung 5.8: a) EELS-Spektrum des $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -NP in Schwarz und der Magnetit-Referenzkurve in Blau entnommen aus [75].

b) $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Referenzkurve in Rot ebenfalls entnommen aus [75].

In Abbildung 5.8 sind EELS-Spektren dargestellt, bei der die normierte Intensität gegen die Verlustenergie aufgetragen ist. Die schwarze Kurve stellt das Signal der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -NP dar. Die blaue Kurve hingegen repräsentiert die Magnetit-Referenzkurve, die mithilfe der EELS Datenbank [76] aus der Quelle [75] entnommen wurde. Beide Kurven

zeigen einen identischen Verlauf. Die L_3 – und L_2 – Kante liegt bei einer Energie von $E_{L_3} = 712$ eV bzw. $E_{L_2} = 725$ eV. Im Kapitel 3.4.2 wurde bereits demonstriert, dass sowohl α - Fe_2O_3 als auch γ - Fe_2O_3 einen dominanten Peak vor der L_3 -Kante aufweisen. Um dies erneut zu verdeutlichen, wurde aus derselben Quelle [75] eine Hämatit-Referenzkurve in Rot geplottet, in welcher der Peak bei einer Energie von $E = 710$ eV zu sehen ist. Das NP-Signal zeigt eindeutig keinen zusätzlichen Peak für diese Energie. Damit wurde die Kernstruktur als Magnetit identifiziert.

Der Partikelkern besitzt eine kubische FCC-Kristallstruktur (Raumgruppe: $Fd-3m$) mit einem Gitterparameter von $8,4 \text{ \AA}$, was sowohl ein Indiz für Magnetit als auch für Maghemit ist. Mit Hilfe der EELS-Analyse, kann jedoch Maghemit (Fe^{3+}) ausgeschlossen werden, weil das Signal des $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -NP keinen Peak vor der L_3 -Kante aufweist. Diese Beobachtung spricht für gemischte Fe^{2+} , und Fe^{3+} -Ionen im Partikelkern und damit auch für Magnetit. Anhand der TEM-Aufnahmen konnte bestätigt werden, dass es sich bei dem Kern um einen Einkristall handelt. Die Kristallorientierung von $\langle 011 \rangle$ entlang der langen Achse entspricht den mittleren magnetokristallinen Achsen eines FCC-Gitters.

5.3.2 Bestimmung des Oxidationsgrades der Nickelhülle

Metallisches Nickel oxidiert in einer sauerstoffreichen Umgebung zu NiO, mit einem Oxidationszustand von Ni^{2+} . Inwiefern es sich bei der Nickelhülle um ein Oxid handelt, ist von besonderem Interesse, da NiO als Volumenmaterial im antiferromagnetischen Zustand vorliegt [77]. Im Vergleich dazu ist Nickel ein Ferromagnet. Zur Untersuchung des Oxidationszustandes soll die Kristallstruktur der Hülle analysiert werden. Im TEM wurde das Beugungsbild (siehe Abb. 5.9b) eines Nickelpartikels (Abb. 5.9a) aufgenommen. Die Analyse des Beugungsbildes erfolgte durch die CrysTBox Software [72]. Die Anwesenheit einer ringförmigen Struktur im Beugungsbild lässt auf die polykristalline Natur des untersuchten Bereichs bzw. Partikels schließen. Jeder Ring spiegelt dabei eine definierte Netzebene im Kristallgitter wider. Die aus der Theorie bekannten Ringe für Nickel und Nickelmonoxid konnten mit einer Abweichung von 3% den experimentellen Ringen angepasst werden und sind auf der linken Hälfte des Beugungsbildes 5.9b zu erkennen. Metallisches Nickel ist in Blau und Nickelmonoxid in Rot markiert.

Folgende Punkte stellen sich heraus: Erstens überlagern sich die Beugungsringe der unterschiedlichen Netzebenen von Ni und NiO (die $(1\ 1\ 1)$ - bzw. $(0\ 0\ 2)$ -Ebene), wodurch eine Unterscheidung beider Materialien kaum möglich ist. Zweitens erscheinen keine Beugungsringe an den Stellen, die ausschließlich NiO zugeordnet werden können. Beispielsweise sind lediglich zwei Beugungsreflexe für die $(0\ 2\ 2)$ -Ebene vorzufinden, statt eines vollständigen

Beugungsrings. Damit liegt die Vermutung nahe, dass NiO nicht im gleichen Maß vorhanden ist wie metallisches Nickel. Möglicherweise ist die 50 nm dicke Nickelhülle lediglich oberflächlich oxidiert.

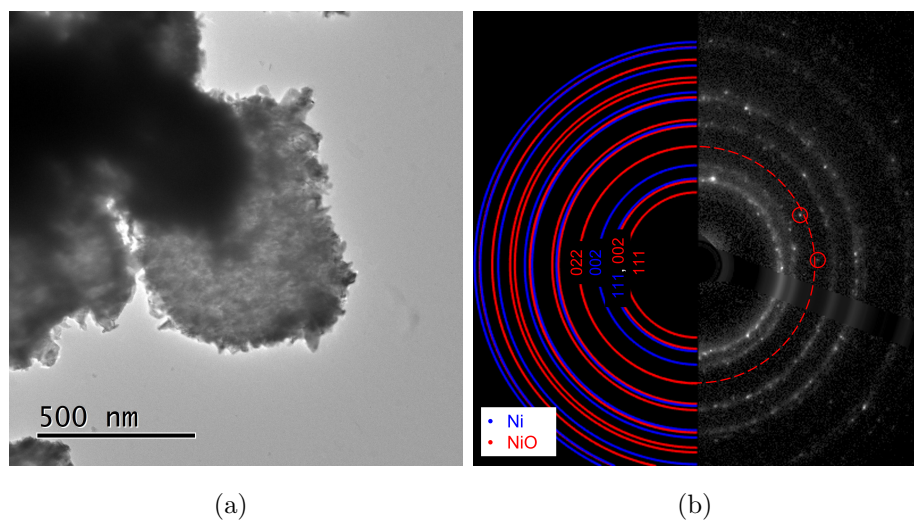


Abbildung 5.9: a) TEM-Aufnahme eines Nickel-reichen Partikels der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Probe. b) Linksseitig sind die theoretisch erwarteten Beugungsringe von Nickel in Blau und Nickelmonoxid in Rot, mit den zugehörigen Kristallebenen, zu sehen. Rechtsseitig befinden sich das Ringbeugungsbild des Nickelpartikels.

Der Netzebenenabstand von Nickel resultierend aus der (1 1 1)- sowie (0 0 2)-Ebene entspricht $d_{111} = 2,1 \text{ \AA} \pm 0,1 \text{ \AA}$ und $d_{002} = 1,8 \text{ \AA} \pm 0,1 \text{ \AA}$. Aus der obigen Gleichung 5.1 erhält man für die Gitterkonstante jeweils $a = 3,6 \text{ \AA}$, wobei der Literaturwert bei $a = 3,52 \text{ \AA}$ liegt [78]. Der Netzebenenabstand der NiO (0 2 2)-Ebene hingegen beträgt $d_{022} = 1,5 \text{ \AA} \pm 0,1 \text{ \AA}$. Damit ergibt sich ein Gitterparameter von $4,2 \text{ \AA}$. Der Literaturwert beträgt $4,17 \text{ \AA}$ [79].

Um die Vermutung einer oxidierten Nickelhülle zu überprüfen, sollen wie im vorherigen Unterkapitel die EELS-Spektren an der Nickelkante analysiert werden. Die Referenzspektren wurden aus der EELS Datenbank [76] aus der Quelle [75] entnommen. In Schwarz ist das Signal der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -NP zu sehen, während die blaue Kurve das Nickelsignal und die rote Kurve das Nickelmonoxidsignal repräsentiert. Das Partikelsignal scheint dabei Artefakte sowohl vom Nickel (860 eV bis 865 eV) als auch vom NiO (857 eV bis 860 eV) aufzuweisen. Im Beugungsbild wurde bereits erwähnt, dass eine eindeutige Zuordnung aufgrund der Überlappung der Ni- und NiO-Signale nicht möglich ist. Dies scheint hier ebenfalls der Fall zu sein.

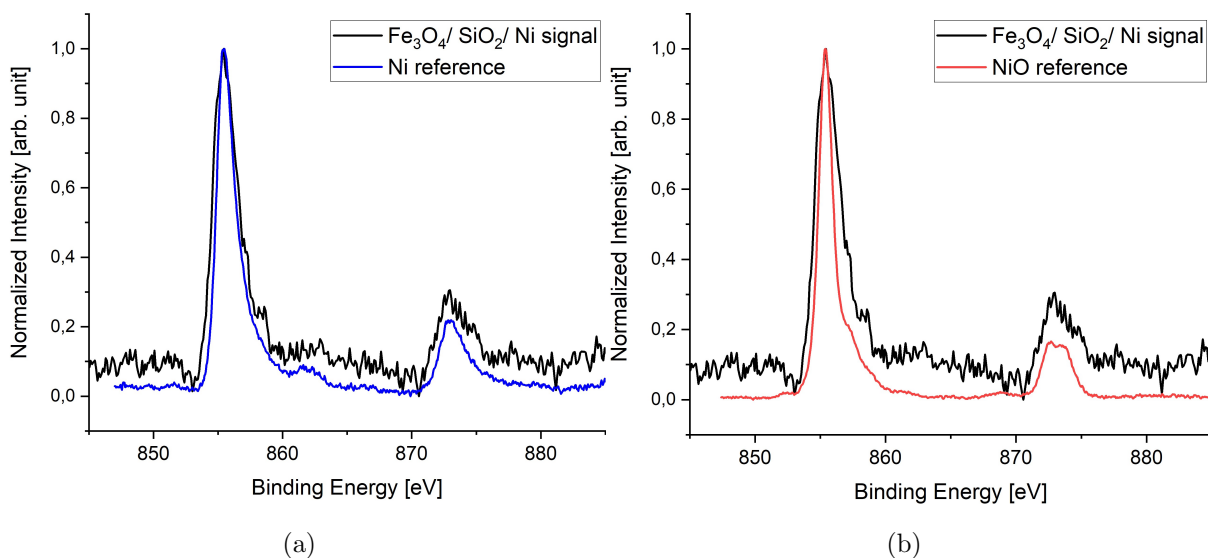


Abbildung 5.10: a) EELS-Spektrum des $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -NP in Schwarz und der Ni-Referenzkurve in Blau entnommen aus [75].

b) NiO-Referenzkurve in Rot ebenfalls entnommen aus [75].

Im nächsten Schritt wird die Oberfläche der Nickelhülle mithilfe einer HRTEM-Aufnahme genauer betrachtet. In der Abbildung 5.11 ist eine Nadel ähnliche Struktur zu sehen. Dabei trennt eine Schnittfläche (gestrichelte Linie) die Oberfläche und die innere Struktur. Das Innere zeichnet sich durch die klaren Netzebenenabstände aus. Mit Hilfe der FFT-Analyse konnte ein Abstand von $2,2 \text{ \AA} \pm 0,1 \text{ \AA}$ bestimmt werden. Für diesen Abstand kommt mit einer 8%igen-Abweichung lediglich die (1 1 1)-Ebene von Nickel mit $d_{111} = 2,024 \text{ \AA}$ [80] infrage. Die Oberfläche der Nadelstruktur erscheint im HRTEM-Bild weniger kontrastreich, was bereits ein Indiz für eine oxidierte Ni-Oberfläche ist. Zudem ändert sich die Kristallstruktur. Durch das invers-FFT Bild der Oberfläche des schwarz markierten Kastens konnte ein verkleinerter Netzebenenabstand von $1,6 \text{ \AA} \pm 0,1 \text{ \AA}$ festgestellt werden. Mit der gleichen Abweichung von 8% passt lediglich die NiO (2 2 0)-Netzebene mit einem Abstand von $d_{220} = 1,491 \text{ \AA}$ [81]. Dieser Wert ist für keinen der anderen Netzebenenabstände von Nickel wiederzufinden. Anhand dieser Testmessung an der Oberfläche kann auf eine $d \leq 2 \text{ nm}$ dicke Nickeloxid-Schicht geschlossen werden. Um jedoch genauere Informationen über die Oxidschicht und den Oxidationszustand zu erhalten, sollte im nächsten Schritt die Oberflächen-sensitive Photoelektronenspektroskopie (kurz: XPS) verwendet werden. Diese spezielle Methode ermöglicht es nämlich, die chemische Zusammensetzung und elektronische Struktur einer Oberfläche ($\approx 10 \text{ nm}$) zu analysieren.

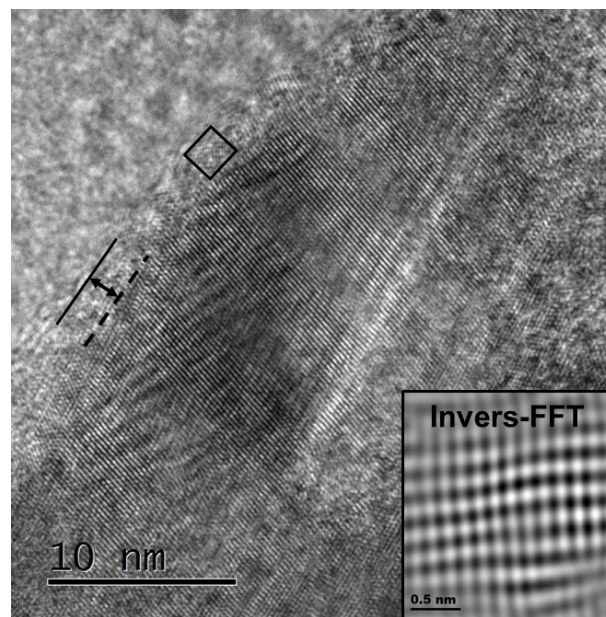


Abbildung 5.11: HRTEM-Aufnahme der Nickelhülle eines $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -NPs. Die gestrichelte Linie zeigt die Schnittfläche zwischen der NiO-Oberfläche und metallischem Nickel. Das inverse-FFT Bild entspricht der Kristallstruktur des schwarzen Kastens an der Nickel-Oberfläche.

Für dieses Unterkapitel lässt sich Folgendes zusammenfassen: Die Evaluation des Oxidationsgrades der Ni-Hülle erwies sich als schwierig, da sich die Ni- und NiO-Signale im Beugungsbild und EELS-Spektrum überlagern. Ein dominanter NiO Beugungsring wurde nicht beobachtet, weshalb sich vermuten lässt, dass die Ni-Hülle nur oberflächlich und in geringen Mengen oxidiert ist. Die HRTEM Betrachtung einer Ni-Nadel an der Nickelhülle konnte diese Vermutung bestätigen. Der aus den Beugungsringen gewonnene Gitterparameter mit $a = 3,6 \text{ \AA}$ stimmt im Rahmen des Messfehlers mit dem Nickel Literaturwert überein.

6 Magnetische Charakterisierung

Das Hauptziel dieser Arbeit ist es, Multi-Schicht Nanoellipsoide zu charakterisieren, die idealerweise kein Streufeld aufweisen und die beim Anlegen eines Magnetfeldes eine hohe Sättigungsmagnetisierung zeigen. Die erste Eigenschaft zielt darauf ab, die Agglomeration der Nanopartikel durch eine gegenseitige Anziehung zu verhindern. Die zweite Eigenschaft ermöglicht eine maximale Wärmeerzeugung im AC-Magnetfeld. Um eine richtige Interpretation der induktiven Heizmessungen zu gewährleisten, ist es erforderlich, zunächst eine Analyse der magnetischen Eigenschaften der Nanoellipsoide mit und ohne Nickelhülle durchzuführen. Dabei wird der Fokus auf die NP-Pulverproben gelegt. Die in Agarose dispergierten NP werden erst im nächsten Kapitel betrachtet.

6.1 Magnetische Charakterisierung der Formanisotropie

Mithilfe des VSM wurden die Hysteresekurven der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ - und die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Pulverprobe für einen Magnetfeldbereich von $B = \pm 9$ T vermessen (siehe Anhang Abbildung 10.6). In der Abbildung 6.1 wird lediglich ein kleiner Interessensbereich von $H = \pm 150 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$ (ca. $B = \pm 190$ mT) dargestellt. Bei der bloßen Betrachtung der Kurven wird deutlich, dass die mit Nickel beschichteten NP eine schmalere, aber länglichere Hysterese Schleife besitzt als die nickelfreien NP. Dies führt zu den in der Tabelle 6.1 gezeigten Werten der Sättigungs-, Remanenzmagnetisierung und Koerzitivfeldstärke. Zudem ist das Verhältnis M_r/M_s angegeben, was ein Maß für die verbleibende Magnetisierung im Verhältnis zur maximal möglichen Magnetisierung darstellt.

Es ist zu beachten, dass die Magnetisierungswerte in der Tabelle 6.1 auf die Gesamtmasse der NP normiert wurden. Zur Abschätzung der Magnetisierung des Magnetitkerns muss M_s von dem nicht-ferromagnetischen SiO_2 -Anteil bereinigt werden. Dazu wurde die Masse der SiO_2 -Schicht und des Magnetitkerns anhand des Volumens und der Dichte ($\rho = 5180 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ [66]) bestimmt. Der Hohlraum im Magnetit wurde bei der Berechnung berücksichtigt. Es stellt sich heraus, dass das Partikel zu ca. 50/50 gew.% aus SiO_2 und Fe_3O_4 besteht. Damit ergibt sich für die Sättigungsmagnetisierung ein Wert von $77,6 \frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$, statt $38,8 \frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Sättigungsmagnetisierung ($82,4 \frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$) eines 210 nm großen Referenz-Nanorods und kommt dem Sättigungswert von

Bulk-Magnetit von $90 \frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$ [82] sehr nahe. Dies spricht erneut für eine gelungene Synthese.

Die Verringerung des Remanenzverhältnisses von $M_r/M_s=0,29$ auf $0,17$ deutet darauf hin, dass das nickelbeschichtete Material leichter seine magnetische Ausrichtung verliert. Die Messung der Pulverprobe liefert damit ein erstes Indiz dafür, dass die Nickelhülle tatsächlich die Kern-Streifeldlinien kompensiert, auch wenn ein Zustand einer Null-Remanenz nicht ganz erreicht wird. Simulationen und magnetische Messungen an einzelnen Partikeln könnten dabei helfen, eine genaue Aussage treffen zu können. In dieser Arbeit wird sich lediglich auf die Pulvermessungen berufen.

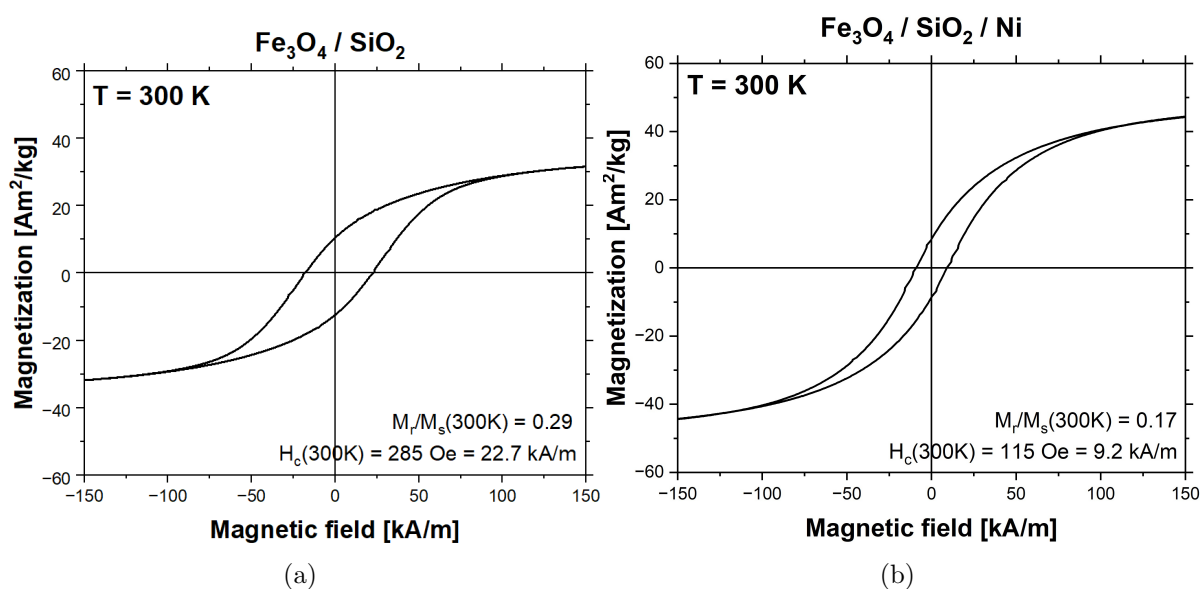


Abbildung 6.1: Hysteresekurve von der (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Pulverprobe und (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Pulverprobe jeweils bei $T=300\text{ K}$.

Werte gelten für $T=300\text{K}$	M_S	M_r	M_r/M_S	H_C
	$[\frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}]$	$[\frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}]$	$[-]$	$[\frac{\text{kA}}{\text{m}}]$
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	38,8	11,4	0,29	22,7
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$	50,8	8,6	0,17	9,2
210 nm Fe_3O_4 – NR	82,4	≈ 12	0,15	21,6

Tabelle 6.1: Vergleich der Sättigungsmagnetisierung, Remanenzmagnetisierung, des Remanenzverhältnisses sowie der Koerzitivfeldstärke für die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Pulverprobe mit einer Magnetit-Referenz [83].

Im nächsten Schritt gilt es abzuschätzen, inwiefern die Formanisotropie der NP eine Rolle

spielt. Dazu wird die Formanisotropiekonstante berechnet und mit der magnetokristallinen Konstante aus der Literatur verglichen. K_{Form} (Gleichung 6.1) lässt sich anhand der Sättigungsmagnetisierung und dem Formfaktor aus dem Kapitel 2.3.4 bestimmen. Der Formfaktor selbst ist eine Größe, welche lediglich vom Aspektverhältnis x abhängig ist. Aus Kapitel 5.1 ist bekannt, dass der Magnetitkern eine Länge und Breite von 485 nm bzw. 100 nm besitzt. Daraus folgt $x = \frac{485 \text{ nm}}{100 \text{ nm}} = 4,85$, welches in die Formel 2.13 eingesetzt, einen Wert von $N_z = N_{\parallel} = 0,058$ ergibt. Für die Sättigungsmagnetisierung wurde $77,6 \frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$ mit der Magnetitdichte ($\rho=5180 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ [66]) multipliziert und anschließend quadriert. Damit ergibt sich für K_{Form} folgendes:

$$K_{\text{Form}} = \frac{\mu_0 M_S^2}{4} \cdot (1 - 3N_{\parallel}) \quad (6.1)$$

$$K_{\text{Form}} = \frac{\mu_0 (77,6 \frac{\text{Am}^2}{\text{kg}} \cdot 5180 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3})^2}{4} \cdot (1 - 3 \cdot 0,058) \approx 42 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3} \quad (6.2)$$

Verglichen mit der magnetokristallinen Anisotropiekonstante, die sich zwischen $9 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3}$ [20] und $11 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3}$ [84] bewegt, übersteigt die Formanisotropie diesen Wert um eine Größenordnung. In diesem Fall ist die Form des Partikels die maßgebliche Größe, die die bevorzugte Richtung der Magnetisierung bestimmt, anstatt der kristallografischen Vorzugsrichtung (leichte Achse) von Magnetit. Diese Eigenschaft ist besonders wichtig für die Rotation des Partikels im AC-Magnetfeld.

Da es sich bei dem Magnetitkern um eine Hohlstruktur handelt, soll K_{Form} wie in Kapitel 2.3.4 für die Annahme eines unendlich langen Hohlzylinders berechnet werden. Dazu wird der geeignete Entmagnetisierungsfaktor N einer numerisch berechneten Wertetabelle entnommen [30], die vom Aspektverhältnis β , Radiusverhältnis des Hohlzylinders α und der magnetischen Suszeptibilität χ abhängt. Basierend auf den Abmessungen des Partikels und der Annahme, dass Ferromagneten ein $\chi \gg 1$ aufweisen, ergibt sich für $N=0,04676$ ($\alpha = 0,3$ wegen $\frac{33 \text{ nm}}{100 \text{ nm}}$, $\beta = 5$ wegen $\frac{485 \text{ nm}}{100 \text{ nm}}$, $\chi = 100$). Mit der Formel 6.1 erhält man:

$$K_{\text{Form}} = \frac{\mu_0 (77,6 \frac{\text{Am}^2}{\text{kg}} \cdot 5180 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3})^2}{4} \cdot (1 - 3 \cdot 0,04676) \approx 44 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3} \quad (6.3)$$

Dieser Wert ist nahezu identisch für K_{Form} eines massiven Ellipsoiden.

Die Sättigungsmagnetisierung der Nickel-freien NP beträgt $77,6 \frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$ und ist damit vergleichbar mit Bulk-Magnetit ($90 \frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$). Die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Partikel hingegen weisen,

wie gewünscht, eine Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung auf, wobei die Remanenzmagnetisierung abnimmt. Durch die Analyse der Anisotropiekonstanten konnte festgestellt werden, dass die Ausrichtung der Magnetisierung durch die Form des Partikels vorgegeben wird ($N_{Form} > N_{mag.krist.}$). Diese Eigenschaft der Nanoellipsoide sollte die Rotation des Partikels mit einem alternierenden Magnetfeld begünstigen und für einen zusätzlichen Wärmebeitrag durch die Brown Relaxation sorgen. Zudem wurde der Entmagnetisierungsfaktor einer unendlich langen Hohlzylinderstruktur zum Vergleich herangezogen. Es stellt sich folgende Beziehung für die NP heraus: $N_{Ellipsoid} \approx N_{Hohlzylinder}$

6.2 Minor-Hystereseschleifen-Analyse

Basierend auf den Hystereseschleifen soll eine erste Abschätzung der theoretisch möglichen Heizleistungen getroffen werden. Das Ziel ist es, Richtwerte festzuhalten oder Verhaltensmuster aufzudecken, um anschließend zu überprüfen, inwiefern diese auf die induktiven Heizmessungen übertragbar sind. Dazu werden die Minor-Hysteresekurven der NP-Pulverproben im VSM bei unterschiedlichen Magnetfeldern gemessen (Abbildung 6.2). Die Einheit der Hysteresefläche entspricht $\frac{J}{kg}$. Sie stellt also die Energie eines Zykluses dar, die pro kg NP gewonnen werden kann. Wird die Hysteresefläche nun mit der Anzahl der durchlaufenen Zyklen, also der gewünschten Frequenz, multipliziert, ergibt sich daraus die maximal mögliche Leistung pro kg NP. Diese Leistungsdichte wird Hystereseverlust genannt.

$$\text{Hystereseverlust} \left[\frac{W}{g} \right] = A_{Hyst} \left[\frac{J}{kg} \right] \cdot f \text{ [kHz]} \quad (6.4)$$

Bei der Betrachtung der Abbildung 6.2 kann wie im vorherigen Kapitel die Zunahme der Sättigungsmagnetisierung und Abnahme der Koerzitivfeldstärke für die nickelbeschichtete Probe (Abbildung 6.2b) festgestellt werden. Zudem sind die Hystereseflächen der Fe_3O_4/SiO_2 -Partikel bei kleinen Magnetfeldern, wie z.B. bei 20 mT (lila) und 30 mT (blau), deutlich größer als für die nickelfreie Probe. Damit ist eine höhere Energieerzeugung für die $Fe_3O_4/SiO_2/Ni$ -Partikel bei schwächeren Magnetfeldern zu erwarten. Die Evaluation mit bloßem Auge für die Flächen ab 35 mT gestaltet sich als schwierig. Aus diesem Grund werden die Hystereseverluste beider Proben gegen das magnetische Feld aufgetragen (Abbildung 6.3). Die verwendete Frequenz entspricht die der induktiven Heizanlage ($f=247$ kHz).

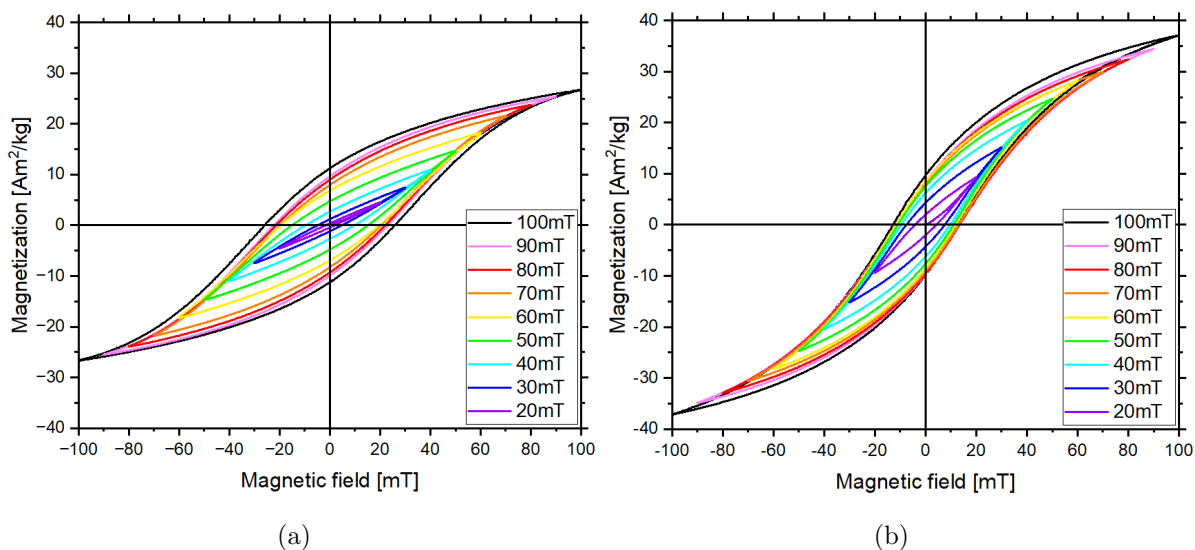


Abbildung 6.2: Minor-Hysteresekurven von der (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Pulverprobe und (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Pulverprobe ($B=20 \text{ mT} - 100 \text{ mT}$, $T=300 \text{ K}$).

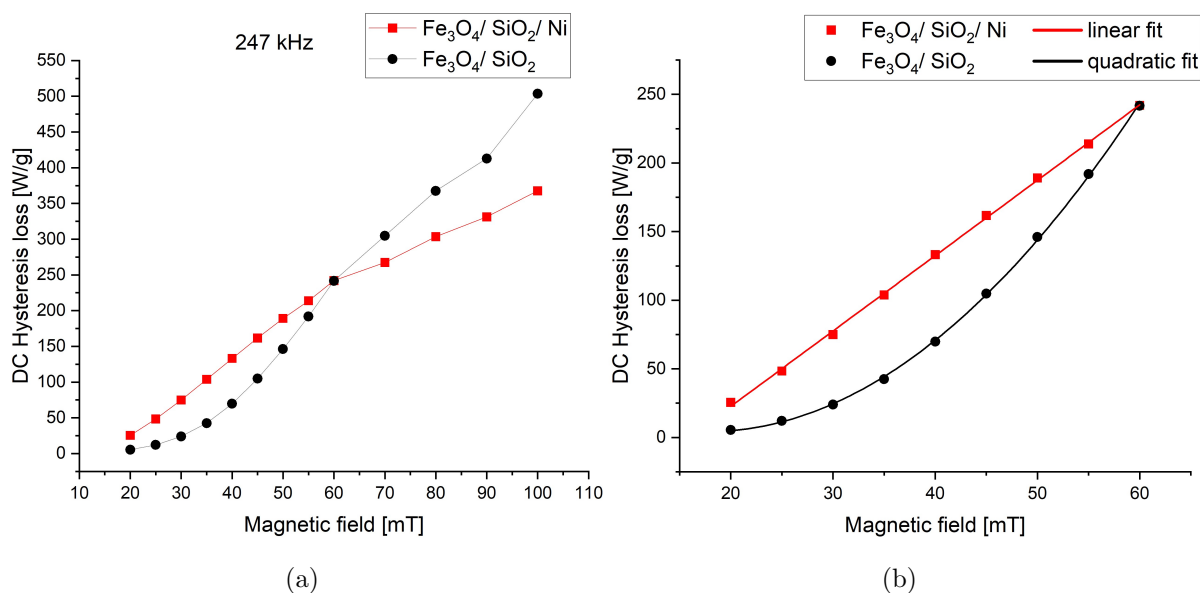


Abbildung 6.3: Verlauf der Hystereseverluste für $f=247 \text{ kHz}$ bei $T=300 \text{ K}$ der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ - und $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Pulverprobe (a) im Bereich von 20 mT bis 100 mT (b) im Bereich von 20 mT bis 60 mT mit quadratischer bzw. linearer Anpassungskurve (Fitparameter siehe Tabelle 6.2).

Die rote Kurve spiegelt die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Partikel wider, während die schwarze Kurve der nickelfreien Pulverprobe zuzuordnen ist. Es ist zu erkennen, dass die Hystereseverluste der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Probe die der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Probe im Bereich von 20 mT bis

	Fe₃O₄/SiO₂	Fe₃O₄/SiO₂/Ni
Gleichung	$f(x) = A + B1 \cdot x + B2 \cdot x^2$	$f(x) = A + B1 \cdot x$
Schnittpunkt Y-Achse A	$45,8 \pm 5,9$	$-87,3 \pm 2,1$
Vorfaktor B1	$-4,7 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,1$
Vorfaktor B2	$0,13 \pm 0,003$	

Tabelle 6.2: Anpassungsparameter für den quadratischen Fit der Fe₃O₄/SiO₂-Pulverprobe und den linearen Fit der Fe₃O₄/SiO₂/Ni-Probe.

55 mT übersteigt. Insbesondere bei einem Magnetfeld von 35 mT sind die Hystereseverluste mit $104 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ mehr als doppelt so groß, wie für die nickelfreie Probe mit $42 \frac{\text{W}}{\text{g}}$. Die Kurven schneiden sich bei 60 mT. Ab diesem Punkt kehren sich die Verhältnisse um. Konkret bedeutet das für den Interessenbereich von 20 mT bis 55 mT (entsprechend der Feldamplitude der induktiven Heizanlage), dass die Beschichtung der NP mit Nickel eine verbesserte Heizeffizienz verspricht ($26 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ bis max. $218 \frac{\text{W}}{\text{g}}$) als die nickelfreien NP ($5 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ bis max. $192 \frac{\text{W}}{\text{g}}$).

Bei einer genaueren Betrachtung der Hystereseverluste im Bereich von $B=20 \text{ mT} - 60 \text{ mT}$ (Abbildung 6.3b) fällt ein deutlich unterschiedlicher Verlauf der beiden Graphen auf. Während die Fe₃O₄/SiO₂-Partikel eine quadratische Abhängigkeit mit zunehmendem Magnetfeld aufweisen (siehe schwarze Anpassungskurve in der Abb. 6.3b), verläuft die rote Fe₃O₄/SiO₂/Ni-Kurve linear. Die Anpassungsparameter sind aus der Tabelle 6.2 zu entnehmen. Der quadratische Verlauf ist tatsächlich nach der Gleichung 6.5 ein erwartetes Verhalten. Die Linearität kann auf Basis der Formel nicht erklärt werden. Es lässt sich vermuten, dass die Dipol-Wechselwirkung zwischen dem Magnetitkern und der Nickelhülle dabei eine entscheidende Rolle spielt. Grundsätzlich stellt eine lineare Steigerung der Heizeffizienz mit dem Magnetfeld eine vielversprechende Entdeckung für künftige Anwendungen dar.

$$A_{\text{Hyst}} = \int_{-H_{\text{max}}}^{+H_{\text{max}}} \mu_0 M(H) dH$$

$$M(H) = \chi \cdot H \tag{6.5}$$

$$A_{\text{Hyst}} = \frac{\mu_0 \chi}{2} \left[H^2 \right]_{-H_{\text{max}}}^{+H_{\text{max}}}$$

Die Hystereseverluste wurden durch die Analyse der Hystereseschleifen der Pulverproben bestimmt und dienen als Indikator für die maximale mögliche Heizeffizienz der Nanopartikel. Im entscheidenden Magnetfeldbereich von 20 mT bis 55 mT sind die Verluste kontinuierlich größer für die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Partikel im Vergleich zu den nickelfreien NP. Dies lässt vermuten, dass die Nickelproben bei den AC-Messungen möglicherweise bessere Heizraten aufweisen könnten. Der genaue Ursprung des linearen Anstiegs der Hystereseverluste ist nicht vollständig geklärt, jedoch könnte die Dipol-Wechselwirkung zwischen dem Magnetitkern und der Nickelhülle eine mögliche Erklärung dafür sein. Die Entdeckung der linearen Eigenschaft ist für künftige Anwendungen äußerst vorteilhaft, da die Kontrolle über die Heizleistung problemlos durch das angelegte Magnetfeld gewährleistet ist.

7 Ergebnisse der induktiven Heizmessungen

Im vorherigen Kapitel wurden Annahmen über die Heizeffizienz beider Nanoellipsoid-Proben getroffen. Als Grundlage bediente man sich der Hystereseschleifen, die im DC-Magnetfeld vermessen worden sind. Nun gilt es herauszufinden, inwiefern die Heizeigenschaften durch das induktive Heizen mit den theoretischen DC-Werten vergleichbar sind. Es ist zu beachten, dass es sich bei den DC-Messungen um Pulverproben und bei den AC-Messungen um Agaroseproben unterschiedlicher Viskosität handelt. Damit unterscheidet sich nicht nur die Messtechnik, sondern auch der Bewegungsfreiraum der NP. Folgende Fragen sollen untersucht werden:

- 1) Ist der lineare bzw. quadratische Anstieg der Heizleistung mit zunehmendem Magnetfeld bei den AC-Messungen ebenfalls zu beobachten?
- 2) Wie verhalten sich die SLP-Werte (AC-Messung) mit der Resonanzfrequenz?
- 3) Welchen Einfluss hat die Agaroseviskosität auf die Heizleistung?
- 4) Welche maximalen SLP-Werte (AC-Messung) können erreicht werden? Sind diese vergleichbar mit den Hystereseverlusten (DC-Magnetfeld)?
- 5) Können die SLP-Werte durch Modifikationen gesteigert werden?
- 6) Sind die gemessenen Heizleistungen reproduzierbar?
- 7) Welche Fehler sind bei den Messungen zu beobachten und wie sind sie zu gewichten?

7.1 Linearer und quadratischer Anstieg der Heizleistung

Bevor auf die Heizleistungen der nickelbeschichteten und nickelfreien NP eingegangen wird, ist eine Zusammenfassung aller Probenparameter ohne Nachkommastellen in der Tabelle 7.1 zu sehen. Alle Proben mit dem Kürzel „NR“ beinhalten $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni-NP}$, während die IS-Proben nickelfrei sind. Innerhalb beider Probensets (NR und IS) repräsentiert die Agaroseprobe mit der Endung „-002“ die flüssige Probe. Sowohl NR004 als auch IS001 sind feste Proben mit der gleichen NP-Konzentration.

	NR002	NR003	NR004	IS001	IS002	IS003
Nanopartikel- konzentration [mg/ml]	2	4	2	2	1	1
Agarose- konzentration [mg/ml]	10	10	10	3	1	8
Viskosität	flüssig	fest	fest	fest	flüssig	fest

Tabelle 7.1: Nanopartikel-, Agarosekonzentration und Viskosität der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Proben (NR002, NR003, NR004) und $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Proben (IS001, IS002, IS003).

Als Erstes soll das lineare Verhalten der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -NP und das quadratische Verhalten der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -NP untersucht werden. Dazu werden die SLP-Kurven der NR004 und IS001-Probe miteinander verglichen, da sie die gleiche Konzentration und Viskosität aufweisen. In der Abbildung 7.1 sind die Heizleistungen für die Frequenzen von $f=103$ kHz (blau), 164 kHz (grün) und 247 kHz (rot) aufgetragen. NR004 (Abb. 7.1b) weist im Gegensatz zur nickelfreien Probe (Abb. 7.1a) einen linearen Anstieg der SLP-Werte mit zunehmendem Magnetfeld auf. Diese Beobachtung ist für den gesamten Frequenzbereich gültig. Für die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Agaroseprobe ist eine quadratische Anpassung im Fall der 247 kHz und der 103 kHz Werte möglich, wobei sich der Fit für die 164 kHz-Werte als schwierig erweist. Eine polynomielle Anpassung dritten, statt zweiten Grades ist hier angemessen. Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass sich der Verlauf der Heizleistung durch die Betrachtung der DC-Hystereseverluste für die AC-Messungen vorhersagen lässt. Aus der Tabelle 7.2 sind die Anpassungsparameter der IS001 und der NR004-Probe für die Frequenz von 247 kHz zu entnehmen. Vergleicht man nun die Fitparameter der DC-Messungen (Tabelle 6.2) und der AC-Messungen (Tabelle 7.2) wird deutlich, dass die Pulverproben (nickelbeschichtet und nickelfrei) höhere Heizleistungen aufweisen als die jeweiligen Agaroseproben. Es ist wichtig zu betonen, dass die DC-Messung trotz ihrer potenziellen Nützlichkeit als prognostische Methode, eine grundsätzlich unterschiedliche Messmethode zur AC-Messung darstellt. Aus diesem Grund ist ein quantitativer Vergleich beider Heizleistungen, also Hystereseverluste vs. SLP, so nicht möglich.

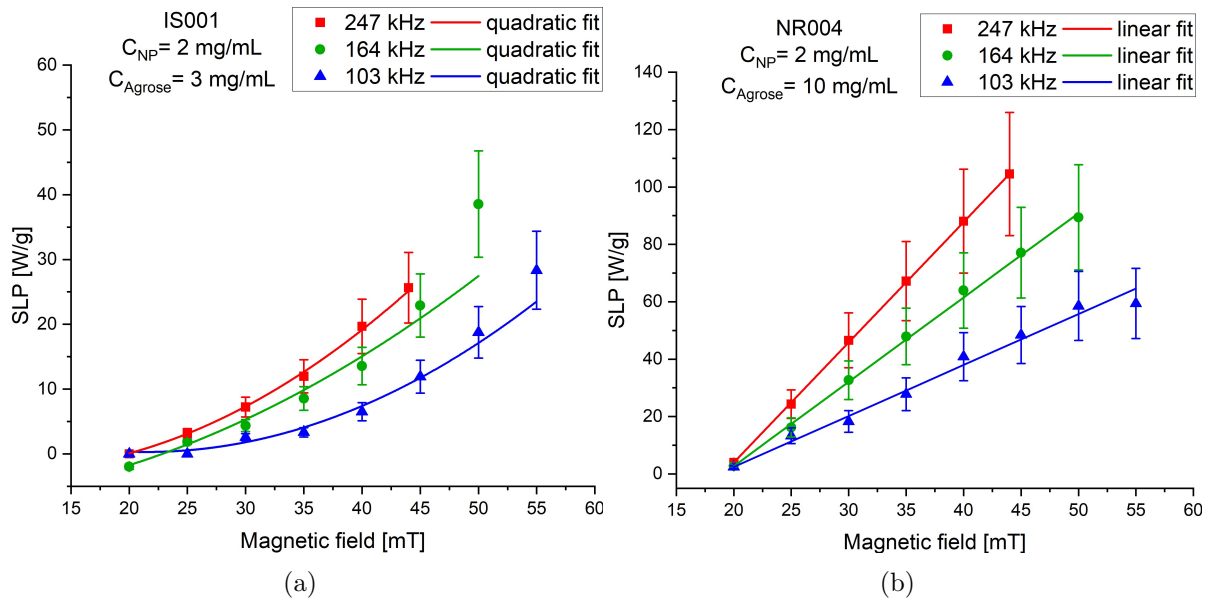


Abbildung 7.1: Auftragung der Specific loss power (SLP) mit den zugehörigen Anpassungskurven für 103 kHz, 164 kHz und 247 kHz der (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Agaroseprobe und der (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Agaroseprobe.

$f = 247 \text{ kHz}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (IS001)	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ (NR004)
Gleichung	$f(x) = A + B1 \cdot x + B2 \cdot x^2$	$f(x) = A + B1 \cdot x$
Schnittpunkt Y-Achse A	$-0,6 \pm 2,3$	$-79,8 \pm 0,6$
Vorfaktor B1	$-0,4 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,03$
Vorfaktor B2	$0,02 \pm 0,003$	

Tabelle 7.2: Anpassungsparameter für den quadratischen Fit der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Agaroseprobe und für den linearen Fit der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Probe für $f=247 \text{ kHz}$.

7.2 Frequenzabhängigkeit der Heizleistung

Für die DC-Messungen wurde die Annahme getroffen, dass sich die Hystereseverluste linear zur Frequenz verhalten. Zur Überprüfung dieser Annahme werden die SLP-Werte der Proben gegen die drei verwendeten Frequenzen $f=103 \text{ kHz}$, 164 kHz und 247 kHz aufgetragen (siehe Abbildung 7.2). Für die Frequenz von $f=247 \text{ kHz}$ wurde der SLP-Messwert bei $B=44 \text{ mT}$ und für $f=103 \text{ kHz}$ bzw. 164 kHz wurde er für $B=45 \text{ mT}$ verwendet. Die

Geradengleichungen der linearen Anpassungen können hierbei aus der Tabelle 10.1 im Anhang entnommen werden.

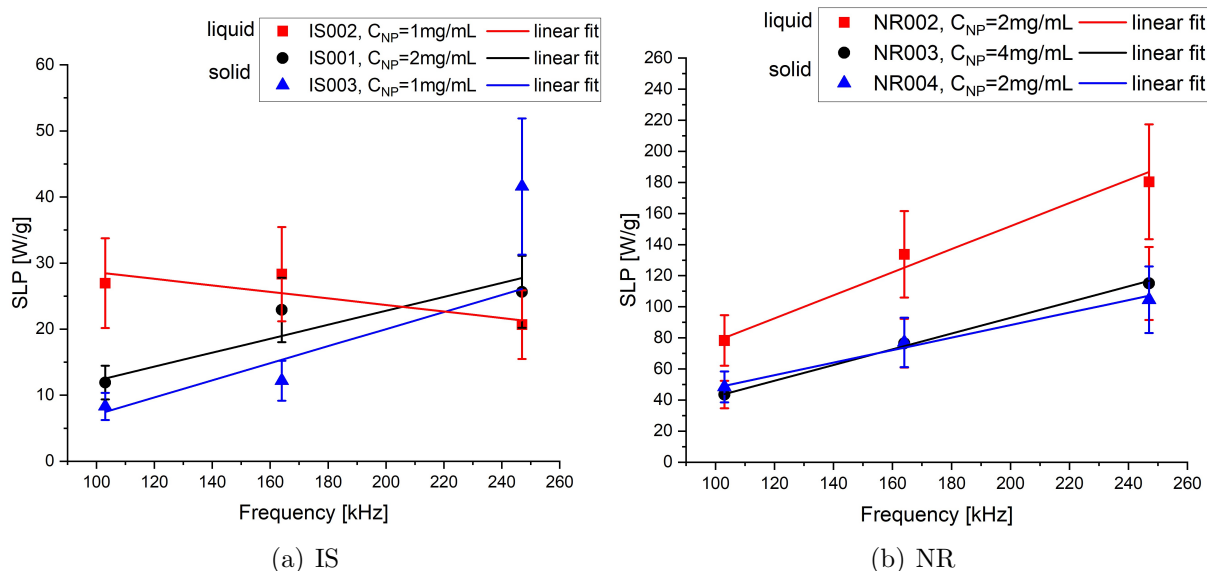


Abbildung 7.2: Auftragung der SLP-Werte ($B=44$ mT - 45 mT) gegen die Frequenz der (a) IS002, IS001, IS003 Proben und der (b) NR002, NR003, NR004 Proben mit den jeweiligen linearen Anpassungen.

Für die feste Probe IS001 (schwarz) und IS003 (blau) ist eine Steigerung der Heizleistung mit zunehmender Frequenz festzustellen. Dabei weist IS003 (blau) zu Beginn den geringsten SLP-Wert mit $SLP = 8 \frac{W}{g}$ auf. Für $f=247$ kHz hingegen zeigt sich der höchste SLP-Wert mit $SLP = 42 \frac{W}{g}$. Interessanterweise ist das gegenteilige Verhalten für die flüssige Probe IS002 (rot) zu beobachten. Bei der kleinsten Frequenz liegt der Wert bei $SLP = 27 \frac{W}{g}$ und bei $f=247$ kHz sinkt er auf den niedrigsten Wert von $SLP = 20 \frac{W}{g}$. Diese Beobachtung ist weder vereinbar für die SLP-Gleichung bei Relaxationsprozessen (Kapitel 2.4.2) noch für die SLP-Gleichung bei Hystereseverlusten (Kapitel 2.4.1). Betrachtet man die blaue, lineare Fit-Kurve, so führt der drastische Anstieg des SLP-Wertes für IS003 dazu, dass eine lineare Anpassung nicht möglich. Lediglich für IS001 (schwarz) und die flüssige Probe IS002 (rot) ist im Rahmen des Fehlerbalkens eine Anpassung realisierbar. Vergleicht man diese Messergebnisse mit den $Fe_3O_4/SiO_2/Ni$ -Proben, so sieht man für jede NR-Probe eine eindeutige, lineare Abhängigkeit der Heizleistung mit der Frequenz. Dabei weist die flüssige NR002-Probe eine deutlich höhere Heizleistung und Steigung auf. Scheinbar scheint die Probenviskosität eine entscheidende Rolle bei den erzielten SLP-Werten zu spielen. Dies wird im nächsten Kapitel thematisiert. Warum die IS003-Probe unerwartet hohe und die IS002-Probe niedrige SLP-Werte aufzeigt, muss anhand von Reproduzierbarkeitstests (Kapitel 8.2) genauer untersucht werden.

7.3 Heizleistungssteigerung durch Verringerung der Probenviskosität

Im Kapitel zuvor zeigt die flüssige NR002-Probe im Vergleich zu den festen Agaroseproben NR003 und NR004 durchgängig höhere SLP-Werte auf. Für die flüssige IS002-Probe konnten lediglich bei $f=103$ kHz, 164 kHz gesteigerte Heizleistungen festgestellt werden. Es liegt die Vermutung nahe, dass neben den Hystereseverlusten ein zusätzlicher Wärmebeitrag in den flüssigen Proben durch die Brown Relaxation entsteht. Eine Wärmeerzeugung durch die Bewegung bzw. Reibung der NP ist nämlich weder in den Pulverproben noch in den festen Agaroseproben möglich.

Zunächst werden die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Agaroseproben betrachtet. In der Abbildung 7.3 ist die Heizleistung der festen Proben NR003 (schwarz) und NR004 (blau), und der flüssigen Probe NR002 (rot) für eine Frequenz von (a) 103 kHz und (b) 247 kHz dargestellt. NR003 und NR004 weisen unabhängig von ihrer NP-Konzentration nahezu den identischen Verlauf der Heizleistung mit zunehmendem Magnetfeld auf. Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass der SLP-Wert eine auf die NP-Masse normierte Größe ist, wodurch die NP-Konzentration keine Rolle spielt. Damit ergibt sich ein SLP-Mittelwert von $\frac{\text{SLP}(\text{NR003})+\text{SLP}(\text{NR004})}{2}=61 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ ($f=103$ kHz, $B=55$ mT) und $109 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ ($f=247$ kHz, $B=44$ mT).

Vergleicht man nun dies mit der flüssigen NR002 Probe (rot), so werden Werte von $100 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ ($B=55$ mT, $f=103$ kHz) und $180 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ ($B=45$ mT, $f=247$ kHz) erreicht. Für die Frequenz 103 kHz bedeutet das eine SLP-Steigerung von **63%** (von $61 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ auf $100 \frac{\text{W}}{\text{g}}$) und für 247 kHz ein Zuwachs von **65%** (von $109 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ auf $180 \frac{\text{W}}{\text{g}}$). Die SLP-Graphen für $f=164$ kHz sind im Anhang (Abb. 10.7) aufgeführt. Hier konnte sogar eine Steigerung von **72%** beobachtet werden.

Für die flüssige Probe bedeutet dies, dass neben den Hystereseverlusten die Brown Relaxation einen zusätzlichen Beitrag zur Gesamt-Heizleistung liefert.

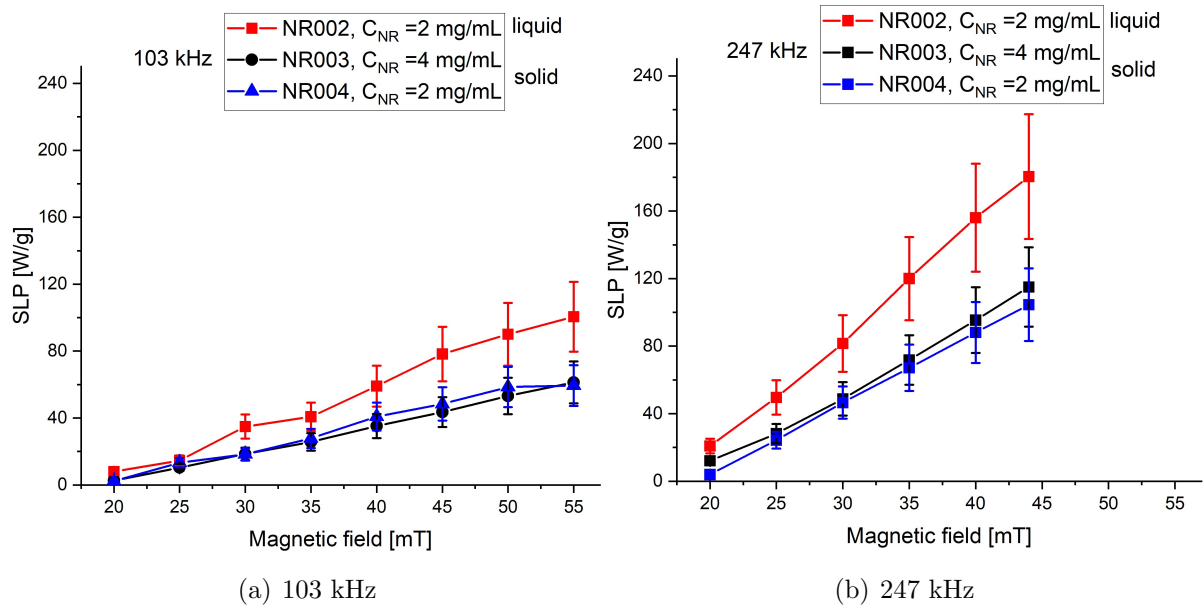


Abbildung 7.3: Auftragung der Specific loss power (SLP) der NR002, NR003, NR004 Proben für (a) 103 kHz und (b) 247 kHz.

Nun soll dieselbe Analyse für die Fe_3O_4/SiO_2 -Agaroseproben durchgeführt werden. Erneut werden die Graphen in der Abbildung 7.4 für (a) $f=103$ kHz und (b) 247 kHz verglichen. Die 164 kHz Kurve befindet sich im Anhang (Abb. 10.7).

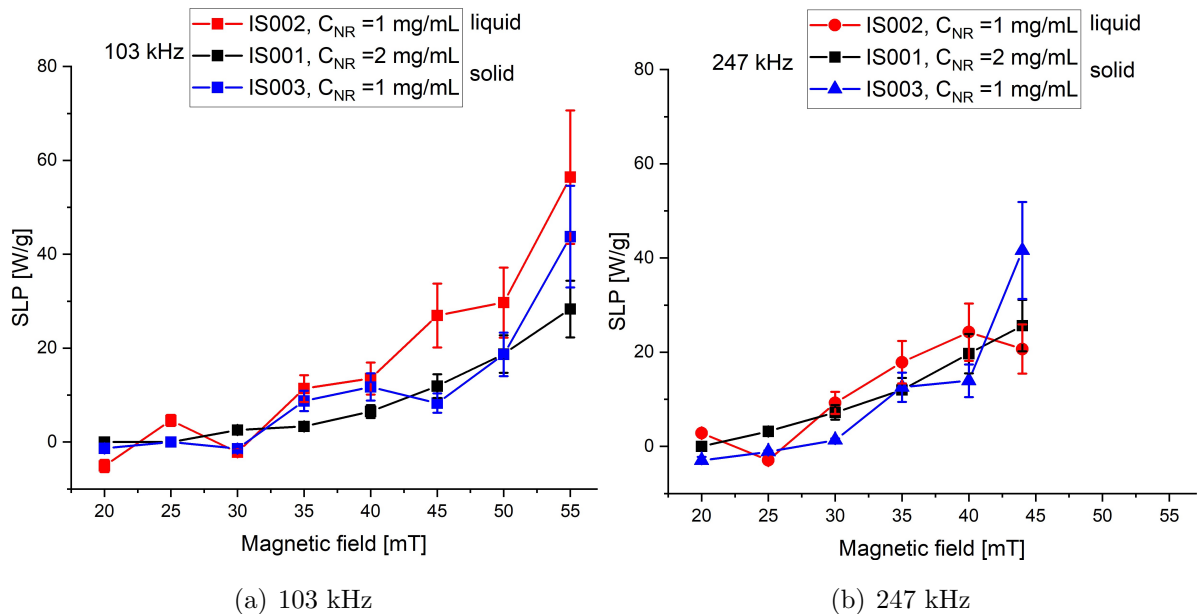


Abbildung 7.4: Auftragung der Specific loss power (SLP) der IS002, IS001, IS003 Proben für (a) 103 kHz und (b) 247 kHz.

Für die IS-Proben ist das Ermitteln einer prozentualen SLP-Steigerung schwieriger, als

für die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Proben. Die flüssige IS002 Probe scheint lediglich für $f=103$ kHz und 164 kHz die Tendenz aufzuzeigen, die festen Agaroseproben (IS001 und IS003) zu übersteigen. Dies wurde bereits in der SLP(f)-Analyse festgestellt. Die Betrachtung der Heizleistungsgraphen bei $f=247$ kHz zeigt, dass die flüssige IS002-Probe nur im Bereich von 30 mT bis 40 mT höhere SLP-Werte vorweist. Beim Erreichen des Maximalfelds von 44 mT besitzt die rote Kurve plötzlich den geringsten SLP-Wert von $20 \frac{\text{W}}{\text{g}}$, während die Heizleistung des blauen Graphen (IS003) mit $\approx 42 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ doppelt so groß ist. Bildet man den Mittelwert aller SLP-Zunahmen und -Abnahmen (für $B=44$ mT, 50 mT, 55 mT) über die drei Frequenzen, so lässt sich sagen, dass die flüssige IS002-Probe im Mittel um 12% größere SLP-Werte aufweist.

Zusätzlich dazu fallen Fluktuationen in den SLP-Werten auf. Lediglich die IS001-Kurven (Abb. 7.4a, 7.4b) zeigen eine quadratische Heizleistungszunahme. Die anderen Proben deuten einen quadratischen Verlauf an, mit starken Abweichungen des SLP-Wertes nach oben und unten. Diese Beobachtung wird im Kapitel 8.2 zur Reproduzierbarkeit der SLP-Werte und im Rahmen der Fehlerbalkenanalyse diskutiert.

7.4 Maximal gemessene Heizleistungen und Temperatur

Neben der Analyse der Probenviskosität, ist ein Vergleich der SLP-Werte mit den Literaturwerten notwendig. Zudem soll auf die höchsten Temperaturwerte eingegangen werden, um herauszuarbeiten, ob das für Krebszellen tödliche Temperaturfenster von 42 °C bis 45 °C erreicht wird. Dazu zeigt die Tabelle 7.3 die SLP-Werte der Agaroseproben (AC-Messung) und die Hystereseverluste der Pulverproben (DC-Messungen) auf. Die höchsten SLP-Werte konnten für die flüssigen Agaroseproben NR002 mit $180 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ (247 kHz) und IS002 mit $56 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ (103 kHz) gemessen werden. Diese Werte wurden in der Tabelle grau hinterlegt. Aus der Literatur sind lediglich Werte für Magnetit Nanorods bekannt, die keine Multi-Schicht-Struktur besitzen. Damit ergibt sich für Nanorods mit einer Länge von 350 nm ein SLP-Wert von $1045 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ [85] ($f=360$ kHz, $B=30$ mT, in Wasser). Ein weiteres Beispiel ist ein 75 nm langes Partikel mit $\text{SLP} = 252 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ [86], welches ebenfalls in Wasser gemessen wurde ($f=315$ kHz, $B=50$ mT). Ein Vergleich der Heizleistungen erweist sich für das induktive Heizen (Hyperthermie Messungen) grundsätzlich als schwer, weil sich die Partikeldimensionen, das Materialsystem, das Probenmedium und die Messparameter unterscheiden. Zudem existiert zur Berechnung des SLP-Wertes kein einheitliches Vorgehen für die Initial-Slope Auswertungsmethode. Manche Gruppen verwenden die anfängliche Steigung der Heizkurve in den ersten 10 Sekunden in einem Intervall von $10 - 100$ Se-

	SLP [W/g]		
	103 kHz 55 mT	164 kHz 50 mT	247 kHz 44 mT
NR002	100	134	180
NR003	61	77	114
NR004	60	77	104
DC-nickelbeschichtet	90	126	162
IS001	28	38	25
IS002	56	55	20
IS003	43	43	41
DC-nickelfrei	80	97	105

Tabelle 7.3: SLP-Werte alle Agaroseproben bei maximalem Feld (44 mT - 55 mT) der jeweiligen Frequenz (103 kHz - 247 kHz). Hystereseverluste aus den DC-Messungen für die nickelfreien und -beschichteten NP-Pulverproben.

kunden, während andere Gruppen die maximale Steigung bestimmen oder die Steigung berechnen, indem die gesamte Temperaturänderung durch die aufgewandte Zeit geteilt wird [87]. Dadurch existieren zu viele Parameter, die eine Gegenüberstellung der SLP-Werte nahezu unmöglichen machen.

Darüber hinaus ist festzustellen, dass der max. SLP-Wert von NR002 mit $180 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ die theoretisch möglichen DC-Hystereseverluste von $162 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ übertrifft. Obwohl ein direkter Vergleich dieser unterschiedlichen Messmethoden nicht möglich ist, unterstützt der erhöhte SLP-Wert die zuvor diskutierte Annahme der Brown Relaxation als zusätzliche Heizkomponente.

Im nächsten Schritt werden die Temperaturen betrachtet (Tabelle 7.4), die innerhalb der dreiminütigen AC-Messung erreicht werden. Erneut sind die Felder mit der höchsten Temperatursteigerung für die jeweilige Frequenz und das Magnetfeld grau hinterlegt. Die Temperaturen für die IS-Proben wurden absichtlich mit einer Nachkommastelle aufgelistet, da die erreichten Werte deutlich kleiner sind, als die der NR-Proben.

Während die maximalen SLP-Werte für die flüssigen Proben NR002 und IS002 gemessen worden sind, ist die höchste Temperatursteigerung für die Proben mit der höchsten NP-Konzentration festzustellen. NR003 und IS001 weisen für die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ und die

	Temperaturanstieg in 3 Minute [K]		
	103 kHz 55 mT	164 kHz 50 mT	247 kHz 44 mT
NR002	8	12	16
NR003	12	15	20
NR004	5	7	8
IS001	2,3	2,9	2,6
IS002	0,3	1,5	1,6
IS003	1,7	1,7	1,8

Tabelle 7.4: Maximale Temperatursteigerung innerhalb von 3 Minuten für alle Agaroseproben bei höchstem Magnetfeld (44 mT - 55 mT) der jeweiligen Frequenz (103 kHz - 247 kHz).

Fe₃O₄/SiO₂-NP eine NP-Konzentration mit $4 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ bzw. $2 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ auf. Dabei erreicht lediglich NR003 mit $\Delta T_{\text{max}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, das zuvor angesprochene Temperaturfenster bei einer Starttemperatur von $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Beachtet man jedoch, dass die NP in den Körper ($T_{\text{Körper}}=37 \text{ }^\circ\text{C}$) injiziert werden, so ist selbst der Einsatz der NR004-Probe bei $f=103 \text{ kHz}$ möglich. Die nickelfreien IS-Proben sind mit $\Delta T_{\text{max}} = 2,9 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Hyperthermie nicht geeignet. Dass die Fe₃O₄/SiO₂-NP geringere Heizleistungen erbringen würden, wurde bereits in den DC-Messungen erahnt und mit den AC-Messungen bestätigt. Die geringen Temperaturänderungen untermalen diese Ergebnisse zusätzlich.

Grundsätzlich lässt sich zusammenfassen, dass die DC-Hystereseverluste und die AC-SLP-Werte quadratisch für die Fe₃O₄/SiO₂-NP und linear für die Fe₃O₄/SiO₂/Ni-NP mit steigendem Magnetfeld zunehmen. Damit kann festgehalten werden, dass die Energie zur Wärmeerzeugung aus den Hystereseschleifen entspringt.

Die NP-Agarose-Proben zeigen, wie erwartet, einen linearen Zuwachs der Heizleistung mit der Frequenz. Für die IS-Proben ist eine derartige Aussage nicht möglich, da Fluktuationen in den SLP-Werten die Auswertung erschweren.

Weiterhin stellt sich heraus, dass die flüssigen Proben (NR002 und IS002) im Vergleich zu den festen Agaroseproben um 60% bzw. 12% gesteigerte SLP-Werte aufzeigen. Eine geringere Viskosität des Mediums ermöglicht somit einen zusätzlichen Wärmebeitrag, der durch die Reibung der NP mit dem Medium generiert wird (Brown Relaxation). Die höchsten Heizleistungen wurden für die flüssigen Proben und die größten Temperaturänderungen

für die Proben mit den höchsten NP-Konzentrationen festgestellt. Im Vergleich schneiden die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -NP sowohl in der Heizleistung als auch in der Temperaturänderung für jede Frequenz und jedes magnetische Feld schlechter ab, was zu erwarten war.

7.5 Steigerung der Heizeffizienz durch Kettenbildung

In der Untersuchung „Long-Range Ordering Effects in Magnetic Nanoparticles“ [3] wurden sphärische NP einem magnetischen Fixierungsfeld ausgesetzt (Abbildung 7.5), sodass sich aufgrund von Dipol-Wechselwirkungen langkettige Strukturen bilden konnten. Dieses Verfahren wurde in NP-Agarose-Proben implementiert, was zu einer effektiven Steigerung der Remanenzmagnetisierung und Koerzitivfeldstärke führt. Es konnte eine SLP-Zunahme um eine Größenordnung aufgezeichnet werden.

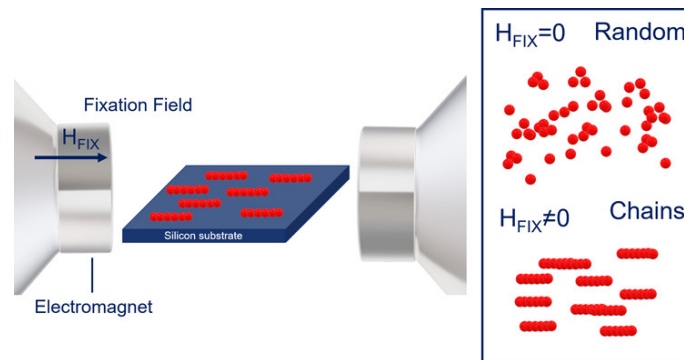


Abbildung 7.5: Graphische Darstellung einer magnetophoretischen Abscheidung von NP in einem statischen Magnetfeld. Die Abbildung wurde entnommen aus [3].

Bevor dieses Verfahren auf die Nanoellipsoid-Agarose Proben übertragen wird, muss als erstes überprüft werden, ob sich tatsächlich Ketten für die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -NP bilden. Dazu werden die NP auf ein Silizium Substrat in Anwesenheit eines Magnetfeldes, wie in der Abbildung 7.5, abgeschieden und anschließend mit dem Rasterelektronenmikroskop analysiert. Die Aufnahmen 7.6 zeigen die NP bei unterschiedlichen Vergrößerungen. In der Abbildung 7.6a können langkettige Strukturen gesehen werden, die sich vertikal durch die ganze Aufnahme (ca. $100\mu\text{m}$) strecken. Damit scheinen sich die Nanopartikel tatsächlich parallel zu den Magnetfeldlinien ausgerichtet zu haben.

Um den Einfluss dieser Kettenbildung auf die Heizleistung einschätzen zu können, werden im nächsten Schritt, wie in der Publikation [3], die Minor-Hystereseschleifen analysiert. Ziel ist es, eine Vergrößerung der Hysteresefläche festzustellen. Dazu wird die auf Silizium abgeschiedene NP-Probe im VSM für unterschiedliche Magnetfelder vermessen, indem das Magnetfeld parallel zu den Ketten orientiert ist (siehe Anhang Abb. 10.8b). Aus

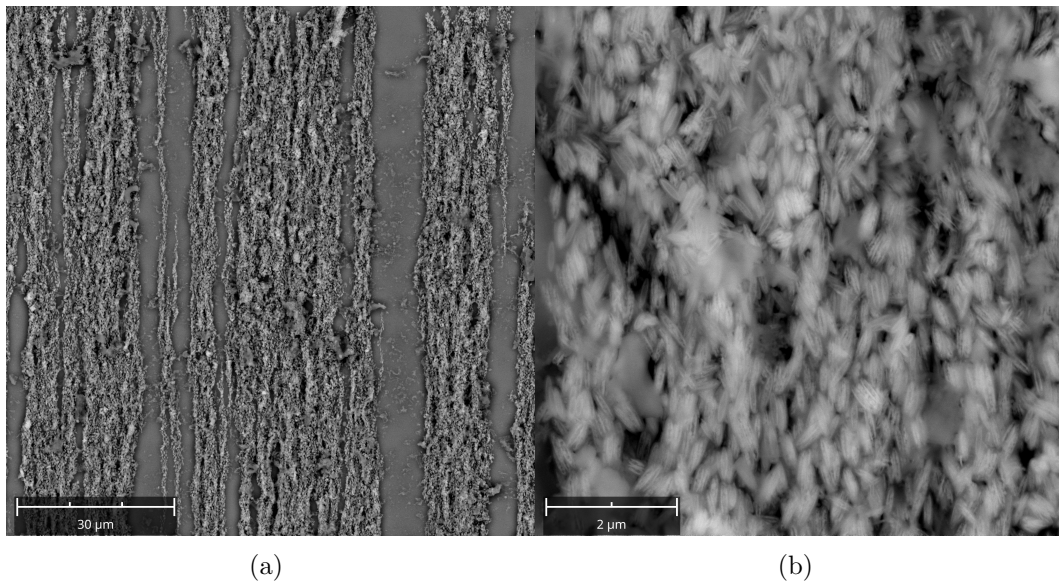


Abbildung 7.6: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Ketten nach der magnetophoretischen Abscheidung auf einem Silizium Substrat. Bild (a) und (b) zeigen die Ketten bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

der Fläche der Hystereseschleife werden die DC-Hystereseverluste nach der Gleichung 6.4 ermittelt. Die Hystereseverluste der Ketten werden daraufhin mit den Hystereseverlusten der „ungeordneten“ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Pulverproben aus Kapitel 6.2 verglichen.

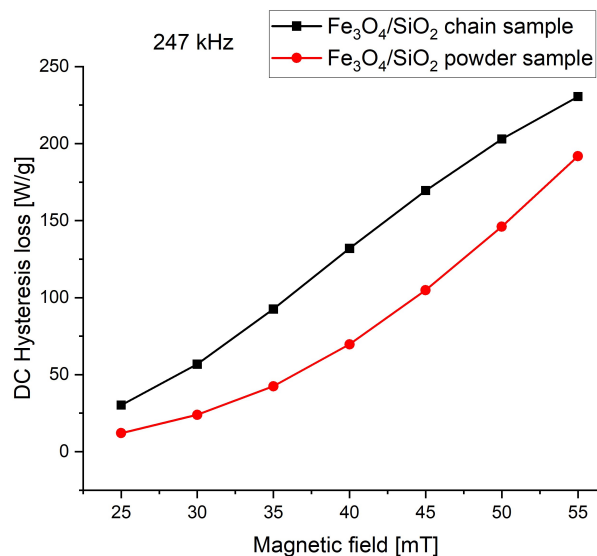


Abbildung 7.7: Hystereseverluste der (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Pulverprobe und (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Ketten. Die Magnetisierung wurde parallel zu den Ketten gemessen.

In der Abbildung 7.7 sind beide Kurven vorzufinden. Die rote Kurve ist der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Pulverproben zuzuordnen. Ihr quadratischer Verlauf wurde bereits diskutiert. Der schwar-

ze Graph hebt sich deutlich von der roten ab. Bei einem Magnetfeld von $B=40$ mT konnte eine Heizleistungszunahme von 80% und an der Stelle $B=55$ mT ein Zuwachs von 20% erfasst werden. Basierend auf den DC-Messungen kann allein mithilfe der Kettenbildung die Heizleistung gesteigert werden.

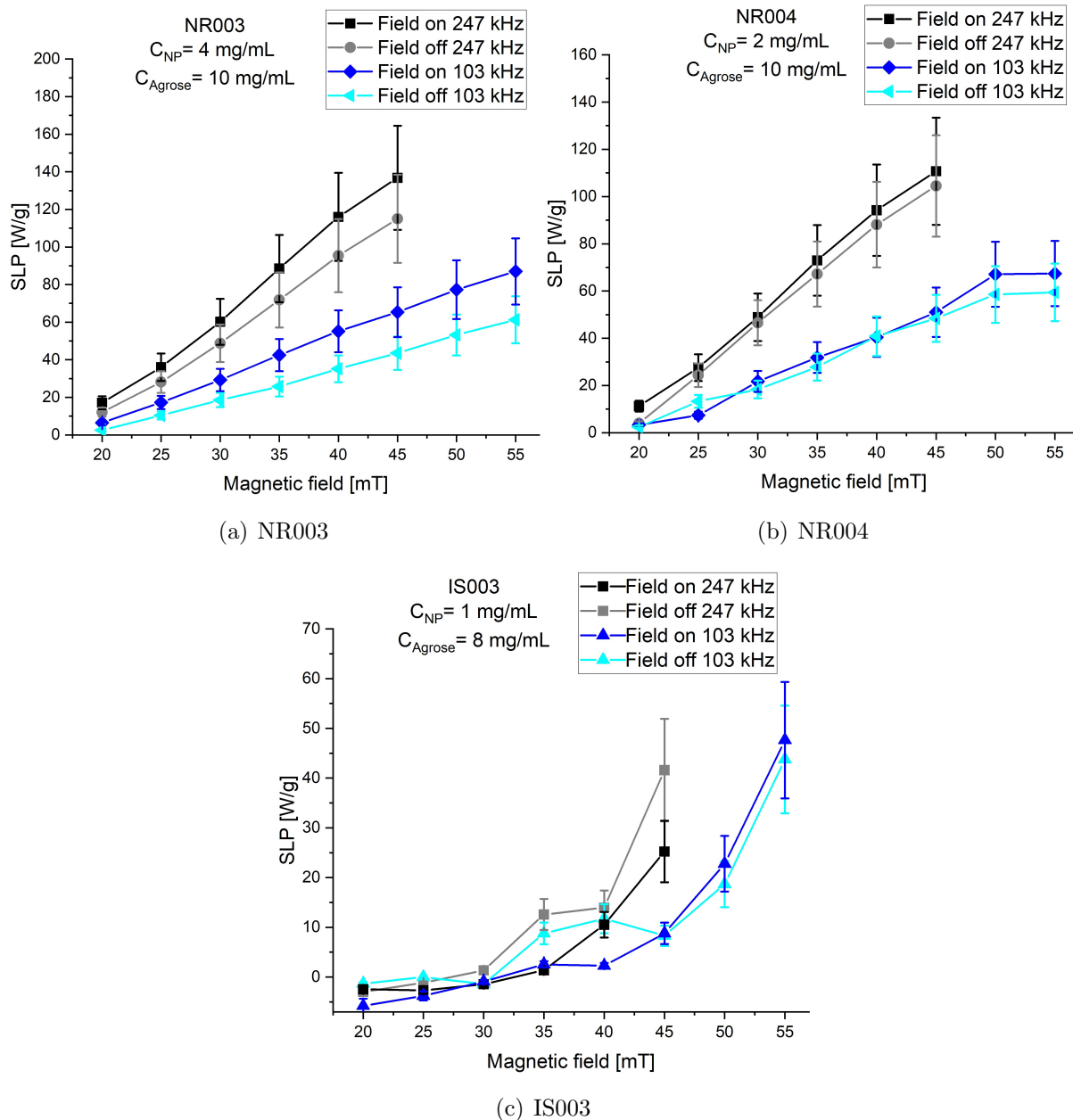


Abbildung 7.8: SLP-Werte für die (a) NR003- (b) NR004- und (c) IS003-Probe. Die schwarze und dunkelblaue Kurve entspricht der kettenförmigen Agaroseprobe bei 247 kHz bzw. 103 kHz. Die grauen und hellblauen Graphen sind den unbehandelten, ungeordneten Agaroseproben (ebenfalls für 247 kHz bzw. 103 kHz) zuzuordnen.

Nun soll die Idee für die Agaroseproben verwirklicht werden. Dazu werden die NR- und IS-Proben erhitzt, sodass sich die Agarose verflüssigt. Während des Abkühlprozesses wird die Probe mithilfe eines Magneten behandelt (siehe Kapitel 4.2), sodass sich die Ketten bilden können. Die SLP-Werte der nun geordneten Agaroseproben werden erneut mit der induktiven Heizanlage vermessen.

In der Abbildung 7.8 sind die Heizleistungen der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Proben NR003 und NR004, sowie der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Probe IS003 zu sehen. Die schwarzen und dunkelblauen Graphen repräsentieren den SLP-Verlauf bei 247 kHz bzw. 103 kHz der kettenstrukturierten Agaroseproben. Die grauen und hellblauen Kurven stellen Referenzkurven dar. Sie sind den Agaroseproben zuzuordnen, die nicht mit einem Magneten behandelt worden sind, weshalb sie mit „Field off“ betitelt wurden.

	SLP [W/g] (247 kHz, 44 mT)		
	Feld aus	Feld an	Änderung
NR003	115	137	$\approx +20\%$
NR004	105	111	$\approx +6\%$
IS003	42	25	$\approx -38\%$

Tabelle 7.5: SLP-Werte der ungeordneten Agaroseproben (Feld aus) und der Kettenproben (Feld an) sowie die prozentuale Änderung bei $f=247$ kHz und $B=44$ mT.

	SLP [W/g] (103 kHz, 55 mT)		
	Feld aus	Feld an	Änderung
NR003	61	87	$\approx +43\%$
NR004	59	67	$\approx +14\%$
IS003	44	48	$\approx +9\%$

Tabelle 7.6: SLP-Werte der ungeordneten Agaroseproben (Feld aus) und der Kettenproben (Feld an) sowie die prozentuale Änderung bei $f=103$ kHz und $B=55$ mT.

Die SLP-Werte bei maximalem Magnetfeld sind aus den Tabellen 7.5 und 7.6 zu entnehmen. Grundsätzlich zeigen die Ketten-Proben im Vergleich zu den ungeordneten Aga-

roseproben eine Zunahme in der Heizleistung auf. Die Probe mit der höchsten NP-Konzentration NR003 ($C_{\text{NP}} = 4 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$) weist mit +20% (247 kHz) und +43% (103 kHz) den größten SLP-Anstieg auf. Für NR004 mit $C_{\text{NP}} = 2 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ ist lediglich eine Zunahme von +6% (247 kHz) und +14% (103 kHz) festzustellen. Bei der nickelfreien Probe ist eine drastische Abnahme der Heizleistung von -38% bei $f=247$ kHz und eine Zunahme von +9% bei $f=103$ kHz zu beobachten.

Damit scheint sich herauszukristallisieren, dass die Kettenbildung vor allem für Proben mit einer hohen NP-Konzentration eine Rolle spielt. Eine Steigerung des SLP mit zunehmender NP-Konzentration wurde in der Publikation [3] ebenfalls notiert. Jedoch gilt dies lediglich für sphärische NP mit einem Durchmesser von 15 nm bis 20 nm. NP mit einem größeren Durchmesser zeigten tatsächlich eine verringerte Heizleistung auf. Aus diesem Grund müssen mögliche Fehlerquellen, wie die Homogenität der NP-Verteilung analysiert werden.

Mithilfe der magnetophoretischen Abscheidung konnten Ketten ähnliche Strukturen mit den Nanoellipsoiden gebildet werden. Aus den DC-Messungen geht hervor, dass die Hystereseschleifen und die daraus gewonnenen Heizleistungen für die Kettenstrukturen maximiert werden. Die Implementation dieser Idee in den festen Agaroseproben (NR004, NR003, IS003) zeigt in den AC-Messungen eine Heizleistungszunahme von bis zu über +40%. Eine gesteigerte NP-Konzentration begünstigt diesen Effekt.

8 Fehlerabschätzung

In diesem Kapitel sollen Fehlerquellen aufgedeckt und das Ausmaß des Fehlers im Gesamtkontext der SLP-Messungen eingeordnet werden. Zunächst gilt es, die Reproduzierbarkeit der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Messergebnisse zu überprüfen. Hier soll der Einfluss der Wasserkühlung und der Thermometerposition im Agarose-NP-Gel anhand von Testmessungen an der NR003-Probe ($C_{\text{NP}} = 4 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, $C_{\text{Agarose}} = 10 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$) näher betrachtet werden. Anschließend folgt eine gesonderte Fehlerbetrachtung für die nickelfreien IS-Proben.

8.1 Fehlerbetrachtung $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Agaroseproben

In der Abbildung 8.1 sind jeweils zwei Messreihen für die hochkonzentrierte NR003-Probe und die NR004-Probe zu sehen. Die schwarze und dunkelblaue Kurve entspricht der ersten Messung nach der Herstellung der NP-Agaroseprobe. Für die zweite Messreihe durchlief die Agaroseprobe folgende Schritte:

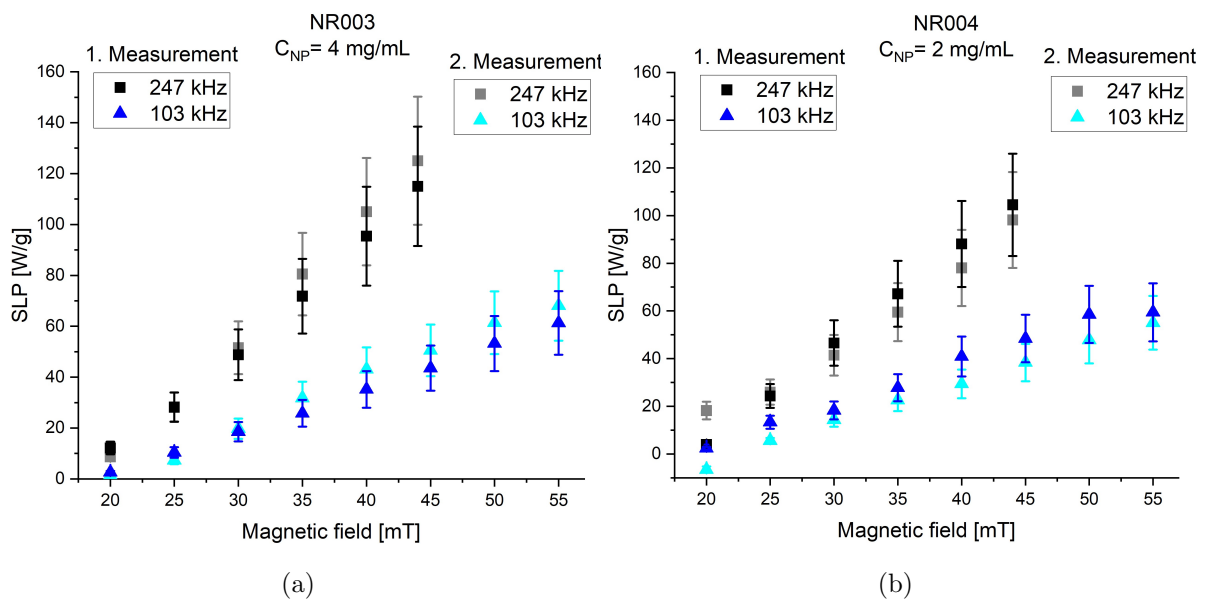


Abbildung 8.1: SLP-Graphen für die festen Agaroseprobe (a) NR003 und (b) NR004 bei $f=247 \text{ kHz}$ und 103 kHz . Die schwarze und dunkelblaue Kurve stellt die erste Messreihe dar, während die graue und hellblaue Kurve die zweite Messreihe der Agaroseprobe, nach erneutem Durchmischen, zeigt.

Als Erstes wurde die NP-Agaroseprobe auf $90 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, um die Agarose erneut zu verflüssigen. Danach konnte die Probe gründlich durchmisch und mithilfe des Eisbads

erneut zu einer Gelkonsistenz verfestigt werden. Nach diesem Vorgang wurde die zweite Messreihe durchgeführt. Die Heizleistungen sind in den grauen und hellblauen Graphen dargestellt.

Für die hoch konzentrierte NR003-Probe fällt auf, dass die Heizleistung nach der Durchmischung (2. Messreihe) konsequent größer ist als davor (1. Messreihe). Die NR004-Probe zeigt hingegen genau das gegenteilige Verhalten auf. Es ist eine durchgängige SLP-Abnahme nach der Durchmischung zu beobachten.

	SLP [W/g] (247 kHz, 44 mT)		
	1. Messreihe	2. Messreihe	Änderung
NR003	115	125	$\approx +9\%$
NR004	105	98	$\approx -7\%$
	SLP [W/g] (103 kHz, 55 mT)		
	1. Messreihe	2. Messreihe	Änderung
NR003	61	68	$\approx +12\%$
NR004	59	55	$\approx -7\%$
	SLP [W/g] (164 kHz, 50 mT)		
	1. Messreihe	2. Messreihe	Änderung
NR003	90	100	$\approx +11\%$
NR004	89	73	$\approx -18\%$

Tabelle 8.1: SLP-Werte und ihre prozentuale Änderung für die Frequenzen ($f=103$ kHz, 164 kHz, 247 kHz) zweier Messreihen für die festen Agaroseproben NR003 und NR004.

Belegt man dies mit konkreten Zahlen (siehe Tabelle 8.1), liegt die SLP-Zunahme der NR003-Probe zwischen 9% – 12% (Maximalfeld bei 247 kHz bzw. 103 kHz) und die Abnahme für die NR004-Probe liegt bei -7% (Maximalfeld bei 247 kHz bzw. 103 kHz). Im Bereich von $B=40$ mT - 50 mT der NR004-Probe ($f=103$ kHz) ist sogar eine SLP-Verringerung von 15% – 30% festzustellen. In der Abbildung 8.1 wurden die Kurven für $f=164$ kHz zwar nicht gezeigt, aus der Tabelle 8.1 wird jedoch ersichtlich, dass die

prozentuale Änderung mit 11% (NR003) und -18% (NR004) größer sind als bei anderen Frequenzen. Die flüssige Probe NR002 (Anhang Abb. 10.9) zeigt kaum Abweichungen für $f=247$ kHz, dafür aber eine Änderung von $> 20\%$ bei $f=164$ kHz.

Dass die Heizleistung nach der erneuten Durchmischung der Agaroseprobe durchgängig höhere Werte für NR003 und durchgängig niedrigere Werte für NR004 aufweist, lässt vermuten, dass es einen NP-Konzentrationsgradienten im Probenbehälter gibt. Beim Platzieren des Thermometers in das NP-Agarose-Gel wird nicht exakt dieselbe Stelle, wie bei der ersten Messreihe getroffen. Gäbe es nun einen erheblichen Konzentrationsgradienten, könnten kleinste Abweichungen des Thermometers nach oben oder unten für die kontinuierlich kleineren bzw. größeren SLP-Werte verantwortlich sein. Diese Vermutung wird neben einigen anderen Tests an der festen NR003-Probe mit der höchsten NP-Konzentration überprüft.

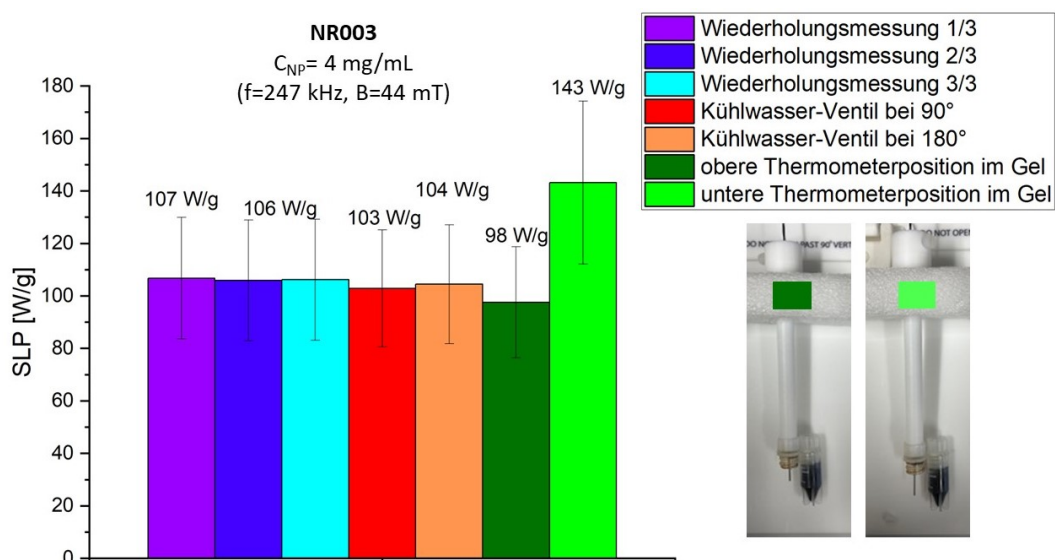


Abbildung 8.2: SLP-Werte der Probe NR003 gemessen bei $f=247$ kHz und $B=44$ mT
 1. für drei aufeinanderfolgende Messungen (lila, dunkelblau, hellblau) 2. für unterschiedliche Kühlwasser-Ventilöffnungen (rot, orange) 3. für unterschiedliche Positionen des Thermometers (siehe Fotos rechts) im NP-Agarose-Gel (dunkelgrün, hellgrün).

In der Abbildung 8.2 sind die SLP-Werte (bei $f=247$ kHz, $B=44$ mT) von drei Testreihen dargestellt:

1. Bestimmung der Heizleistung dreier aufeinander folgender Messungen (lila, dunkel- und hellblau)
2. Heizleistung gemessen bei unterschiedlichem Zufluss der Wasserkühlung

3. SLP-Wert gemessen für unterschiedliche Positionen des Thermometers im NP-Agarose-Gel (siehe Fotos rechts)

Die erste Testmessung dient dazu, einen Basiswert für die darauf folgenden Testmessungen zu bestimmen. Aus diesem Grund wurde die Heizleistung dreimal hintereinander gemessen, ohne dass jegliche Änderungen an der induktiven Heizanlage oder Thermometerposition vorgenommen wurden. Wie an den Werten $107 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ und $106 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ zu erkennen ist, gibt es eine kaum erwähnenswerte Abweichung von $1 \frac{\text{W}}{\text{g}}$.

Die Durchflussmenge an Kühlwasser für die Spule kann durch die Drehung des Wasserventils kontrolliert werden. Da sich die Probe im Hohlraum der Spule befindet, könnte eine stärkere Wasserzufuhr zu der Spule zu einer verringerten Umgebungstemperatur führen. Dies wiederum könnte die gemessene Heizleistung beeinflussen. Eine Wasserhahn-Umdrehung von 90° (rot) und 180° (orange) zeigt im Rahmen des Fehlerbalkens keine maßgebliche Veränderung auf. Somit hat die Wasserkühlung keinen Einfluss auf die Heizleistung.

Zuallerletzt wird der Thermometer absichtlich von seiner ursprünglichen Position nach oben (Abb. 8.2 Foto links) und unten (Abb. 8.2 Foto rechts) verschoben. Damit verringert sich der SLP-Wert bei grober Abschätzung um $10 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ vom Basiswert und steigert sich um $40 \frac{\text{W}}{\text{g}}$. Zwischen dem dunkel- und hellgrünen Balken ist somit ein Unterschied von über 40% festzuhalten.

Damit konnte die Inhomogenität der Nanopartikel-Verteilung auf Basis der unterschiedlichen Höheneinstellungen des Thermometers im NP-Agarose-Gel als größte Fehlerquelle identifiziert werden. Der Reproduzierbarkeitsversuch für die NR003 zeigt also grundsätzlich höhere SLP-Werte auf, weil im Vergleich zur Ursprungsmessung eine tiefere Thermometerposition eingestellt worden ist. Dadurch fand die Messung bei einer Nanopartikelreichen Umgebung statt. Bei der NR004-Probe muss der Thermometer hingegen im oberen Bereich des NP-Agarose-Gels befestigt worden sein, wodurch kleinere Heizleistungen gemessen wurden.

Der dadurch entstehende Fehleranteil bewegt sich im Rahmen von 10% bis 20% (siehe Tabelle 8.1). Da für die Probe NR004 zum Teil SLP-Änderungen von 30% (Bsp. Abb. 8.1 $f=103 \text{ kHz}$, $B=40 \text{ mT}$) beobachtet wurden, wurde im Rahmen dieser Arbeit der Fehler auf 20% festgelegt. Dieser Beitrag wurde in allen Fehlerbalken der SLP-Messungen berücksichtigt.

Für die bisherigen SLP-Messungen bedeutet das Folgendes:

1. Der SLP-Unterschied von 60–70% zwischen der flüssigen und festen NR-Proben hat tatsächlich die Brown-Relaxation als Ursprung, da diese SLP-Zunahmen nicht allein durch den NP-Konzentrationsgradienten erklärt werden kann.

2. Die SLP-Zunahme von 12%, die sich durch den Vergleich der flüssigen und festen IS-Probe ergibt, ist fragwürdig.
3. Beim Vergleich der Ketten-Agaroseproben mit den ungeordneten Referenzproben, zeigte lediglich die hoch konzentrierte NR003-Probe einen SLP-Zuwachs von 20% bis 40% auf. Nur für diese Probe könnte man mit Vorsicht argumentieren, dass die Kettenbildung zur SLP-Steigerung beigetragen hat.

Für künftige Arbeiten bedeutet dies, dass die Probenherstellung optimiert werden muss. In den Masterprojektarbeiten [88], [89] wird das NP-Agarose-Gel nicht direkt im Probenbehälter (2 cm lang, 1 cm breit) erzeugt, sondern separat in einem 10 cm langen und 1 cm breiten Kunststoffrohr produziert. Aus dem 10 cm langen NP-Gel wird lediglich ein 1 cm langes Stück verwendet, welches mittig herausgeschnitten wird. Der restliche Teil des NP-Gels wird verworfen. Messungen zeigen, dass somit eine homogene Verteilung der NP gewährleistet ist [88]. Leider konnte diese Herstellungsmethode im Rahmen dieser Arbeit nicht angewandt werden, da aus Spanien insgesamt nur 15 mg der aufwendig produzierten NP versendet worden ist.

8.2 Fehlerbetrachtung $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Agaroseproben

Analog zum vorherigen Kapitel wird die Reproduzierbarkeit der Heizleistungen für die feste Probe IS003 ($C_{\text{NP}} = 1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$) getestet. Dazu befinden sich in der Abbildung 8.3 die SLP-Kurven für (a) 103 kHz und (b) 247 kHz. Wie zuvor erwähnt, wurde für die zweite Messreihe die Probe verflüssigt, geschüttelt und anschließend wieder verfestigt. Für die dunkelblaue und hellblaue Kurve ($f=103$ kHz) stellt sich heraus, dass die SLP-Werte augenscheinlich übereinstimmen. Jedoch sind Fluktuationen, insbesondere bei kleinen Magnetfeldern, zu erkennen. Beispielsweise zeigt der hellblaue Graph bei $B=20$ mT einen SLP-Wert von $6 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ und bei $B=25$ mT einen SLP-Wert von $-7 \frac{\text{W}}{\text{g}}$. Diese Fluktuationen wurden bereits im Kapitel 7.2 und 7.3 festgestellt. Sie verhindern, dass die Kurven perfekt quadratisch verlaufen. Betrachtete man die Graphen für $f=247$ kHz, so scheinen die SLP-Werte nicht reproduzierbar zu sein. Lediglich bei $B=20$ mT und bei $B=45$ mT liegen die SLP-Werte beider Messreihen im Fehlerbereich. Zudem sind hier ebenfalls negative Heizleistungen zu beobachten.

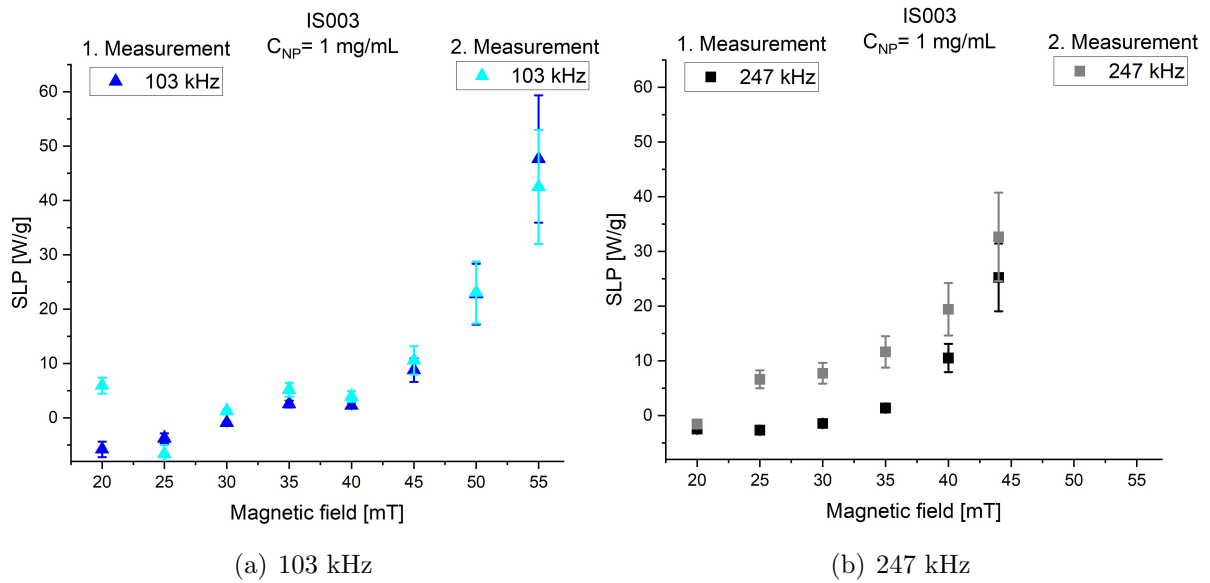


Abbildung 8.3: SLP-Graphen für die festen IS003-Agaroseprobe (a) bei $f = 247$ kHz und (b) 103 kHz. Die schwarze und dunkelblaue Kurve stellt die erste Messreihe dar, während die graue und hellblaue Kurve die zweite Messreihe der Agaroseprobe, nach erneutem Durchmischen, zeigt.

Im ersten Schritt soll die Entstehung der negativen Heizleistungen für die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Agaroseproben analysiert werden. Dazu dienen die $T(t)$ -Temperaturkurven bei $f = 103$ kHz (Abbildung 8.4a) der neu durchmischten IS003-Probe. Aus den $T(t)$ -Kurven resultieren die hellblauen SLP-Werte der Abbildung 8.3.

[Zur Erinnerung: Die NP-Agarose-Probe wird einem bestimmten Magnetfeld B und einer Frequenz f ausgesetzt. Es wird der $T(t)$ -Graph gemessen. Aus diesem Graphen wird die Steigung im Zeitfenster von 5 - 20 Sekunden bestimmt (siehe gelbe hinterlegter Balken in der Abb. 8.4b). Mithilfe der Steigung, NP-Masse und Wärmekapazität kann der entsprechende SLP-Wert berechnet werden. Es gilt also: $\text{SLP} \propto \frac{\Delta T}{\Delta t}$]

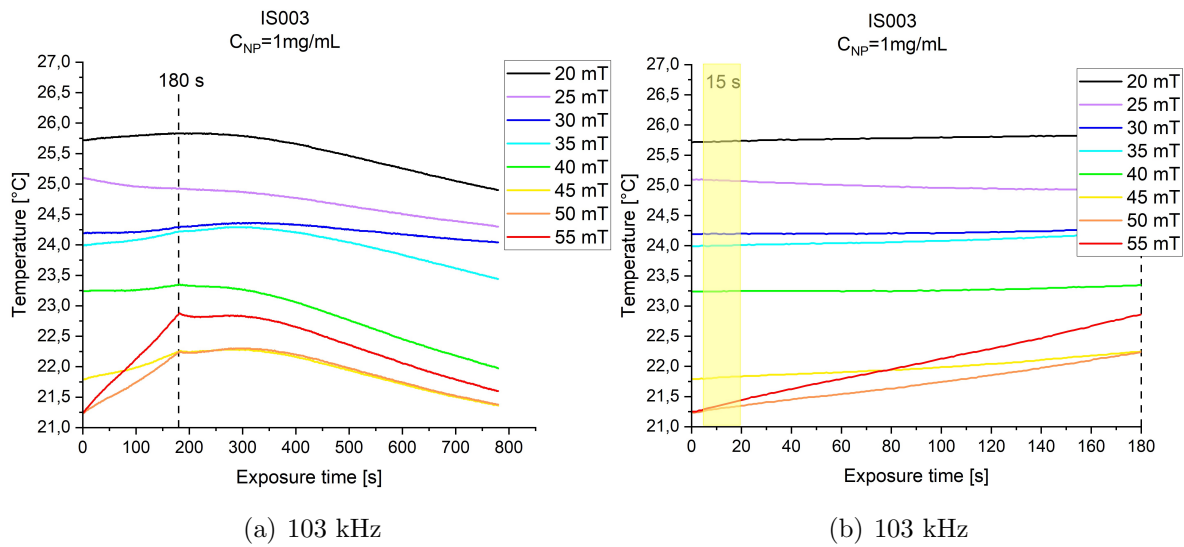


Abbildung 8.4: $T(t)$ -Heizkurven der neu durchmischten IS003-Agaroseprobe für Magnetfelder von $B=20$ mT bis 55 mT und einer Frequenz von $f=103$ kHz. (a) zeigt den Temperaturverlauf während der dreiminütigen (180 Sekunden) Heizung und der anschließenden zehnminütigen Kühlung. (b) zeigt lediglich die dreiminütige Heizung und den gelb hinterlegten Zeitbereich, aus welchem die Steigung für die SLP-Werte bestimmt wird.

Für die $T(t)$ -Kurven fällt zunächst auf, dass die Gerätetemperatur im Verlauf der Messungen sinkt. Die Starttemperatur der ersten Messung ($B=20$ mT, schwarz) liegt bei $25,7$ °C und die letzte ($B=55$ mT, rot) bei $21,25$ °C. Somit herrscht kein thermisches Gleichgewicht und die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -NP müssen der sinkenden Umgebungstemperatur entgegenwirken. Erst ab einem Magnetfeld von $B=45$ mT (gelb) ist eine deutliche Temperatursteigerung in den ersten 180 Sekunden zu erkennen. Dies wird anhand der positiven Steigung der gelben Kurve in der Abbildung 8.4b besonders deutlich. Im Vergleich dazu erscheint die Wärmeerzeugung bei kleinen Magnetfeldern besonders gering zu sein (siehe $T(t)$ -Verlauf im gelb hinterlegten Bereich). Wenn der Kühlprozess nun den Heizprozess der NP dominiert, entstehen die beobachteten negativen SLP-Werte. Beispielsweise wird für die hell-lila-Kurve bei $B=25$ mT eine Temperatursenkung in dem Zeitfenster von 5 bis 20 Sekunden (Abbildung 8.4b) beobachtet. Eine negative Steigung in der Heizleistung bei 25 mT führt wiederum zu dem negativen SLP-Wert von $-7 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ in der hellblauen SLP-Kurve (Abb. 8.3).

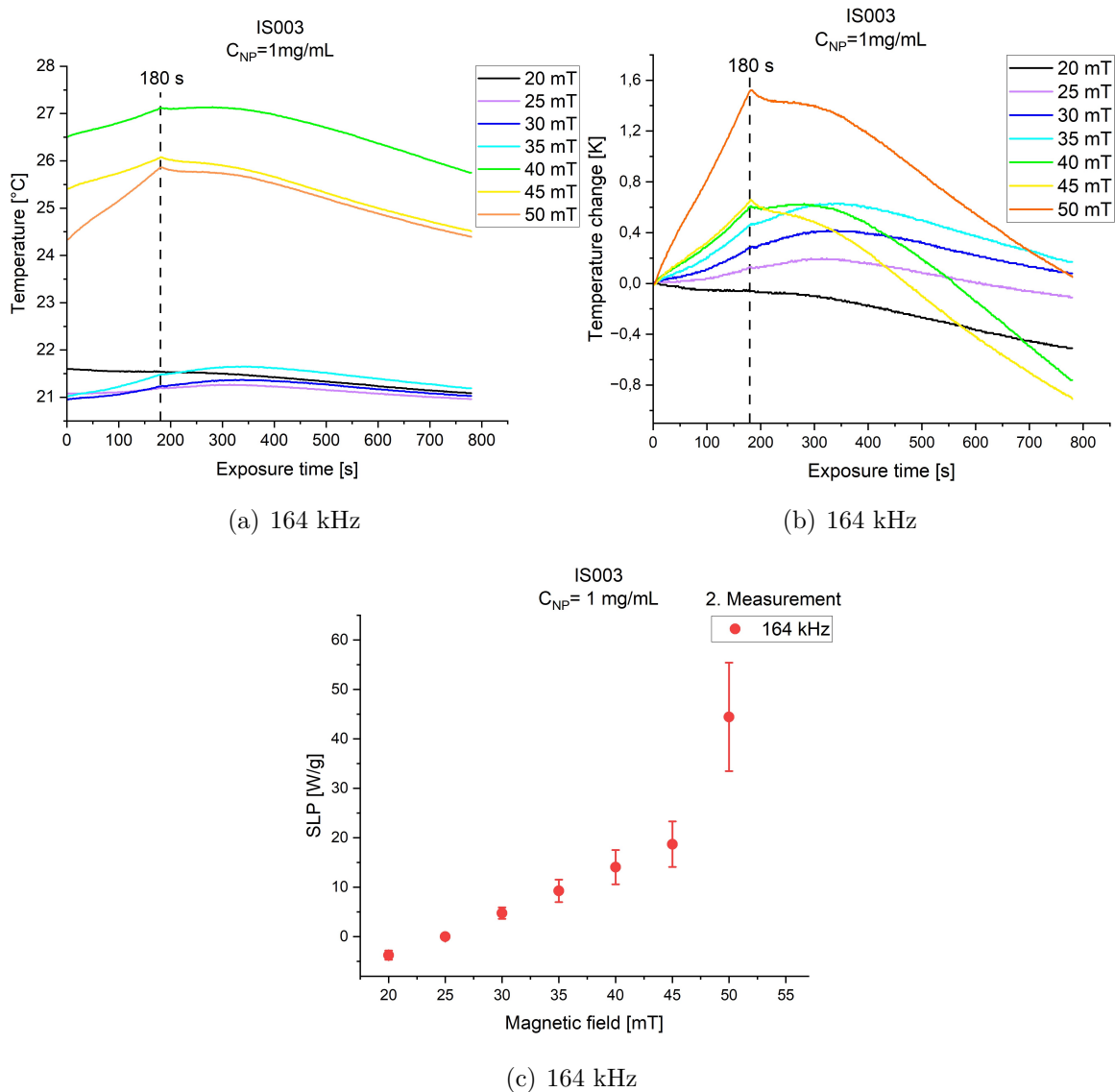


Abbildung 8.5: (a) $T(t)$ -Heizkurven der festen, neu durchmischten IS003-Agaroseprobe für Magnetfelder von $B=20 \text{ mT}$ bis 50 mT und einer Frequenz von $f=164 \text{ kHz}$. (b) Auf null normierte Heizkurven aus (a). (c) Resultierende SLP-Werte aus den $T(t)$ -Kurven.

Ein weiteres Beispiel ist in der 164 kHz Messreihe derselben IS003-Probe wiederzufinden. Die $T(t)$ -Temperaturkurven für $B=20 \text{ mT}$ (schwarz) bis 35 mT (hellblau) besitzen Starttemperaturen im Bereich von $21 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und knapp über $21,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (siehe Abbildung 8.5a), wohingegen in der 40 mT -Messung (grün) die im Gesamtbild höchste Starttemperatur ($T=26,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$) beobachtet wurde. Die darauf folgenden Messungen (45 mT (gelb), 50 mT (orange)) zeigen daraufhin deutlich geringere Starttemperaturen. Es ist anzunehmen, dass die Gerätetemperatur nur zwischenzeitlich erhöht war. Problematisch wird dies, weil eine kurzzeitige Temperaturerhöhung mit einem starken Kühlprozess einhergeht. Für 40 mT

(grün) ist dies besonders gut in der normierten Auftragung der $T(t)$ -Temperaturkurven in der Abbildung 8.5b dargestellt. Mit dem Abschalten des alternierenden Magnetfelds nach 180 Sekunden erkennt man eine starke Temperatursenkung, welche sich deutlich von der vorherigen 35 mT-Kurve (hellblau) abhebt. Die 45 mT Messung arbeitet nun gegen die Kühlung, wodurch die Steigung $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ der grünen und gelben Kurve nahezu identisch ist. Im SLP-Plot (Abb. 8.5c) resultieren diese Beobachtung in folgenden Heizleistungen: $14 \frac{W}{g}$ (40mT), $18 \frac{W}{g}$ (45 mT) und $44 \frac{W}{g}$ (50 mT). Ohne jegliche Temperaturschwankungen hätte man möglicherweise einen höheren SLP-Wert bei einem Feld von $B=45$ mT gemessen.

Nach dem Ausschalten des alternierenden Magnetfeldes fällt ein zusätzliches Merkmal an den Kurven auf. Eigentlich ist bei einem nicht adiabatischem Prozess eine exponentielle Abnahme der Temperatur mit der Zeit zu erwarten [63]. Betrachtet man jedoch die 50 mT Heizkurve, so ist ein Temperaturabfall im Bereich von 180 - 220 Sekunden zu erkennen, gefolgt von einem stagnierenden Verlauf bis $t=335$ s. Erst danach fällt die Temperatur exponentiell ab. Es ist bereits bekannt, dass der untere Bereich des NP-Agarose-Gels eine höhere NP-Konzentration aufweist. Dadurch werden dort höhere Temperaturen erreicht, als in der Mitte des Gels, wo die Temperaturmessung stattfindet. Wenn das Magnetfeld ausgeschaltet wird, beobachtet man eine sofortige Kühlung. Das entspricht dem Zeitfenster $t=180 - 220$ s. In der Zwischenzeit breitet sich die Wärme des unteren Gel-Bereichs nach oben, also zum Thermometer, aus. Dies wirkt der exponentiellen Kühlung entgegen. Es kommt zur beobachteten Stagnation.

Ohne den Themometerstest aus Kapitel 8.1 konnte auch hier für die Fe_3O_4/SiO_2 -Agaroseproben ein starker NP-Konzentrationsgradient festgestellt werden.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Heizleistungen wurden die NP-Gel-Proben nochmals erhitzt, durchmischt und verfestigt. Für die $Fe_3O_4/SiO_2/Ni$ -Agaroseproben stellt sich heraus, dass ein starker NP-Konzentrationsgradient vorhanden ist, obwohl die Verfestigung des Agarosegels im Eisbad ≈ 1 Minute dauert. Abhängig von der Thermometerposition werden deshalb mal durchgängig höher bzw. niedrigere SLP-Werte gemessen. Der Fehlerbeitrag konnte auf 20% festgelegt werden. Fluktuationen und negative SLP-Werte wurden bei den Fe_3O_4/SiO_2 -Agaroseproben beobachtet. Ursprung dieses Problems ist die Tatsache, dass die Messungen nicht adiabatisch sind und kleinste Temperaturänderungen in der Umgebung die Heizraten beeinflussen. Vor allem bei kleinen Magnetfeldern können die IS-Proben den äußeren Einwirkungen nicht entgegenwirken, da die Heizraten hier besonders gering sind. Zur Erinnerung, die größte Temperaturänderung innerhalb von 3 Minuten wurde für die IS001-Probe mit $2,9$ °C gemessen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Masterarbeit untersuchten $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Nanoellipsoide wurden in Spanien in der Zusammenarbeit mit der Universität Vigo (Fakultät für angewandte Physik) entwickelt und von M.Sc. Ecem Tiryaki und Prof. Dr. Verónica Salgueiriño zur Verfügung gestellt. Diese Arbeit verfolgte zwei wesentliche Ziele. Zum einen sollte ein kostengünstiger und hochskalierbarer nasschemischer Syntheseprozess für die Herstellung der Multi-Schicht Ellipsoide entwickelt werden, unter der Berücksichtigung, die gewünschten mechanischen und magnetischen Eigenschaften in das Partikel zu integrieren. Als Kernstruktur wurde hierfür biokompatibles Magnetit verwendet, welches mit einer nicht-ferromagnetischen Siliziumdioxid-Zwischenschicht ummantelt wurde. Die darauf abgedruckte Nickelhülle dient zur Kompensation der Streufelder. Idealerweise resultiert aus diesem Partikelbau eine Null-Remanenz, die insbesondere die Agglomeration der Partikel verhindert. Im Hinblick auf medizinische Anwendung wird dadurch der Verstopfung der Blutgefäße entgegengesteuert. Neben einer erfolgreichen Partikelsynthese beschäftigt sich das zweite Ziel mit der Untersuchung der Heizeigenschaften dieser Strukturen. Entscheidende Fragestellungen waren, inwiefern die theoretisch möglichen Heizleistungen (DC-Messung) mit denen in der induktiven Heizanlage gemessenen SLP-Werten (AC-Messung) übereinstimmen und welche Modifikationen an den Proben zur Steigerung der Heizeffizienz führen.

Die Synthese der Multi-Schicht Nanopartikel erfolgt innerhalb von 24 Stunden, wobei die Form des Partikels und die Schichtdicken gezielt über die Reaktionsdauer, die Reaktionstemperatur und den pH-Wert gesteuert werden kann. Als Ergebnis resultieren $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Nanoellipsoide mit einer durchschnittlichen Gesamtlänge und Breite von 545 nm bzw. 165 nm, die lediglich eine Standardabweichung von 10% aufweisen. Die zur Minimierung des Entmagnetisierungsfeldes gedachte Nickelhülle besitzt eine Dicke von 50 nm. Auch wenn die NP aufgrund ihrer Größe für medizinische Anwendungen ungeeignet sind, erfüllen sie sehr wohl den Zweck, den Kompensationseffekt zu testen. Als zukünftiges Ziel könnte die Synthese von kleineren Multischicht NP (≈ 100 nm) festgehalten werden.

Die morphologische und kristalline Charakterisierung der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Nanoellipsoide im TEM gibt preis, dass der Magnetitkern wie ein Einkristall aufgebaut ist, welches jedoch aus zwei Halbschalen besteht. Die Leerstelle im Zentrum des Kerns ist dabei auf den De-

hydrationsprozess von β -FeOOH auf Fe_3O_4 zurückzuführen. Diese Beobachtung wirft die interessante Frage auf, ob der Kompensationseffekt möglicherweise bereits durch die zwei Halbschalen erlangt werden kann. Eine Beschichtung mit Nickel wäre somit nicht notwendig. Messungen und Simulationen einzelner Partikel sind deshalb unerlässlich. Erste Simulationen, durchgeführt von Patrick Steinkraus, zeigen tatsächlich, dass die Halbschalen bereits ohne Nickelhülle eine verringerte Remanenz aufweisen.

Die Beugungsbild-Analyse der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -NP offenbart die polykristalline Natur der Nickelhülle. Ferner scheinen lediglich 2 nm der 50 nm Nickelschicht oxidiert zu sein. Damit besteht die Nickelhülle zum größten Anteil aus metallischem Nickel. Zur großflächigen Bestimmung des Oxidationsgrades der Hülle empfiehlt sich eine oberflächensensitive Messmethode, wie das XPS.

Die magnetischen Eigenschaften der Partikel wurden mittels VSM bestimmt. Die nickelfreien NP zeigen eine Sättigungsmagnetisierung ($M_S = 77,6 \frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$) vergleichbar zum Bulk-Magnetit auf. Für die nickelbeschichteten NP konnte sogar eine höheres M_S beobachtet werden. Vergleicht man die Remanenzmagnetisierungen beider Nanoellipsoide, so zeigen die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -NP tatsächlich eine verringerte Remanenz auf. Auch wenn die gewünschte Null-Remanenz nicht erzielt wurde, spricht die Verringerung für die Streufeldkompensation der Kern-Hülle Struktur.

Die Analyse der Hystereseverluste (DC-Messung) und Specific Loss Power (AC-Messung) liefert überraschende Ergebnisse für die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -NP. Während die Heizleistung der nickelfreien NP den erwarteten quadratischen Zuwachs mit steigendem Magnetfeld aufzeigt, wurde ein lineares Verhalten bis $B = 60 \text{ mT}$ für die nickelbeschichteten NP beobachtet. Obwohl der Ursprung dieses Verhaltens nicht vollständig verstanden ist, stellt es eine nützliche Eigenschaft für diverse Anwendungen dar. Denn über die Variation des Magnetfeldes hat man einen kontrollierten Zugriff auf die generierten Heizleistung. Da in beiden Messmethoden das gleiche Verhalten beobachtet wurde, können die DC-Messungen als nützliches Werkzeug zur Prognose der SLP-Werte genutzt werden.

Zusätzlich zu den vorherigen Beobachtungen kristallisieren sich folgende Erkenntnisse für die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Agaroseproben heraus: Eine geringe Probenviskosität geht mit einem bemerkenswerten Zuwachs von 60 – 70% der SLP-Werte einher, während eine hohe NP-Konzentration eine gesteigerte Temperaturänderung verursacht. Dadurch erzielt man eine maximale Heizleistung von $\text{SLP} = 180 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ und die maximale Temperatursteigerung von $\Delta T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Damit wird das Temperaturfenster ($43 \text{ }^\circ\text{C} - 45 \text{ }^\circ\text{C}$) zur Krebsbehandlung

definitiv erreicht. Die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Agaroseproben erreichen lediglich maximale Werte von $\text{SLP} = 56 \frac{\text{W}}{\text{g}}$ und $\Delta T = 2,9 \text{ }^\circ\text{C}$. Dass diese NP keine hohen Heizleistungen erbringen würden, hat sich bereits bei der Betrachtung der Minor-Hystereseschleifen gezeigt.

Durch die gezielte Strukturierung der NP-Agarose-Proben zu Ketten ist laut den DC-Messungen ein Heizleistungszuwachs von 20% – 80% möglich. Die SLP-Messungen zeigen eine Steigerung von 5% – 40%. Warum diese Steigerung mit Vorsicht zu betrachten ist, wurde anhand der Reproduzierbarkeitstests aufgedeckt. Für die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -NP stellt der NP-Konzentrationsgradient die größte Fehlerquelle mit einem Fehlerbeitrag von 20% dar. Jedoch konnten zum Teil Fehler von bis zu 40% gemessen werden. Der NP-Gradient hat damit signifikante Auswirkungen auf die gemessene Heizleistung. Dies erschwert eine eindeutige Interpretation der SLP-Steigerung durch Kettenbildungen. Die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Proben zeigen neben dem NP-Konzentrationsgradient ein zusätzliches Problem auf, was sich anhand von Schwankungen der SLP-Werte äußert. Hier wirken sich kleinste Temperaturschwankungen negativ auf die Messergebnisse aus. Das liegt vor allem daran, dass lediglich Temperatursteigerungen von max. $\Delta T = 2,9 \text{ }^\circ\text{C}$ erzielt werden. Diese Probleme können durch den Einsatz eines Kalorimeters und einer verbesserten Agarose-Probenherstellung behoben werden.

Basierend auf den vorliegenden Messergebnissen kann mit Gewissheit betont werden, dass erstmals und erfolgreich $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Multi-Schalen NP produziert wurden. Eine hohe Sättigungsmagnetisierung und gleichzeitig minimierte Remanenzmagnetisierung unterstreichen das Erreichen der Grundidee dieser Arbeit. Dadurch wurde eine vielversprechende Grundlage für induktive Heizmessungen geschaffen. Die Beschichtung der Multi-Schalen Nanoellipsoide mit Nickel resultiert in einer Verdreifachung der Heizleistung im alternierenden Magnetfeld und geht mit einem siebenmal so hohen Temperaturanstieg einher. Dabei liefert die Brown Relaxation insbesondere in flüssigen Proben einen zusätzlichen Wärmebeitrag von $> 60\%$. Der lineare Anstieg der SLP mit dem Magnetfeld ist eines der unerwarteten, dafür aber interessantesten Ergebnisse. Die ausgiebige Fehleranalyse ermöglicht nun eindeutige nächste Schritte zur Optimierung der Probenherstellung sowie Verbesserung der induktiven Heizanlage.

10 Anhang

Partikelsynthese

1. Synthese von Siliziumdioxid beschichtetem Akaganeit (β – FeOOH/ SiO₂)

Im ersten Schritt wird 0,1-molares Eisen(III)-chlorid Hexahydrat FeCl₃ · 6 H₂O mit 30 ml deionisiertem Wasser aufgelöst und im Ofen für 6 Stunden bei 100 °C ruhen gelassen. Dadurch werden die in Abbildung 10.1a dargestellten β -FeOOH-Nanorods (Summenformel: β -FeOOH) gebildet. Aus dieser Mischung wird nun 1 mg entnommen und mit 25 mg Cetyltrimethylammoniumbromid, kurz: „CTAB“ (Summenformel:C₁₉H₄₂BrN), 10 ml H₂O, 0,4 ml Ethanol und 100 μ L Ammoniumhydroxid (Summenformel:NH₄OH) dispergiert. Die Lösung wird für 15 Minuten im Ultraschallbad beschallt. Anschließend werden 150 μ l einer Mischung aus Tetraethylorthosilicat kurz: „TEOS“ (Summenformel:C₈H₂₀O₄Si) mit 5% Ethanol hinzugefügt und über Nacht stehen gelassen. Es entstehen die in Abbildung 10.1b aufgezeigten Siliziumdioxid beschichteten Akaganeit Nanoellipsoide.

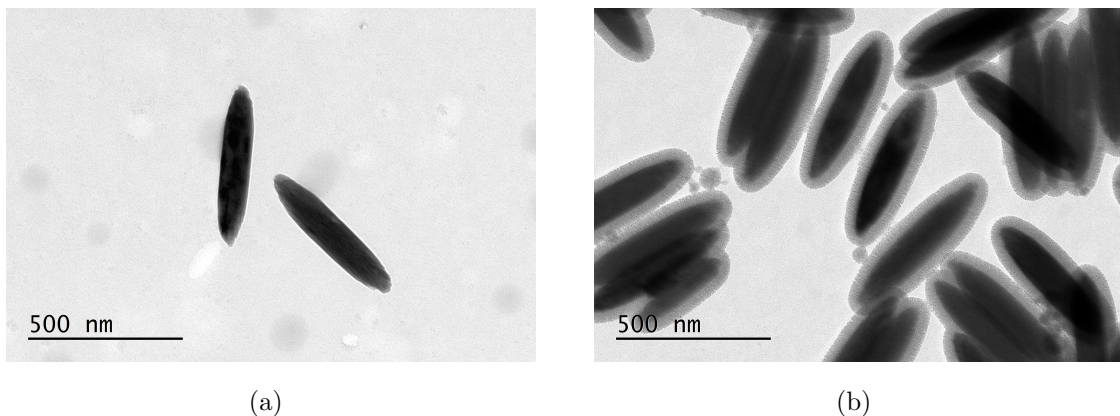


Abbildung 10.1: Transmissionselektronenmikroskopie bei 15000-facher Vergrößerung (a) der Akaganeit NP und (b) der Akaganeit NP beschichtet mit Siliziumdioxid.

2. Reduktion von Akaganeit auf Magnetit (Fe₃O₄/ SiO₂)

Die β -FeOOH/SiO₂ Nanopartikel werden bei 350 °C für zwei Stunden mit einem Gasgemisch aus Stickstoff, versetzt mit 5% Wasserstoff, behandelt. Das Inertgas Stickstoff dient lediglich dem Zweck, den Wasserstoff zu transportieren, sodass es sich an den Sauerstoff

des Akaganeits bindet. Es bildet sich Wasser. Da sich die Temperatur oberhalb von 100 °C befindet, kann der Wasserdampf problemlos mit dem Gasstrom wegtransportiert werden.

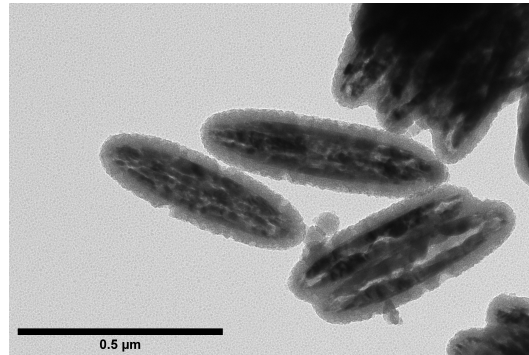


Abbildung 10.2: Transmissionselektronenmikroskopie bei 20000-facher Vergrößerung der Magnetit/Siliziumdioxid NP.

3. Beschichtung von Magnetit/Siliziumdioxid NP mit Nickel ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$)

Die Abscheidung der magnetischen Nickelschicht auf $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ erfolgt durch die Reduktion von Nickel(II)chlorid (Summenzeichen: NiCl_2) mit Hydrazin, katalysiert durch den Einsatz von Platinnanopartikeln. So wird 5 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ mit einem positiv geladenem Polyelektrolyt namens Poly(Allylamin Hydrochlorid) kurz: „PAH“ beschichtet. Folglich setzen sich die negativ geladenen Platinnanopartikel mit einer Konzentration von $\frac{0,5 \text{ mM}}{\text{ml}}$ auf die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PAH}$ NP ab (Abb. 10.3a).

Für die Nickelbeschichtung werden nun 0,25 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}$ Dispersion zu einer 10 ml wässrigen Lösung bestehend aus 0,25 Mol NiCl_2 und 2,5 Mol Hydrazin vermengt, sodass sich die Nickelhülle innerhalb von zwei Stunden bei 40 °C bildet (Abb. 10.3b).

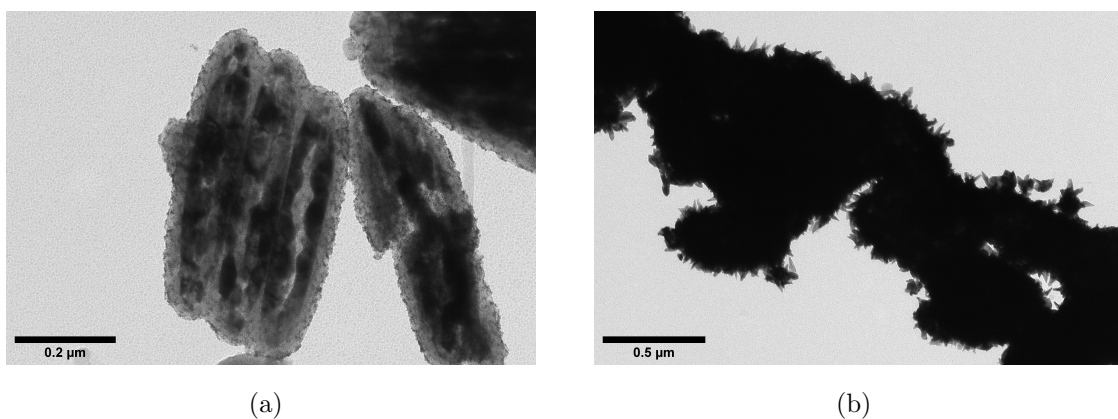


Abbildung 10.3: Transmissionselektronenmikroskopie (a) bei 25000-facher Vergrößerung der Magnetit/Siliziumdioxid/Platinnanopartikel Ellipsoide. (b) bei 10000-facher Vergrößerung der Magnetit/Siliziumdioxid/Nickel NP.

EDX-Mapping

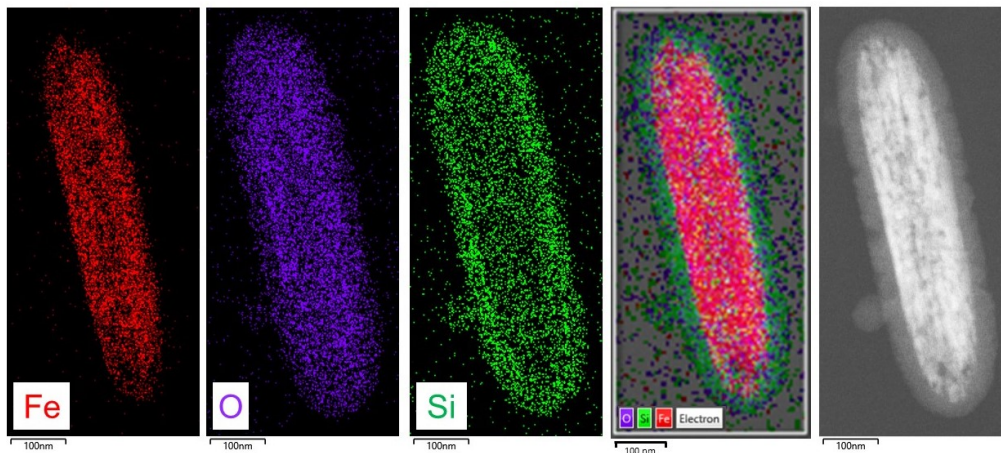


Abbildung 10.4: Von links nach rechts: EDX-Elementmapping von Eisen (rot), Sauerstoff (violett), Silizium (grün) eines $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Partikels, sowie Gesamtmapping und STEM-Aufnahme.

Leichte, mittlere und schwere Achse eines FCC-Kristalls

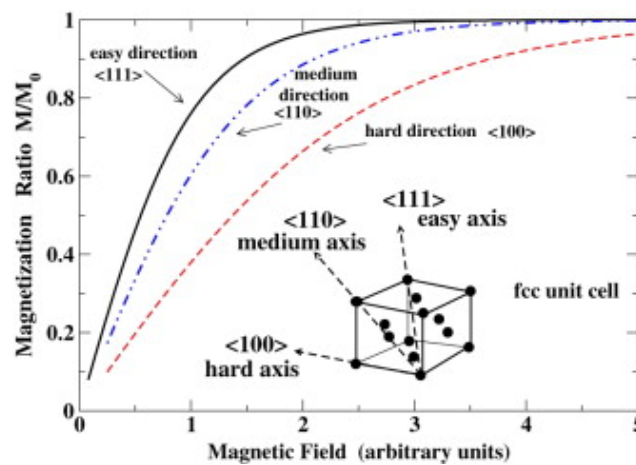


Abbildung 10.5: Darstellung der Magnetisierung entlang unterschiedlicher Kristallrichtungen als Funktion des Magnetfeldes für ein FCC-Kristall. Die folgenden Richtungen $\langle 111 \rangle$ (schwarze Kurve), $\langle 110 \rangle$ (blau), $\langle 100 \rangle$ (rot) entsprechen der leichten, mittleren und schweren Achse. Bild entnommen aus [70].

Magnetisierungskurven der NP mit und ohne Nickel-Schicht ($B = -9\text{T}$ bis 9T , $T = 300\text{K}$)

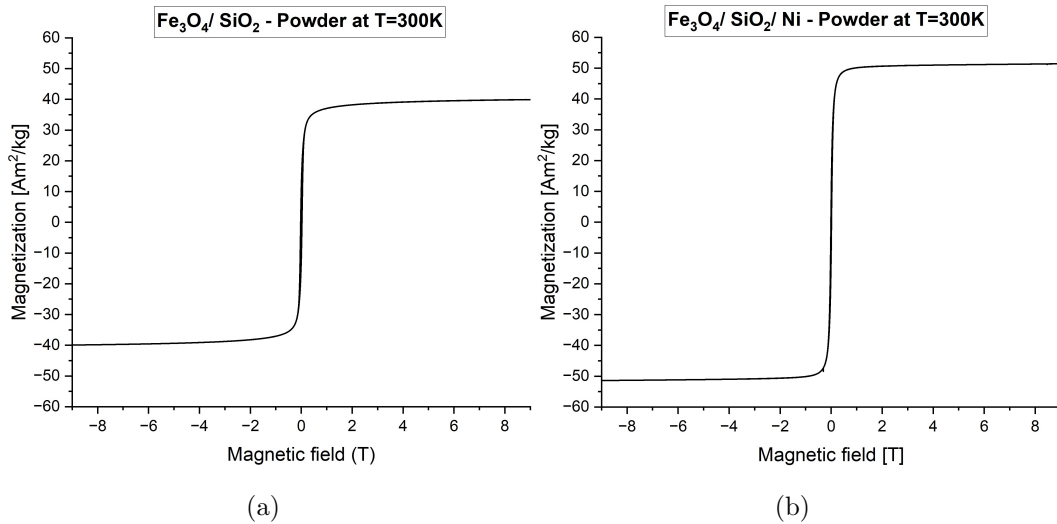


Abbildung 10.6: Hysteresekurve der (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ - und (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -Pulverprobe von $B = -9\text{T}$ - 9T und $T = 300\text{K}$

SLP-Vergleich bei $f = 164\text{ kHz}$: Flüssige vs. feste Agaroseprobe

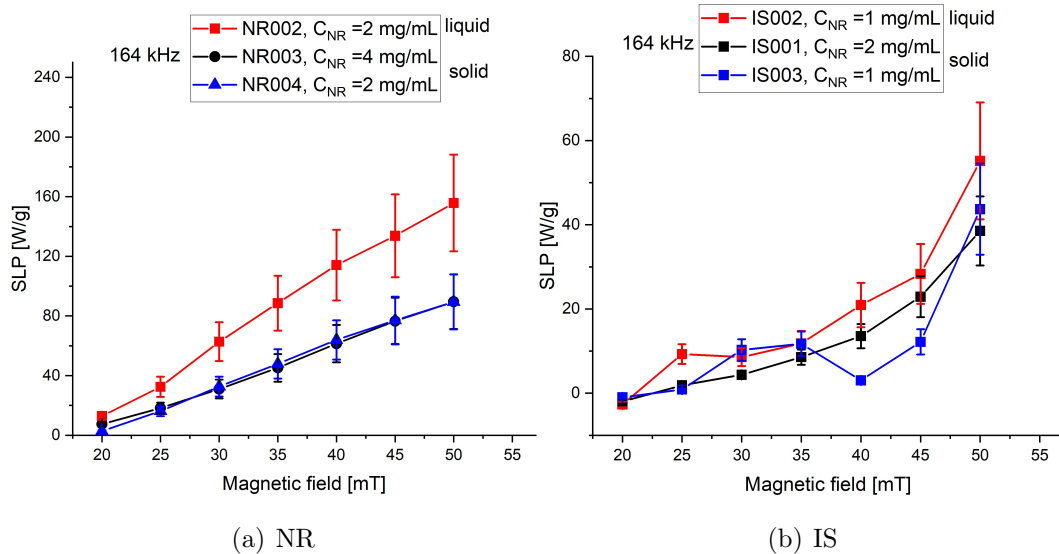


Abbildung 10.7: Heizleistungen (bei $f = 164\text{ kHz}$) der flüssigen Proben in Rot und festen Proben in Schwarz und Blau der (a) NR-Agaroseproben und der (b) IS-Agaroseproben.

SLP(f)-Geradengleichung der linearen Anpassung

	Gleichung $f(x) = A + B \cdot x$
NR002 flüssig, $C_{NP} = 2 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	$f(x) = 3,47 + 0,74x$
NR003 fest, $C_{NP} = 4 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	$f(x) = -8,24 + 0,51x$
NR004 fest, $C_{NP} = 2 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	$f(x) = 7,73 + 0,4x$
IS002 flüssig, $C_{NP} = 1 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	$f(x) = 1,65 + 0,11x$
IS001 fest, $C_{NP} = 2 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	$f(x) = 33,55 - 0,05x$
IS003 fest, $C_{NP} = 1 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	$f(x) = -5,86 + 0,13x$

Tabelle 10.1: Geradengleichungen der linearen Anpassungen für die frequenzabhängigen SLP-Werte ($B=45 \text{ mT}$).

Minor-Hystereseschleifen $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -NP: Ungeordnete NP-Pulverprobe und NP-Ketten auf einem Si-Substrat

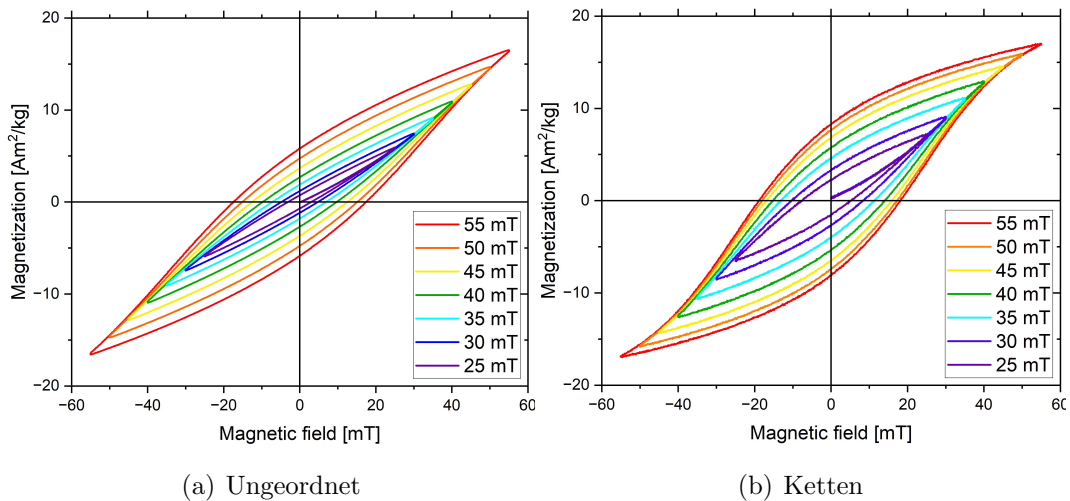


Abbildung 10.8: Minor-Hysteresekurven der (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Pulverprobe und (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Ketten. Die Magnetisierung wurde parallel zu den Ketten gemessen.

Reproduzierbarkeit der SLP-Werte für NR002

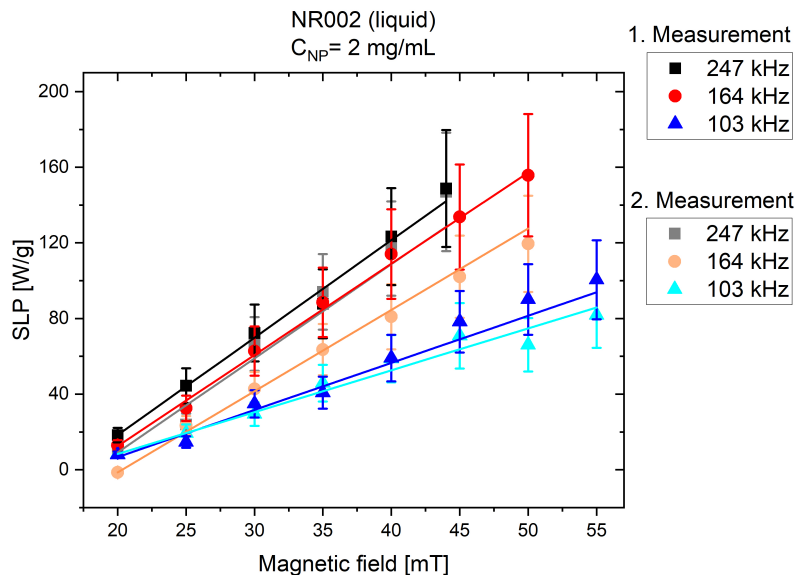


Abbildung 10.9: SLP-Graphen für NR002 bei $f = 247 \text{ kHz}$, 164 kHz und 103 kHz . Die schwarze, rote, dunkelblaue Kurve stellt die erste Messreihe dar. Die graue, orange, hellblaue Kurve zeigt die zweite Messreihe nach erneutem Durchmischen der Probe. Die Geraden sind lineare Anpassungen.

Fehlerfortpflanzung

Die Bestimmung der spezifischen Heizleistung aus der Gleichung 10.1 erfolgt durch das Messen einzelner Größen, wie die Masse an Agarose m_{Ag} , Wasser $m_{\text{H}_2\text{O}}$, Nanopartikeln m_{NP} sowie die Heizrate $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ aus der Hyperthermiemessung. In jedes dieser Messwerte geht ein bestimmter Messfehler ein, welches sich additiv auf das Endergebnis des SLP Wertes auswirkt. Für die Ermittlung eben dieses Fehlers wird das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz [90] angewandt. Es ergeben sich die unter Gleichung 10.2 - 10.5 aufgelisteten partiellen Ableitungen, multipliziert mit den jeweiligen geschätzten Messfehlern.

$$\text{SLP} = \frac{C_{\text{NP}} m_{\text{NP}} + C_{\text{H}_2\text{O}}(m_{\text{Ag}} + m_{\text{H}_2\text{O}})}{m_{\text{NP}}} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (10.1)$$

$$\frac{\partial \text{SLP}}{\partial m_{\text{H}_2\text{O}}} \Delta m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{NP}}} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \cdot \Delta m_{\text{H}_2\text{O}} \quad (10.2)$$

$$\frac{\partial \text{SLP}}{\partial m_{\text{Ag}}} \Delta m_{\text{Ag}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{NP}}} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \cdot \Delta m_{\text{Ag}} \quad (10.3)$$

$$\frac{\partial \text{SLP}}{\partial m_{\text{NP}}} \Delta m_{\text{NP}} = \frac{-C_{\text{H}_2\text{O}}(m_{\text{Ag}} + m_{\text{H}_2\text{O}})}{m_{\text{NP}}^2} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \cdot \Delta m_{\text{NP}} \quad (10.4)$$

$$\frac{\partial \text{SLP}}{\partial \frac{\Delta T}{\Delta t}} \Delta \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{C_{\text{NP}} m_{\text{NP}} + C_{\text{H}_2\text{O}}(m_{\text{Ag}} + m_{\text{H}_2\text{O}})}{m_{\text{NP}}} \cdot \Delta \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (10.5)$$

Konstanten wie die spezifische Wärmekapazität des Wassers oder der Nanopartikel werden als fehlerfrei betrachtet. Die Unsicherheit der Agarosemasse m_{Ag} und der Nanopartikelmasse m_{NP} ergibt sich aus der Messunsicherheit der Waage mit 0,1 mg. Die Unsicherheit des Heizvorgangs $\Delta \frac{\Delta T}{\Delta t}$ wurde der Reproduzierbarkeitstest (Kapitel 8.1) ermittelt. Aus diesem Grund konnte für $\Delta \frac{\Delta T}{\Delta t}$ ein Wert angenommen werden, welches 20% der Heizrate entspricht. Die Unsicherheit der Wassermasse variiert für jede Probe aufgrund unterschiedlicher Evaporationsraten für jede Messreihe. Dazu wurde vor und nach jeder Messung die Masse der Probe bestimmt. Da keine Agarose- oder Nanopartikelverluste zu befürchten sind, entspricht die Gewichtsabnahme während des induktiven Heizens den Wasserverlusten. $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ errechnet sich damit folgendermaßen $\frac{m_{\text{Verlust}}}{2}$. Genaue $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ Werte aller Proben können aus den Tabellen 10.2 und 10.3 entnommen werden.

Die Messunsicherheit des SLP-Werts ergibt sich aus den quadrierten Beiträgen der oben aufgelisteten Einzelunsicherheiten [90]:

$$\delta\text{SLP} \approx \left[\left(\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{NP}}} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \cdot \Delta m_{\text{H}_2\text{O}} \right)^2 + \left(\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{NP}}} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \cdot \Delta m_{\text{Ag}} \right)^2 + \left(\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}(m_{\text{Ag}} + m_{\text{H}_2\text{O}})}{m_{\text{NP}}^2} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \cdot \Delta m_{\text{NP}} \right)^2 + \left(\frac{C_{\text{NP}} m_{\text{NP}} + C_{\text{H}_2\text{O}}(m_{\text{Ag}} + m_{\text{H}_2\text{O}})}{m_{\text{NP}}} \cdot \Delta \frac{\Delta T}{\Delta t} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10.6)$$

Messunsicherheitsbeiträge durch Wasserverluste

Probenname	Unsicherheit [g]
IS001	0,02125
IS002	0,05035
IS003	0,02450
IS003_Hfix	0,00695

Tabelle 10.2: Messunsicherheitsbeitrag $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ durch die Evaporation an Wasser während der Hyperthermiemessungen für die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Proben.

Probenname	Unsicherheit [g]	Probenname	Unsicherheit [g]
NR002	0,04825	NR002_reprod	0,06145
NR003	0,04280	NR003_reprod	0,01350
NR003_Hfix	0,02565	NR003_reprod_Hfix	0,02470
NR004	0,03235	NR004_reprod	0,02530
NR004_Hfix	0,02830	NR004_reprod_Hfix	0,05695

Tabelle 10.3: Messunsicherheitsbeitrag $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ durch die Evaporation an Wasser während der Hyperthermiemessungen für die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ Proben (links). Erneute Bestimmung des Unsicherheitsbeitrags für die Reproduzierbarkeitmessung.

Literatur

- [1] A. Ito, H. Honda und T. Kobayashi. “Cancer immunotherapy based on intracellular hyperthermia using magnetite nanoparticles: a novel concept of heat-controlled necrosis with heat shock protein expression”. In: *Cancer Immunology, Immunotherapy* 55 (2006), S. 320–328. DOI: 10.1007/s00262-005-0049-y. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00262-005-0049-y>.
- [2] K. M. Krishnan. “Biomedical Nanomagnetism: A Spin Through Possibilities in Imaging, Diagnostics, and Therapy”. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 46 (2010), S. 2523–2558. DOI: 10.1109/TMAG.2010.2046907.
- [3] E. Myrovali, K. Papadopoulos, I. Iglesias, M. Spasova, M. Farle, U. Wiedwald und M. Angelakeris. “Long-Range Ordering Effects in Magnetic Nanoparticles”. In: *ACS applied materials & interfaces* 13 (2021), S. 21602–21612. DOI: 10.1021/acsaami.1c01820.
- [4] Statistisches Bundesamt. *Krebs war 2019 für ein Viertel aller Todesfälle in Deutschland verantwortlich*. 3.02.2021. URL: https://www.destatis.de/DE/Presse/Pressemitteilungen/2021/02/PD21_N010_231.html.
- [5] A. Włodarczyk, S. Gorgoń, A. Radoń und K. Bajdak-Rusinek. “Magnetite Nanoparticles in Magnetic Hyperthermia and Cancer Therapies: Challenges and Perspectives”. In: *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* 12 (2022). DOI: 10.3390/nano12111807.
- [6] S. Ahmed, B. L. Rajak, M. Gogoi und H. D. Sarma. “Magnetic nanoparticles mediated cancer hyperthermia”. In: *Smart Healthcare for Disease Diagnosis and Prevention*. Hrsg. von D. K. Bhatia und S. Paul. London: Academic Press, 2020, S. 153–173. DOI: 10.1016/B978-0-12-817913-0.00016-X.
- [7] C. S. S. R. Kumar und F. Mohammad. “Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery”. In: *Advanced drug delivery reviews* 63 (2011), S. 789–808. DOI: 10.1016/j.addr.2011.03.008.
- [8] C. Caizer. “Magnetic Hyperthermia-Using Magnetic Metal/Oxide Nanoparticles with Potential in Cancer Therapy”. In: *Metal Nanoparticles in Pharma*. Hrsg. von P. Rai und P. Shegokar. Springer eBook Collection Biomedical and Life Sciences. Cham: Springer, 2017, S. 193–218. DOI: 10.1007/978-3-319-63790-7_10.

- [9] J. Llorca, V. C. Corberán, N. J. Divins, R. O. Fraile und E. Taboada. “Chapter 7 - Hydrogen from Bioethanol”. In: *Renewable hydrogen technologies*. Hrsg. von L. M. Gandía, G. Arzamendi und P. M. Diéguez. Amsterdam: Elsevier, 2013, S. 135–169. DOI: 10.1016/B978-0-444-56352-1.00007-6. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444563521000076>.
- [10] W. Wang, G. Tuci, C. Duong-Viet, Y. Liu, A. Rossin, L. Luconi, J.-M. Nhut, L. Nguyen-Dinh, C. Pham-Huu und G. Giambastiani. “Induction Heating: An Enabling Technology for the Heat Management in Catalytic Processes”. In: *ACS Catalysis* 9 (2019), S. 7921–7935. DOI: 10.1021/acscatal.9b02471.
- [11] C. Huang, Y. Wang, R. Zhong, Z. Sun, Y. Deng und L. Duan. “Induction heating enables efficient heterogeneous catalytic reactions over superparamagnetic nanocatalysts”. In: *Chinese Chemical Letters* 34 (2023), S. 108101. DOI: 10.1016/j.ccllet.2022.108101. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100184172201110X>.
- [12] B. La Herrero de Parte, I. Rodrigo, J. Gutiérrez-Basoa, S. Iturrizaga Correcher, C. Mar Medina, J. J. Echevarría-Uraga, J. A. Garcia, F. Plazaola und I. García-Alonso. “Proposal of New Safety Limits for In Vivo Experiments of Magnetic Hyperthermia Antitumor Therapy”. In: *Cancers* 14 (2022). DOI: 10.3390/cancers14133084.
- [13] G. Niraula, J. A. H. Coaquira, G. Zoppellaro, B. M. G. Villar, F. Garcia, A. F. Bakuzis, J. P. F. Longo, M. C. Rodrigues, D. Muraca, A. I. Ayes, F. S. M. Sinfrônio, A. S. de Menezes, G. F. Goya und S. K. Sharma. “Engineering Shape Anisotropy of Fe₃O₄-g-Fe₂O₃ Hollow Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia”. In: *ACS Applied Nano Materials* 4 (2021), S. 3148–3158. DOI: 10.1021/acsanm.1c00311.
- [14] M. E. McHenry und D. E. Laughlin. “Magnetic Moment and Magnetization”. In: *Characterization of materials*. Hrsg. von E. N. Kaufmann. Chichester: Wiley, 2012. DOI: 10.1002/0471266965.com042.pub2.
- [15] Allan H. Morrish. “Ferromagnetism”. In: *The Physical Principles of Magnetism*. John Wiley & Sons, Ltd, 2013, S. 259–331. DOI: 10.1002/9780470546581.ch6.
- [16] K. J. Klabunde, Hrsg. *Nanoscale materials in chemistry*. New York und Weinheim: Wiley, 2001.
- [17] C. Binns. “Tutorial Section on Nanomagnetism”. In: *Nanomagnetism*. Hrsg. von C. Binns. Bd. 6. Frontiers of Nanoscience. Amsterdam u. a.: Elsevier, 2014, S. 1–32. DOI: 10.1016/B978-0-08-098353-0.00001-4.

- [18] S. Liebana Vinas. “Anisotropic cobalt-based nanostructures: synthesis and characterization”. Dissertation. Duisburg: Universität Duisburg-Essen, 2016. URL: <https://duepublico.uni-due.de/servlets/DocumentServlet?id=40526>.
- [19] *Magnets and Magnetism, the Magnetic Field*. 28.07.2023. URL: <http://www.splung.com/content/sid/3/page/magnetism>.
- [20] R. C. O’Handley. *Modern magnetic materials: Principles and applications*. New York und Weinheim: Wiley, 2000. URL: <http://www.loc.gov/catdir/description/wiley033/99021372.html>.
- [21] Sybille Flohrer. *Analyse der dynamischen Magnetisierungsprozesse nanokristalliner Weichmagnete*. 2007. URL: [https://tud.qucosa.de/landing-page/?tx_dlf\[id\]=https%3A%2F%2Ftud.qucosa.de%2Fapi%2Fqucosa%253A25007%2Fmets](https://tud.qucosa.de/landing-page/?tx_dlf[id]=https%3A%2F%2Ftud.qucosa.de%2Fapi%2Fqucosa%253A25007%2Fmets).
- [22] M. D. Kuz’min, K. P. Skokov, L. V. B. Diop, I. A. Radulov und O. Gutfleisch. “Exchange stiffness of ferromagnets”. In: *The European Physical Journal Plus* 135 (2020), S. 1–8. DOI: 10.1140/epjp/s13360-020-00294-y. URL: <https://link.springer.com/article/10.1140/epjp/s13360-020-00294-y>.
- [23] R. Krahné, L. Manna, G. Morello, A. Figuerola, C. George und S. Deka. “Magnetic Properties of Nanorods”. In: *Physical properties of nanorods*. Hrsg. von R. Krahné, L. Manna, G. Morello, A. Figuerola, C. George und S. Deka. NanoScience and Technology. Berlin und Heidelberg: Springer, 2013, S. 133–213. DOI: 10.1007/978-3-642-36430-3_5.
- [24] R. Skomski und J. Zhou. “Nanomagnetic Models”. In: *Advanced Magnetic Nanostructures*. Springer, Boston, MA, 2006, S. 41–90. DOI: 10.1007/0-387-23316-4_3. URL: https://link.springer.com/chapter/10.1007/0-387-23316-4_3.
- [25] P. Kaur, M. L. Aliru, A. S. Chadha, A. Asea und S. Krishnan. “Hyperthermia using nanoparticles—Promises and pitfalls”. In: *International journal of hyperthermia : the official journal of European Society for Hyperthermic Oncology, North American Hyperthermia Group* 32 (2016), S. 76–88. DOI: 10.3109/02656736.2015.1120889.
- [26] Z. Ma, J. Mohapatra, K. Wei, J. P. Liu und S. Sun. “Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Anisotropy, and Applications”. In: *Chemical reviews* 123 (2023), S. 3904–3943. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00860.
- [27] K. M. Krishnan. “Magnetic Anisotropy”. In: *Fundamentals and applications of magnetic materials*. Hrsg. von K. M. Krishnan. Oxford: Oxford University Press, 2016, S. 193–233. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780199570447.003.0006.

- [28] D. J. Sellmyer und R. Skomski, Hrsg. *Advanced Magnetic Nanostructures*. Springer-Link Bücher. Boston, MA: Springer US, 2006. DOI: 10.1007/b101199.
- [29] U. Wiedwald. “Interface Magnetism in Co/CoO core-shell nanoparticles and their transformation to pure metallic nanoparticles”. Dissertation. Duisburg: Universität Duisburg-Essen. URL: https://duepublico2.uni-due.de/receive/duepublico_mods_00005624.
- [30] J.-H. Parq. “Magnetometric Demagnetization Factors for Hollow Cylinders”. In: *Journal of Magnetism* 22 (2017), S. 550–556. DOI: 10.4283/JMAG.2017.22.4.550. URL: https://tkms.allforone21.com/tkms/images/pdf/E1MGAB/E1MGAB_2017_v22n4_550.pdf#:~:text=According%20to%20the%20exact%20analytical%20result%2C%20de-magnetization%20factors,So%20it%20is%20necessary%20to%20check%20the%20others..
- [31] E. Kita, T. Oda, T. Kayano, S. Sato, M. Minagawa, H. Yanagihara, M. Kishimoto, C. Mitsumata, S. Hashimoto, K. Yamada und N. Ohkohchi. “Ferromagnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia and thermoablation therapy”. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010), S. 474011. DOI: 10.1088/0022-3727/43/47/474011. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/43/47/474011/meta>.
- [32] S. Ota und Y. Takemura. “Characterization of Néel and Brownian Relaxations Isolated from Complex Dynamics Influenced by Dipole Interactions in Magnetic Nanoparticles”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019), S. 28859–28866. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06790.
- [33] R. E. Rosensweig. “Heating magnetic fluid with alternating magnetic field”. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 252 (2002), S. 370–374. DOI: 10.1016/S0304-8853(02)00706-0.
- [34] S. Laurent, S. Dutz, U. O. Häfeli und M. Mahmoudi. “Magnetic fluid hyperthermia: focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles”. In: *Advances in colloid and interface science* 166 (2011), S. 8–23. DOI: 10.1016/j.cis.2011.04.003. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21601820/>.
- [35] T. Berndt, A. R. Muxworthy und G. A. Paterson. “Determining the magnetic attempt time t_0 , its temperature dependence, and the grain size distribution from magnetic viscosity measurements”. In: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 120 (2015), S. 7322–7336. DOI: 10.1002/2015JB012283.
- [36] *Spezifikation JEOL*. 21.03.2023. URL: https://www.uni-due.de/cenide/ican/tem_spezifikation_jeol.php.

- [37] H. Alexander. *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*. Teubner-Studienbücher Angewandte Physik. Stuttgart: Teubner, 1997. DOI: 10.1007/978-3-663-12296-8.
- [38] Sonja Stappert. “FePt-Nanopartikel aus der Gasphase: Herstellung, Struktur und Magnetismus.” Dissertation. Universität Duisburg-Essen, 27.10.2003. URL: <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:464-duett-10312003-0921548>.
- [39] C. B. Carter und D. B. Williams. *Transmission electron microscopy: Diffraction, imaging, and spectrometry*. Softcover reprint of the original 1st edition 2016. Berlin und Heidelberg: Springer, 2016. DOI: 10.1007/978-3-319-26651-0.
- [40] Schottky-emission electron gun, SE electron gun — Glossary — JEOL Ltd. *Schottky-emission electron gun, SE electron gun — Glossary — JEOL Ltd.* 27.03.2023. URL: <https://www.jeol.com/words/semterms/20121024.042659.php#gsc.tab=0>.
- [41] W. Sigle. “ANALYTICAL TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY”. In: *Annual Review of Materials Research* 35 (2005), S. 239–314. DOI: 10.1146/annurev.matsci.35.102303.091623.
- [42] L. Reimer. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. 5th ed. Springer Series in Optical Sciences Ser. New York, NY: Springer New York, 2008. URL: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=6362086>.
- [43] *Imaging — Gatan, Inc.* 27.03.2023. URL: <https://www.gatan.com/techniques/imaging>.
- [44] S. J. Pennycook. *Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis*. New York, NY: Springer New York, 2011. DOI: Peter. URL: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=691040>.
- [45] J. Bauch und R. Rosenkranz. *Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*. Berlin und Heidelberg: Springer Vieweg, 2017. DOI: 10.1007/978-3-662-53952-1.
- [46] Dan Weill, Jack Rice, Michael Shaffer, John Donovan. “Electron Beam MicroAnalysis Theory and Application: Chapter Nine Correction Models For Quantitative Analysis”. In: (2013). URL: [https://epmalab.uoregon.edu/pdfs/Corrections3%20\(Chap%209\).pdf](https://epmalab.uoregon.edu/pdfs/Corrections3%20(Chap%209).pdf).

- [47] R. F. Egerton. “Electron energy-loss spectroscopy in the TEM”. In: *Reports on Progress in Physics* 72 (2009), S. 016502. DOI: 10.1088/0034-4885/72/1/016502. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/72/1/016502/meta>.
- [48] W. Li und C. Ni. “Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)”. In: *Encyclopedia of Tribology*. Hrsg. von Q. J. Wang und Y.-W. Chung. Boston, MA: Springer US, 2013, S. 940–945. DOI: 10.1007/978-0-387-92897-5_1223.
- [49] D. B. Williams und C. B. Carter. “Electron Energy-Loss Spectrometers and Filters”. In: *Transmission Electron Microscopy*. Hrsg. von D. B. Williams und C. B. Carter. Boston, MA: Springer US, 2009, S. 679–698. DOI: 10.1007/978-0-387-76501-3_37.
- [50] D. B. Williams und C. B. Carter. “High Energy-Loss Spectra and Images”. In: *Transmission Electron Microscopy*. Hrsg. von D. B. Williams und C. B. Carter. Boston, MA: Springer US, 2009, S. 715–739. DOI: 10.1007/978-0-387-76501-3_39.
- [51] K. M. Krishnan. “Iron L_{3,2} near-edge fine structure studies”. In: *Ultramicroscopy* 32 (1990), S. 309–311. DOI: 10.1016/0304-3991(90)90076-X. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030439919090076X>.
- [52] T. P. Almeida, T. Kasama, A. R. Muxworthy, W. Williams, L. Nagy, T. W. Hansen, P. D. Brown und R. E. Dunin-Borkowski. “Visualized effect of oxidation on magnetic recording fidelity in pseudo-single-domain magnetite particles”. In: *Nature communications* 5 (2014), S. 5154. DOI: 10.1038/ncomms6154.
- [53] L. Cavé, T. Al, D. Loomer, S. Cogswell und L. Weaver. “A STEM/EELS method for mapping iron valence ratios in oxide minerals”. In: *Micron* 37 (2006), S. 301–309. DOI: 10.1016/j.micron.2005.10.006. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0968432805001630>.
- [54] J. Jasinski, K. E. Pinkerton, I. M. Kennedy und V. J. Leppert. “Spatially resolved energy electron loss spectroscopy studies of iron oxide nanoparticles”. In: *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* 12 (2006), S. 424–431. DOI: 10.1017/S1431927606060491.
- [55] M. Koshino, H. Kurata, S. Isoda und T. Kobayashi. “Branching ratio and L₂+L₃ intensities of 3d-transition metals in phthalocyanines and the amine complexes”. In: *Micron* 31 (2000), S. 373–380. DOI: 10.1016/S0968-4328(99)00116-X. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096843289900116X>.

- [56] Z. L. Wang, J. S. Yin und Y. D. Jiang. “EELS analysis of cation valence states and oxygen vacancies in magnetic oxides”. In: *Micron* 31 (2000), S. 571–580. DOI: 10.1016/S0968-4328(99)00139-0. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0968432899001390>.
- [57] J. F. Al-Sharab, J. Bentley, F. Badway, G. G. Amatucci und F. Cosandey. “EELS compositional and valence mapping in iron fluoride–carbon nanocomposites”. In: *Journal of Nanoparticle Research* 15 (2013). DOI: 10.1007/s11051-013-1500-1.
- [58] J. Ramírez. “EELS techniques towards characterizing and mapping iron valence states in iron oxide samples”. In: (2019). URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/EELS-techniques-towards-characterizing-and-mapping-Ram%C3%ADrez/67742e3a39eec3b4806467d55bbfd95b76965f2d>.
- [59] Mohsin Rafique. “Study of the Magnetoelectric Properties of Multiferroic Thin Films and Composites for Device Applications”. Diss. Unpublished, 2015. DOI: 10.13140/RG.2.2.23827.94245.
- [60] V. Lopez-Dominguez, A. Quesada, J. C. Guzmán-Mínguez, L. Moreno, M. Lere, J. Spottorno, F. Giacomone, J. F. Fernández, A. Hernando und M. A. García. “A simple vibrating sample magnetometer for macroscopic samples”. In: *The Review of scientific instruments* 89 (2018), S. 034707. DOI: 10.1063/1.5017708.
- [61] H. Hauser, R. Chabicovsky und K. Riedling. “Chapter 8 - Thin magnetic films”. In: *Handbook of Thin Films*. Hrsg. von H. S. Nalwa. Saint Louis: Elsevier Science & Technology, 2001, S. 375–437. DOI: 10.1016/B978-012512908-4/50073-4. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780125129084500734>.
- [62] *nanoTherics* — *MagneTherm*[™]. 20.03.2023. URL: <http://www.nanotherics.com/magnetherm/>.
- [63] I. Andreu und E. Natividad. “Accuracy of available methods for quantifying the heat power generation of nanoparticles for magnetic hyperthermia”. In: *International journal of hyperthermia : the official journal of European Society for Hyperthermic Oncology, North American Hyperthermia Group* 29 (2013), S. 739–751. DOI: 10.3109/02656736.2013.826825.
- [64] M. Testa-Anta, E. Tiryaki, L. Bocher und V. Salgueiriño. “Magnetism Engineering in Antiferromagnetic b-FeOOH Nanostructures via Chemically Induced Lattice Defects”. In: *Chemistry of Materials* 34 (2022), S. 11026–11038. DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c03067.

- [65] Nico Röhr. “Untersuchung des Heizverhaltens von Fe₃O₄–SiO₂–NiO Nanopartikeln für die magnetische Hyperthermie”. Laborbericht. Duisburg: Universität Duisburg-Essen, 24.03.2022.
- [66] L. Blaney. *Magnetite (Fe₃O₄) Properties, synthesis and applications*. Bd. 15. 2007. URL: https://www.researchgate.net/publication/304074602_Magnetite_Fe3O4Properties_synthesis_and_applications.
- [67] Antonio Cervellino, Ruggero Frison, Giuseppe Cernuto, Antonietta Guagliardi, and Norberto Masciocchi. *Lattice parameters and site occupancy factors of magnetite-maghemite core-shell nanoparticles. A critical study*. Journal of applied crystallography, 2014. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/iucr/doi/10.1107/S1600576714019840>.
- [68] L. S. Ganapathe, M. A. Mohamed, R. Mohamad Yunus und D. D. Berhanuddin. “Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles in Biomedical Application: From Synthesis to Surface Functionalisation”. In: *Magnetochemistry* 6 (2020), S. 68. DOI: 10.3390/magnetochemistry6040068.
- [69] Z. Kakol, G. Król, W. Tabiś, T. Kołodziej, A. Wiśniewski, H. Stepankova, V. Chlan, J. Kusz, Z. Tarnawski, A. Kozłowski und J. M. Honig. “Easy axis switching in magnetite”. In: *Journal of Physics: Conference Series* 303 (2011), S. 012106. DOI: 10.1088/1742-6596/303/1/012106.
- [70] G. W. Fernando. “Chapter 4 - Magnetic Anisotropy in Transition Metal Systems”. In: *Handbook of Metal Physics : Metallic Multilayers and their Applications*. Hrsg. von G. W. Fernando. Bd. 4. Elsevier, 2008, S. 89–110. DOI: 10.1016/S1570-002X(07)00004-3. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1570002X07000043>.
- [71] V. E. Noval und J. G. Carriazo. “Fe₃O₄-TiO₂ and Fe₃O₄-SiO₂ Core-shell Powders Synthesized from Industrially Processed Magnetite (Fe₃O₄) Microparticles”. In: *Materials Research* 22 (2019). DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2018-0660.
- [72] M. Klinger. “More features, more tools, more CrysTBox”. In: *Journal of Applied Crystallography* 50 (2017). DOI: 10.1107/S1600576717006793. URL: <http://dx.doi.org/10.1107/S1600576717006793>.
- [73] A. S. Teja und P.-Y. Koh. “Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles”. In: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 55 (2009), S. 22–45. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960897408000168>.

- [74] W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang und W.-S. Kim. “Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications”. In: *Science and Technology of Advanced Materials* 16 (2015), S. 023501. DOI: 10.1088/1468-6996/16/2/023501.
- [75] P. Ewels, T. Sikora, V. Serin, C. P. Ewels und L. Lajaunie. “A Complete Overhaul of the Electron Energy-Loss Spectroscopy and X-Ray Absorption Spectroscopy Database: eelsdb.eu”. In: *Microscopy and Microanalysis* FirstView (Feb. 2016), S. 1–8. DOI: 10.1017/S1431927616000179. URL: http://journals.cambridge.org/article_S1431927616000179.
- [76] *EELS DB* » *EELS Spectra*. 5.06.2023. URL: <http://eelsdb.eu/spectra/>.
- [77] Y. ICHIYANAGI. “Magnetic properties of NiO nanoparticles”. In: *Physica B: Condensed Matter* 329-333 (2003), S. 862–863. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)02578-4. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452602025784>.
- [78] K. E. Volk. *Nickel und Nickellegierungen: Eigenschaften und Verhalten*. Berlin und Heidelberg: Springer, 1970. DOI: 10.1007/978-3-662-12596-0.
- [79] B. Walls, A. A. Mazilkin, B. O. Mukhamedov, A. Ionov, I. A. Smirnova, A. V. Ponomareva, K. Fleischer, N. A. Kozlovskaya, D. A. Shulyatev, I. A. Abrikosov, I. V. Shvets und S. I. Bozhko. “Nanodomain structure of single crystalline nickel oxide”. In: *Scientific Reports* 11 (2021), S. 3496. DOI: 10.1038/s41598-021-82070-1. URL: <https://www.nature.com/articles/s41598-021-82070-1>.
- [80] K. Persson. *Materials Data on Ni (SG:225) by Materials Project*. An optional note. Feb. 2016. DOI: 10.17188/1199153.
- [81] K. Persson. *Materials Data on NiO (SG:225) by Materials Project*. An optional note. Nov. 2014. DOI: 10.17188/1193796.
- [82] S. K. Banerjee und B. M. Moskowitz. “Ferrimagnetic Properties of Magnetite”. In: *Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms*. Springer, Boston, MA, 1985, S. 17–41. DOI: 10.1007/978-1-4613-0313-8_2. URL: https://rd.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4613-0313-8_2.
- [83] P. J. Sugumaran, Y. Yang, Y. Wang, X. Liu und J. Ding. “Influence of the Aspect Ratio of Iron Oxide Nanorods on Hysteresis-Loss-Mediated Magnetic Hyperthermia”. In: *ACS applied bio materials* 4 (2021), S. 4809–4820. DOI: 10.1021/acsbm.1c00040.

- [84] D. Koulialias, I. García-Rubio, L. Rahn-Lee, A. Komeili, J. F. Löffler, A. U. Gehring und M. Charilaou. “Competitive and cooperative anisotropy in magnetic nanocrystal chains of magnetotactic bacteria”. In: *Journal of Applied Physics* 120 (2016), S. 083901. DOI: 10.1063/1.4961321.
- [85] Y. Yang, M. Huang, J. Qian, D. Gao und X. Liang. “Tunable Fe₃O₄ Nanorods for Enhanced Magnetic Hyperthermia Performance”. In: *Scientific Reports* 10 (2020), S. 8331. DOI: 10.1038/s41598-020-65095-w. URL: <https://www.nature.com/articles/s41598-020-65095-w>.
- [86] A. Rajan und N. K. Sahu. “Hydrophobic-to-Hydrophilic Transition of Fe₃O₄ Nanorods for Magnetically Induced Hyperthermia”. In: *ACS Applied Nano Materials* 4 (2021), S. 4642–4653. DOI: 10.1021/acsanm.1c00274.
- [87] R. R. Wildeboer, P. Southern und Q. A. Pankhurst. “On the reliable measurement of specific absorption rates and intrinsic loss parameters in magnetic hyperthermia materials”. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 47 (2014), S. 495003. DOI: 10.1088/0022-3727/47/49/495003.
- [88] Nora Königstein und Merve Felek. “Untersuchung der Heizeffizienz von Magnetit-Nanopartikeln in der magnetischen Hyperthermie”. Projektarbeit. Duisburg: Universität Duisburg-Essen, 2021.
- [89] Inci Nur Sahin und Leon Josua Daniel. “Untersuchung der Heizeigenschaften von in Agarose dispergierten Magnetitnanopartikeln”. Projektarbeit. Duisburg: Universität Duisburg-Essen, 2022.
- [90] K. Eden. *Dokumentation in der Mess- und Prüftechnik: Messen - Auswerten - Darstellen Protokolle - Berichte - Präsentationen*. 2., korrigierte und verbesserte Aufl. 2014. SpringerLink Bücher. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2014. DOI: 10.1007/978-3-658-06114-2.

11 Versicherung an Eides Statt

Ich, Inci Nur Sahin (Matrikel-Nr.: 3049155) versichere an Eides statt durch meine unterstehende Unterschrift,

1. dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig ohne fremde Hilfe angefertigt habe und
2. dass ich alle Stellen, die wörtlich oder annähernd wörtlich aus fremden Quellen entnommen sind, entsprechend als Zitate gekennzeichnet habe und
3. dass ich ausschließlich die angegebenen Quellen (Literatur, Online-Ressourcen, sonstige Hilfsmittel) verwendet habe.

Ich versichere an Eides statt, dass ich die vorgenannten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen gemacht habe und dass die Angaben der Wahrheit entsprechen und ich nichts verschwiegen habe.

Die Strafbarkeit einer falschen eidesstattlichen Versicherung ist mir bekannt, namentlich die Strafandrohung gemäß § 156 StGB bis zu drei Jahren Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei vorsätzlicher Begehung der Tat bzw. § 161 Abs. 1 StGB bis zu einem Jahr Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei fahrlässiger Begehung.

Ort, Datum

Unterschrift