



Directed self-organization of cobalt ferrite nanocubes and hematite nanospindles

In a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Flore Anne Félicie Mees
aus Luxemburg

Köln, 2022

Abstract

This thesis investigates different methods of directed assembly of magnetic nanoparticles and will improve the understanding to control induced organization, study collective magnetism and further understand the forces formed in these superstructures.

To understand the change in the magnetic properties from the single nanoparticles to the collective magnetism of the nanoparticle assemblies, the single nanoparticles are examined first. As particle systems under study within this thesis, cobalt ferrite nanocubes and hematite nanospindles are chosen.

Cobalt ferrite nanocube assemblies have already been prepared in previous work and revealed a secondary reversal in the low temperature isothermal magnetization measurements at low fields, which is absent for dilute cobalt ferrite nanoparticles. So far, the origin of the secondary reversal remains unclear and therefore one part of this thesis discusses nanocube monolayers and illuminates the origin of nanoparticle interactions within the assemblies. Therefore, different assemblies are prepared with a variation in their degree of ordering and number of layers. The assemblies are characterized by scanning electron microscopy (SEM) and grazing-incidence X-ray scattering (GISAXS). The influence of the degree of ordering and number of layers on the secondary reversal is disclosed by vibrating sample magnetometry (VSM). Polarized neutron reflectometry (NR) and polarized grazing-incidence small-angle neutron scattering (GISANS) are the methods of choice to determine the source of the caused interactions.

The hierarchical arrangement of hematite nanospindles is investigated due to its very different magnetic properties and anisotropy. The special shape of the hematite nanospindles and their different alignment in the presence of a magnetic field compared to most other elongated nanoparticle systems has a high potential for innovative applications, but their assembly requires further understanding. The self-organization of hematite nanospindles is analyzed in solution with and without the application of a magnetic field by X-ray photon correlation spectroscopy (XPCS) and at the liquid-air interface with the aid of a Langmuir trough. A method was developed to transfer the water-soluble particles to organic solvents. The assembled nanospindles are transferred by the Langmuir-Schäfer technique on solid substrates, and the superstructures are optimized by the addition of co-solvents. As for magnetism-based applications the weak magnetic properties of the particles and the fact that hematite is not superparamagnetic limits its usage, a method is developed for tuning the magnetic properties of the nanospindles by coating them with iron oxide. These different structural properties are examined by X-ray powder diffraction (XRPD), TEM and the adjusted magnetic properties are

revealed in detail by VSM and Mössbauer spectroscopy. The orientational behavior with this additional compound is analyzed by SAXS in an applied magnetic field. The changed magnetic properties will foster magnetism-based applications of nanospindles.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit werden verschiedene Methoden untersucht um gerichtete Anordnungen aus magnetischen Nanoteilchen herzustellen. Dies soll das Verständnis vertiefen induzierte Organisation zu kontrollieren, kollektive magnetische Eigenschaften dieser Lagen zu untersuchen, sowie vorhandene Kräfte in diesen Lagen zu verstehen.

Um die Veränderung der magnetischen Eigenschaften von einzelnen Nanopartikeln zum kollektiven Magnetismus der Nanopartikelanordnungen zu verstehen, werden zunächst die einzelnen Nanopartikel untersucht. Als Teilchensysteme, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, wurden Kobaltferrit-Nanowürfel und Hämatit-Nanospindeln ausgewählt.

Kobaltferrit-Nanowürfel wurden bereits in einer früheren Arbeit untersucht und zeigten in isothermen Magnetisierungsmessungen bei niedrigen Feldern eine sekundäre Umkehrung, die nicht für die dispergierten Nanoteilchen in Lösung auftritt. Der Grund für das Erscheinen dieser sekundären Umkehrung für eine Lage an selbstorganisierten Kobaltferrit Nanowürfeln ist bislang nicht geklärt. Aufgrund dessen, wird ein Teil dieser Arbeit verschiedene Lagen aus selbstorganisierten Kobaltferrit Nanowürfeln untersuchen und den Ursprung dieser sekundären Umkehrung ermitteln. Dazu werden verschiedene Anordnungen mit unterschiedlichem Ordnungsgrad und unterschiedlicher Anzahl an Schichten hergestellt. Die Anordnungen werden anhand von Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgenstreuung mit streifendem Einfall (GISAXS) charakterisiert. Der Einfluss des Ordnungsgrades und der Anzahl an Schichten auf die sekundäre Umkehrung wird durch Vibrationsprobenmagnetometrie (VSM) bestimmt. Polarisierte Neutronenreflektometrie (NR) und polarisierte Neutronenkleinwinkelstreuung (GISANS) sind die Methoden der Wahl, um den Ursprung der auftretenden Wechselwirkungen zu bestimmen.

Die hierarchische Anordnung von Hämatit-Nanospindeln wird aufgrund ihrer unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften sowie Anisotropie im Vergleich zu anderen langförmigen Nanopartikelsystemen untersucht. Die besondere Form der Hämatit-Nanospindeln und ihre unterschiedliche Ausrichtung in Gegenwart eines Magnetfeldes birgt ein hohes Potenzial für innovative Anwendungen, aber ihr Selbstorganisationsverhalten erfordert weiteres Verständnis. Die Selbstorganisation von Hämatit-Nanospindeln wird in Lösung mit und ohne Anlegen eines Magnetfeldes mittels Röntgenphotonenkorrelationsspektroskopie (XPCS) und an der Flüssig-Luft-Grenzfläche mit Hilfe eines Langmuir-Trogs untersucht. Es wurde eine Methode entwickelt, um die wasserlöslichen Partikel in organische Lösungsmittel zu überführen. Diese funktionalisierten Nanospindeln werden

anschließend anhand der Langmuir-Schäfer-Technik auf feste Substrate übertragen. Die Organisation der Nanoteilchen an der Flüssig-Luft-Grenzfläche wird durch Zugabe von Zusatz-Lösungsmitteln optimiert. Da die schwachen magnetischen Eigenschaften der Partikel und die Tatsache, dass Hämatit nicht superparamagnetisch ist, magnetische Anwendungen einschränken, wird eine Methode entwickelt, um die magnetischen Eigenschaften der Nanospindeln durch Beschichtung mit Eisenoxid zu verstärken. Die potenziell auftretenden unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften werden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) und TEM untersucht, und die veränderten magnetischen Eigenschaften werden mittels VSM und Mössbauer-Spektroskopie ermittelt. Das Orientierungsverhalten der Spindeln mit dem zusätzlich beschichteten Material wird mittels SAXS in einem angelegten Magnetfeld ermittelt. Diese veränderten magnetischen Eigenschaften sollen Magnetismus basierte Anwendungen von Nanospindeln fördern.