

Kurzzusammenfassung

Nanoteilchen zeigen im Vergleich zu ihrem Volumenmaterial veränderte magnetische Eigenschaften und besondere magnetische Phänomene, wie zum Beispiel Superparamagnetismus. Die magnetischen Eigenschaften von Nanoteilchen werden dabei durch die Größe, das erhöhte Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis, die Form, sowie dipolare und Austauschwechselwirkungen bestimmt. Alle diese Effekte haben unterschiedliche Auswirkungen auf die zugrundeliegende Spinstruktur und sind noch nicht bis ins Detail verstanden. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss der verschiedenen Effekte auf die magnetischen Eigenschaften für vier verschiedene Nanopartikelsysteme untersucht: Cobaltferrit (CoFe_2O_4), Wüstit-Ferrit-Kern-Schale ($\text{FeO@CoFe}_2\text{O}_4$), Kobaltchromit (CoCr_2O_4) Nanosphären und Hämatit-Nanospindeln ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Die Effekte in den magnetischen Nanoteilchen werden hauptsächlich durch die Kombination von Röntgen- und Neutronenstreuung, sowie durch Beugungsmethoden in Verbindung mit Transmissionselektronenmikroskopie, makroskopischen Magnetisierungsmessungen und Mössbauer-Spektroskopie bestimmt.

Oberflächeneffekte werden für reinphasiges CoFe_2O_4 ausgewertet. Die magnetische Morphologie innerhalb der Nanoteilchen wird durch polarisierte Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS POL) mit in der Sub-Å Auflösung untersucht. Die Magnetisierungsverteilung kann mittels eines sphärischen magnetischen Formfaktors beschrieben werden, wobei der magnetische Radius stets kleiner als der Radius der Kernteilchen ist. Die Ergebnisse zeigen eine Variation des einheitlich magnetisierten Volumens mit dem angelegten Magnetfeld und ermöglichen es, die Energie abzuschätzen, die benötigt wird, um die Spinunordnung an der Partikeloberfläche zu überwinden. Spinaufgelöste Kleinwinkelstreuung (POLARIS) ist eine einzigartige Technik, welche es erlaubt, die transversalen Magnetisierungskomponenten zu bestimmen. Hierdurch kann zwischen einem theoretisch vorgeschlagenem Szenario mit korrelierten Momenten und den in dieser Arbeit gefundenen ungeordneten und somit nicht-korrelierten Spin an der Nanopartikeloberfläche unterschieden werden.

Matrixeffekte in magnetischen Heterostrukturen werden am Beispiel von $\text{FeO@CoFe}_2\text{O}_4$ Kern-Schale-Nanoteilchen diskutiert. Die herausfordernde Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung und der magnetischen Morphologie auf der Nanometer Längenskala wird aufgrund der unterschiedlichen Sensitivitäten von Neutronen- und Röntgenkleinwinkelstreuung ermöglicht. Die Magnetisierungsverteilung im schwach ferrimagnetischen Wüstit-artigen Kern und der ausgeprägt ferrimagnetischen Spinellschale wird durch halbpolarierte Neutronenkleinwinkelstreuung aufgeschlüsselt. Die langsame, kontinuierliche Oxidation der in der Wüstit-artigen Kernstruktur vorhandenen Fe^{2+} -Ionen wird über mehrere Jahre verfolgt und gibt einen Hinweis auf eine Verbesserung der Synthese zu reinphasigen kugelförmigen Nanoteilchen.

Die Orientierung von Nanoteilchen wird für Hämatit-Spindeln eingehend untersucht, bei welchen die magnetokristalline Anisotropie die Formanisotropie überwindet und das Orientierungsverhalten der Nanoteilchen, die sich senkrecht zum angelegten Magnetfeld ausrichten, entscheidend beeinflusst. Gleichzeitige feldabhängige röntgen Kleinwinkelstreu- und Weitwinkelstreuexperimente ermöglichen die Untersuchung der morphologischen und kristallographischen Orientierung der Hämatit-Nanospindeln. Die morphologische Orientierung wird vollständig durch ein Ellipsoid beschrieben, welches um die magnetische

Vorzugsachse rotiert, wobei der Neigungswinkel zwischen Magnetfeld und Vorzugsachse durch ein Langevin-Verhalten erfasst wird. Die magnetische Vorzugsachse ist in der Basalebene fixiert und fällt mit der kurzen Achse der Hämatitspindeln zusammen. Dabei werden starke thermischen Schwankungen des Teilchenmomentes in der Basalebene festgestellt.

Der Einfluss der Größe, sowie *inter*- und *intrapartikulärer* Wechselwirkungen wird für CoCr_2O_4 -Nanokristalle im Größenbereich von 2,7 bis 21,9 nm untersucht. Die Übergänge von paramagnetischer zu superparamagnetischer und von superparamagnetischer zu ferrimagnetischer Ordnung wird anhand von Magnetometrie mit vibrierender Probe bewertet. Der magnetische Übergang zur Ausbildung einer spiralen Spinstruktur wird durch polarisierte Neutronenbeugung mit XYZ-Polarisationsanalyse bestimmt, wobei zusätzliche magnetische Satellitenreflexe in der magnetischen Streuung auftreten. Die Ergebnisse erlauben es, das größenabhängige magnetische Phasendiagramm zu konstruieren und die kritischen Teilchendurchmesser für die nichtkollineare und kollineare magnetische Ordnung zu bestimmen. Bei einer Nanokristallitgröße von nur 3 nm, führen intrapartikuläre Wechselwirkungen zu einem magnetisch frustrierten Zustand.

Im Hinblick auf biomedizinischen Anwendung wird eine Ligandenaustauschsynthese zum Transfer der magnetischen Nanoteilchen von einem unpolaren Medium in polarem Lösungsmittel wie Wasser vorgestellt, die die Partikelgröße und Größenverteilung nicht beeinflusst, sowie die Aggregation der Partikel vermeidet.