

**UNIVERSITÄT DUISBURG-ESSEN**

**Bachelorarbeit**

---

**Magnetische Charakterisierung von Fe/Fe<sub>3</sub>C  
Nanopartikeln hergestellt mittels Festkörperpyrolyse**

---

vorgelegt von

**Elisavet Papadopoulou**

geboren am 12.04.1995 in Kavala

betreut von

Prof. Dr. Michael Farle und Dr. Marina Spasova

Fakultät für Physik

Experimentalphysik AG Farle

Universität Duisburg-Essen

Duisburg, im Dezember 2020

## **Versicherung an Eides Statt**

Ich versichere an Eides statt durch meine untenstehende Unterschrift,

- dass ich die vorliegende Arbeit - mit Ausnahme der Anleitung durch die Betreuer - selbstständig ohne fremde Hilfe angefertigt habe und
- dass ich alle Stellen, die wörtlich oder annähernd wörtlich aus fremden Quellen entnommen sind, entsprechend als Zitate gekennzeichnet habe und
- dass ich ausschließlich die angegebenen Quellen (Literatur, Internetseiten, sonstige Hilfsmittel) verwendet habe und
- dass ich alle entsprechenden Angaben nach bestem Wissen und Gewissen vorgenommen habe, dass sie der Wahrheit entsprechen und dass ich nichts verschwiegen habe.

Mir ist bekannt, dass eine falsche Versicherung an Eides Statt nach § 156 und nach § 163 Abs. 1 des Strafgesetzbuches mit Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bestraft wird.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

# Inhaltsverzeichnis

Danksagung .....	iv
1 Einleitung .....	6
2 Physikalische Grundlagen .....	8
2.1 Magnetismus .....	8
2.1.1 Allgemeine Definitionen magnetischer Größen .....	8
2.1.2 Magnetische Festkörpereigenschaften .....	10
2.1.3 Magnetische Anisotropie .....	13
2.1.4 Magnetismus in Nanostrukturen .....	14
2.2 Zementit .....	16
2.2.1 Das Eisen-Kohlenstoff Diagramm .....	16
2.2.2 Physikalische und magnetische Eigenschaften .....	17
3 Nanopartikelsynthese und Messmethode .....	18
3.1 Festkörperpyrolyse .....	18
3.2 Vibrations-Magnetometer (VSM) .....	19
4 Ergebnisse und Auswertung .....	21
4.1 Hysteresenkurven .....	21
4.2 Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke .....	22
4.3 Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung .....	23
4.4 Temperaturabhängigkeit der magnetische Anisotropiekonstante .....	24
4.5 Hochtemperaturmessung .....	26
5 Zusammenfassung und Ausblick .....	30
Literaturverzeichnis .....	vi
Abbildungsverzeichnis .....	xi
Tabellenverzeichnis .....	xiii

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich all jenen Personen danken, die mich im Rahmen dieser Bachelorarbeit begleitet haben.

Mein besonderer Dank gilt meiner Betreuerin Frau Dr. Marina Spasova, die mir das Anfertigen dieser Bachelorarbeit ermöglicht hat. Ihre offene und ehrliche Art in fachlichen Diskussionen haben während dieser Zeit mich dazu gebracht, über meine Grenzen hinaus zu denken. Für ihre Betreuung, ihre Ratschläge und ihre Geduld bei der Durchsicht dieser Arbeit sei ihr ebenfalls sehr herzlich gedankt.

Außerdem möchte ich Frau Prof. Dr. Marika Schleberger dafür danken, dass sie das Korreferat der Arbeit bereitwillig übernommen hat.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Aram Manukyan und seiner Arbeitsgruppe von „Institute for physical research of national academy of sciences“ in Armenien für die Bereitstellung der Eisen-Zementit-Nanopartikel, die TEM Aufnahmen und die insgesamt konstruktive Zusammenarbeit. Ebenso möchte ich mich bei Herrn Harutyun Gyulasaryan für die kompetente Beantwortung all meiner Fragen über „Festkörperpyrolyse“ bedanken.

Für die herzliche Aufnahme, große Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft, die mir von Herrn Prof. Dr. Michael Farle und allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Struktur und Magnetismus nanoskaliger Systeme“ entgegengebracht wurden, möchte ich mich von ganzem Herzen bedanken. Vielen Dank auch an Herrn Priv. Doz. Dr. Ulf Wiedwald für die Hilfe bei den VSM-Messungen meiner Proben. Weiterer Dank geht an Herrn Prof. Dr. M. Acet für die interessanten Diskussionen über Zementit und seine Eigenschaften. Für die Elementaranalysen der Proben und für die hilfreiche Gespräche bedanke ich mich auch bei Nikolaos Tetos.

Letztendlich möchte ich mich herzlich bei meinen Eltern und meiner Schwester bedanken, die mich in all meinen Entscheidungen unterstützt, bekräftigt und mir meine gesamte bisherige Ausbildung ermöglicht haben.



## 1 Einleitung

Krebskrankungen sind auf der ganzen Welt auf dem Vormarsch, besonders in den Industrieländern [1]. Damit sind sie nach Herz- und Kreislauferkrankungen die zweithäufigste Todesursache. Im Jahr 2018 bekamen etwa 18 Millionen Menschen eine Krebsdiagnose und rund 9,6 Millionen davon starben daran, wobei dies 16 % der gesamten Todesfälle entspricht. Diese Zahl wird nach Schätzungen der WHO (*World Health Organization*) und IARC (*International Agency for Research on Cancer*) bis zum Jahr 2040 auf über 29 Millionen ansteigen [1]–[3]. Aus diesem Grund nimmt die Entwicklung neuer Materialien und Methoden für die Krebsbekämpfung durch neuartige Techniken und Charakterisierungsmethoden einen großen Anteil in der medizinischen und naturwissenschaftlichen Forschung ein.

Wissenschaftler haben ein gemeinsames Projekt initiiert, indem die Eigenschaften von Nanopartikeln zu innovativer Theranostik (die Kombination aus Therapie und Diagnostik) für die Krebsbehandlung geführt haben [4][5]. Partikel im Nanometermaßstab (1-100 nm) zeichnen sich durch einzigartige Eigenschaften aus, die in größeren Strukturen nicht beobachtet werden [6].

Einen wichtigen Beitrag hierzu leisten Nanopartikel, die aus magnetischen Materialien wie z.B. Kobalt, Eisen und Nickel oder aus Legierungen von mindestens einer magnetischen Komponente, aufgebaut sind. Vor diesem Hintergrund wird die Bedeutung weiterer Forschungen im Bereich der Biomedizin der magnetischen Nanopartikel (MNP) deutlich [7]–[9].

In den letzten Jahrzehnten werden hauptsächlich Eisenoxid-Nanopartikel wie Magnetit und Maghemit als verbesserte Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie („Magnetic resonant imaging“- MRI) [10][11], sowie Eisenkarbid-Nanopartikel bei der Hyperthermie eingesetzt [11][12]. Letztere erlaubt eine Behandlung im Rahmen der Tumortherapie, indem die magnetischen Nanopartikel nach Umhüllung mit einer biokompatiblen Einheit und unter dem Einfluss eines äußeren Magnetfeldes, für eine lokale Überhitzung und somit Abtötung des erkrankten Gewebes sorgt [13][14]. Tumorzellen werden irreversibel ab einer Temperatur von 42 °C geschädigt, während gesunde Zellen hitzebeständiger sind [15][16].

Als vielversprechender Kandidat für die Hyperthermie werden Eisen-Zementit-Nanopartikel (Fe/Fe<sub>3</sub>C-NP) gehandelt, da diese Kombination hohe Magnetisierung und geringe Toxizität aufweist [13]. Das ferromagnetische Zementit Fe<sub>3</sub>C ist eine Verbindung aus Eisen und Kohlenstoff und ist ein hartes, ungiftiges und chemisch stabiles Material [19]–[21]. Deswegen ist es seit mehreren Jahrhundert Gegenstand intensiver Forschung [17][20].

Dies erfordert möglichst präzise Verfahren, bei denen Nanopartikel mit gewünschten Partikeleigenschaften erzeugt werden. Über die Synthese von Fe/Fe<sub>3</sub>C-NPn wird meist in der Literatur als Methode, die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) berichtet [21]–[24]. Fortschritte erzielt ebenfalls die *Festkörperpyrolyse*, die einen einfachen, schnellen und reproduzierbaren Syntheseweg zeigt [13][24][25].

Ziel dieser Arbeit ist es, Eisencarbid Nanostrukturen magnetisch zu charakterisieren. Die vorliegenden magnetischen Nanopartikel wurden am *Institute for physical research of national academy of sciences* in Armenien im Rahmen des „*MaNaCa (Magnetic Nanohybrids for Cancer Therapy)*“ EU-Projekts<sup>1</sup> mittels Festkörperpyrolyse hergestellt. Es handelt sich hierbei um Eisen-Zementit-Nanopartikel (Fe/Fe<sub>3</sub>C-NP), die in einer Kohlenstoffmatrix eingebettet sind (Fe/Fe<sub>3</sub>C/C), welche mit unterschiedlichen Herstellungstemperaturen bzw. Pyrolysetemperaturen synthetisiert wurden. Ihre magnetischen Eigenschaften werden mithilfe der VSM-Magnetometrie bestimmt.

---

<sup>1</sup> European Union's Horizon 2020, Grand agreement No. 857502

## 2 Physikalische Grundlagen

Um die Ergebnisse und Erkenntnisse der Arbeit bewerten zu können, müssen zunächst die Grundlagen dargestellt werden. Dazu gehören Basiswissen im Bereich des Magnetismus, sowie der verwendeten Materialien und der angewendeten Synthesemethode.

### 2.1 Magnetismus

Das Fachgebiet des Magnetismus befasst sich mit zahlreichen Phänomenen unterschiedlichster Art und Ursache. In den kommenden Unterpunkten wird zunächst ein Überblick über die magnetischen Eigenschaften von Festkörpern gegeben, um anschließend auf die magnetischen Effekte in Nanopartikel einzugehen. Als Basis der folgenden Einführung wurde das Buch von Kenneth J. Klabunde [27] herangezogen, welches nahezu alle Bereiche des im Rahmen dieser Arbeit benötigten Magnetismus abdeckt.

#### 2.1.1 Allgemeine Definitionen magnetischer Größen

Das *magnetische Moment* ist der Grundbaustein des Magnetismus und wird als Summe von atomaren Momenten  $\mu_i$  beschrieben:

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{\mu}_i . \quad (2.1)$$

Die SI-Einheit des magnetischen Moments ist  $[Am^2]$  und entsteht durch die Bewegung der Elektronen im Atom. Da das Elektron eine Masse  $m_e$  besitzt, resultiert aus der Kreisbewegung (Bahnbewegung) ein Drehimpuls  $\vec{L}$ , welcher senkrecht auf der eingeschlossenen Kreisfläche steht:

$$\vec{L} = m_e \vec{v} \times \vec{r} . \quad (2.2)$$

Das magnetische Bahnmoment  $\vec{\mu}_L$  lässt sich in Abhängigkeit vom Drehimpuls  $\vec{L}$  durch die Gleichung

$$\vec{\mu}_L = - \frac{e^-}{2m_e} \vec{L} \quad (2.3)$$

formulieren.

Zusätzlich zum Bahnmoment bringen Elektronen noch Spinnmoment mit, die als Eigenrotation interpretiert wird. Für das Spinnmoment  $\vec{\mu}_S$  wird allerdings als Drehimpuls der Eigendrehimpuls  $\vec{S}$  des Elektrons verwendet:

$$\vec{\mu}_S = - \frac{e^-}{m_e} \vec{S} . \quad (2.4)$$

Das Gesamtmoment ergibt sich also die Summe der einzelnen Beiträge:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S . \quad (2.5)$$

Außerdem, die *Magnetisierung*  $\vec{M}$  der Materie, mit der SI-Einheit [ $A/m$ ], entspricht dabei dem Quotienten aus der Summe aller atomaren magnetischen Momente bezogen auf das Volumen  $V$  der Materie:

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{\mu}_i}{V} = \frac{\vec{\mu}}{V} . \quad (2.6)$$

Weiterhin wird die von außen wirkende magnetische Feldstärke  $\vec{H}$ , mit der Einheit [ $A/m$ ] im Raum bestimmt. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Magnetisierung und der magnetischen Feldstärke  $\vec{H}$  und kann durch die dimensionslose *magnetische Suszeptibilität*  $\chi$  beschrieben werden:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} . \quad (2.7)$$

Die Suszeptibilität beschreibt also die Reaktion der Magnetisierung auf ein angelegtes Magnetfeld  $\vec{H}$  und dient der Klassifizierung verschiedener magnetischer Erscheinungsformen. Zusätzlich kann ein magnetisches Feld mithilfe einer weiteren Größe, der magnetischen *Flussdichte*  $\vec{B}$ , beschrieben werden und wird im SI-System in Tesla [T] gemessen, wobei  $1 T = 1 Vs/m^2$ .

Die physikalischen Größen magnetische Feldstärke  $\vec{H}$  und magnetische Flussdichte  $\vec{B}$  sind durch die Relation:

$$\vec{B} = \mu_r \mu_0 \vec{H} \quad (2.8)$$

verknüpft, wobei

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (2.9)$$

als magnetische Permeabilität und  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} Vs/Am$  als Vakuumpermeabilität bezeichnet wird. Liegt in einer Materie daher eine gewisse Magnetisierung  $\vec{M}$  vor, so wird die magnetische Flussdichte  $\vec{B}$  sowohl von der anliegenden magnetischen Feldstärke  $\vec{H}$  als auch von der eigenen Magnetisierung beeinflusst. Durch Einsetzen der Gleichung (2.7) und (2.9) in die (2.8) entsteht ein Zusammenhang zwischen den drei eingeführten Größen zur Beschreibung eines Magnetfeldes:

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) . \quad (2.10)$$

Mit diesen Grundlagen lassen sich die verschiedenen Phänomene des Festkörpermagnetismus anschaulich beschrieben.

### 2.1.2 Magnetische Festkörpereigenschaften

Die Art und Weise, wie sich ein Festkörper in einem Magnetfeld verhält, ist abhängig vom Typ des Stoffes, aus dem der Festkörper besteht. Durch die Permeabilität  $\mu_r$  bzw. Suszeptibilität  $\chi$ , die in Kapitel 2.1.1 beschrieben wurden, können die Materialien in Dia-, Para und Ferromagneten eingeteilt werden.

Die Elektronen besitzen einen sogenannten "Spin", der ein magnetisches Moment trägt. Materialien, bei denen die Elektronenspins sich paarweise aufheben, sind diamagnetisch. Materialien sind para- oder ferromagnetisch, wenn die Atome eine ungerade Anzahl an Elektronen besitzen und damit können keine Paare gebildet werden [28]. Außerdem können die magnetischen Eigenschaften des Festkörpers durch ihre Temperatur- und Größenänderung beeinflusst werden.

#### **Diamagnetismus**

Der Diamagnetismus ist eine Eigenschaft, die in jeder Materie vorhanden ist. Jedoch wird bei manchen von weitaus stärkeren Effekten wie der Paramagnetismus und der Ferromagnetismus überlagert [28]. Dabei ist der resultierende Gesamtelektronenspin gleich Null, da nur gepaarte Elektronenspins existieren.

In diamagnetischen Festkörpern bilden sich ein entgegengesetztes Magnetfeld durch die Wirkung eines externen Magnetfeldes, wodurch eine endliche Magnetisierung entsteht. Dieses interne Magnetfeld bewirkt lokal eine Abschwächung der magnetischen Flussdichte  $\vec{B}$  im Material bei gleichbleibendem externem Magnetfeld.

Die diamagnetische Suszeptibilität ist negativ und somit ist die magnetische Permeabilität  $\mu_r$  kleiner als eins. Beispiele von diamagnetischen Stoffen sind Kohlenstoff, Kupfer, Silber, Gold und Bismut.

#### **Paramagnetismus**

Die paramagnetische Materie besitzt unvollständig gefüllte Unterschalen mit einem oder mehreren ungepaarten Elektronenspins und daraus resultiert ein Gesamtelektronenspin der ungleich Null ist.

Die atomaren magnetischen Momente richten sich parallel entlang des angelegten magnetischen Feldes aus und dabei wird der Stoff in das äußere Magnetfeld hineingezogen. Diese parallele Ausrichtung erfolgt jedoch nicht vollständig, da die daraus resultierende Wärmebewegung der Atome diesem entgegenwirkt. Im Fall, dass die

Umgebungstemperatur zunimmt, überwiegt diese Wärmebewegung der Atome, wodurch der Grad der Ausrichtung der magnetischen Spinnmomente abnimmt [29].

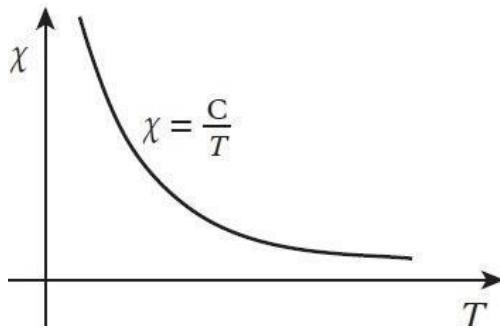


Abbildung 1: Magnetische Suszeptibilität von paramagnetischen Materialien (Curie-Gesetz) [64]

Aus diesem Grund ist auch die magnetische Suszeptibilität  $\chi = \frac{C}{T}$  in paramagnetischen Stoffen temperaturabhängig, wie in der Abbildung 1 veranschaulicht wird, wobei C die sogenannte Curie-Konstante ist [30].

### Ferromagnetismus

Ferromagnetismus tritt vor allem bei den Metallen Eisen (Fe), Nickel (Ni), Cobalt (Co) und deren Legierungen auf. Im Vergleich zu bisher diskutierten Arten des Magnetismus kommt es beim Ferromagnetismus in Raumtemperatur zur spontanen Ausrichtung der magnetischen Momente, sogar ohne externes Magnetfeld (*Spontane Magnetisierung*). Der Grund dafür ist die sogenannte Austauschwechselwirkung [31]. Damit tendieren Ferromagnete stets dazu die Magnetisierung entlang einer Richtung zu orientieren, um auf diese Weise die Energie zu minimieren [32]. Das bedeutet, dass die permanent atomare Dipolmomente parallel zueinander ausgerichtet sind. Diese Anordnung findet in kleinen Bereichen statt, die als *Weiss-Bezirke* oder auch *magnetische Domänen* genannt werden [33]. Wird ein ferromagnetisches Material in ein

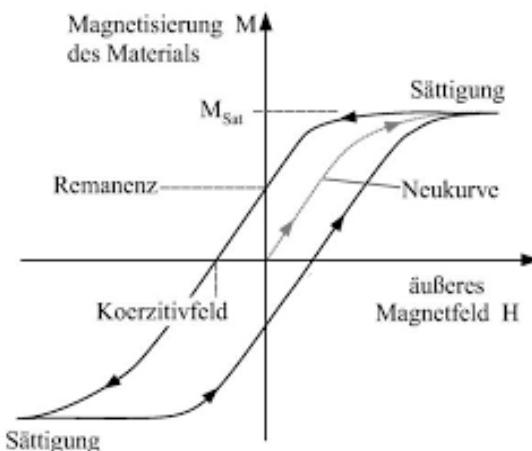


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer für Ferromagnete typischen Hysteresekurve [21]

Magnetfeld eingebracht, kommt es zu einer Ausrichtung der Domänen in Richtung des Magnetfeldes. Je stärker dieses Feld ist, desto größer ist der Ausrichtungseffekt.

Im Gegensatz zum Dia- und Paramagnetismus hat die Magnetisierungskurve beim Ferromagnetismus die Form einer Hystereseschleife, die in der Abbildung 2 dargestellt ist. Der Verlauf der Kurve beim erstmaligen Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wird als *Neukurve* bezeichnet. Wenn das externe Magnetfeld ausgeschaltet wird, bleibt eine *remanente Magnetisierung*  $M_{rem}$  zurück, welche erst beim Erreichen der *Koerzitivfeldstärke*  $H_C$  wieder einen Wert von Null einnimmt. Werkstoffe mit geringer Koerzitivfeldstärke bezeichnet man als *weichmagnetisch*, während eine hohe Koerzitivfeldstärke kennzeichnend für einen *hartmagnetischen* Werkstoff ist. Außerdem, tritt bei einer hohen Feldstärke *Sättigung* ein, wobei die Magnetisierung parallel zu dem äußeren Magnetfeld ausgerichtet ist. Diesen Vorgang bezeichnet man als *Sättigungsmagnetisierung*  $M_s$ .

Bei niedrigen Magnetfeldern (kleiner als die Koerzitivfeldstärke  $H_C$ ) gilt das *Rayleigh-Gesetz*, das die Änderung der Magnetisierung  $M$  beim Anlegen eines externen Magnetfeldes  $H$  beschreibt. Es gilt der Zusammenhang:

$$M = \chi_0 H + \frac{\alpha}{2} H^2 , \quad (2.11)$$

wobei  $\chi_0$  die magnetische Anfangssuszeptibilität und  $\alpha$  die Rayleigh-Konstante ist.

Anderseits, bei hohen Magnetfeldern (größer als die Koerzitivfeldstärke  $H_C$ ) kann die Magnetisierung mit dem *Einmündungsgesetz der Magnetisierung* (*Law of approach to Saturation*) ausgedrückt werden. Das wird als Potenzreihe des magnetischen Feldes definiert, wobei der lineare Term  $\chi H$  die spontane Magnetisierung bei hohen Feldern entspricht [34].

$$M = M_s \left( 1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} - \dots \right) + \chi H \quad (2.12)$$

Der Term  $\frac{a}{H}$  wird als magnetische Härte bezeichnet und laut der *Brownschen Theorie* wird diese durch strukturelle Defekte verursacht [35][36][37]. Der Term  $\frac{b}{H^2}$  kennzeichnet die magnetokristalline Anisotropie. Der Parameter  $a$  spiegelt den Inhomogenitätsparameter des Materials wider und  $b$  ist proportional zur magnetischen Anisotropie, die in Kapitel 2.1.3 beschrieben wird [38].

Zusätzlich ist zu beachten, dass die Sättigungsmagnetisierung temperaturabhängig ist, wie die Abbildung 3 darstellt. Bei steigender Temperatur wird die geordnete Spinstruktur durch thermische Fluktuationen zunehmend zerstört, bis sie sich mit Überschreiten einer kritischen

Temperatur vollends auflöst. Diese Temperatur wird als Curie-Temperatur  $T_C$  bezeichnet, wobei oberhalb dieser ein paramagnetisches Verhalten vorliegt.

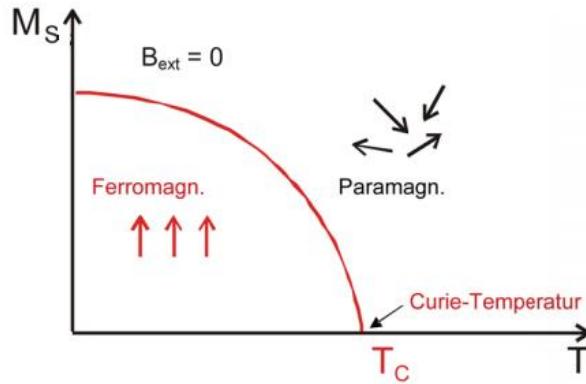


Abbildung 3: Ferromagnetische Ordnung der Momente in Abhängigkeit von der Temperatur [65]

Eine erfolgreiche Näherung, die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung zu beschreiben, ist die *Molekularfeldnäherung (Mean-Field-Approximation)*. Hiermit wird die Wechselwirkung der einzelnen Gitterpunkte durch die Wechselwirkung mit dem mittleren Feld ersetzt [39]. Für die verschiedenen Temperaturbereiche wird die temperaturabhängige Magnetisierung, wie folgt beschrieben:

$$\bullet \quad T \leq T_C : M(T) \propto \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^\beta \quad (2.13)$$

$$\bullet \quad T > T_C : M(T) \propto \frac{B}{(T - T_C)^\gamma}. \quad (\text{Curie-Weiss-Gesetz}) \quad (2.14)$$

Dabei treten die kritischen Exponenten  $\beta$  und  $\gamma$  auf, die die Werte des Heisenberg-Modells  $\gamma = 1,387$  und  $\beta = 0,365$  annehmen [39][40].

### 2.1.3 Magnetische Anisotropie

Mit dem Begriff magnetische Anisotropie wird eine bevorzugte Ausrichtung der Magnetisierung  $\vec{M}$  entlang ausgezeichneter Raumrichtungen bezeichnet. In einem ferromagnetischen Material, bei einer Temperatur unterhalb der Curie Temperatur, stellt sich die Magnetisierung entlang einer bevorzugten kristallographischen Richtung, die *magnetisch leichte Achse* [27]. Die Energie, die aufgebracht werden muss um die Magnetisierung aus der magnetisch leichten Achse zu der *magnetisch schweren Achse* (energetisch ungünstigste Richtung) zu drehen, wird als *magnetische Anisotropieenergie (MAE)* bezeichnet. Maßgeblich für die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen ist dabei die magnetokristalline Anisotropie und die Formanisotropie. Die magnetokristalline Anisotropie entsteht durch die Spin-Bahn-Kopplung. Das bedeutet, dass durch die Wechselwirkung des Elektronenspins mit der

Bahnbewegung, die Spins und damit die Magnetisierung an das Kristallgitter gekoppelt sind. Die *Formanisotropie* kommt durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zustande und hängt mit der speziellen Form des Festkörpers zusammen. Die nicht kompensierten magnetischen Dipolmomente an einer Materialoberfläche erzeugen ein magnetisches Feld (Entmagnetisierugsfeld)  $\vec{H}_{\text{dem}}$ , das in entgegengesetzte Richtung der Magnetisierung steht. Für einen nicht sphärischen Körper gilt der Zusammenhang:

$$\vec{H}_{\text{dem}} = - N \vec{M}, \quad (2.15)$$

wobei das Minuszeichen, die antiparallele Richtung der Magnetisierung mit dem Entmagnetisierugsfeld zeigt. N steht für den Entmagnetisierugstensor und M für die Magnetisierung [42].

Besonders wichtige Fälle stellen die uniaxiale und die kubische Anisotropie dar. Die Anisotropie wird als uniaxial bezeichnet, wenn der Magnet nur eine leichte Achse aufweist. Bei der kubischen Anisotropie gibt es zwei zueinander senkrechte leichte Magnetisierungsachsen [43].

Zusammenfassend ist es energetisch günstiger eine Magnetisierung entlang einer langen Richtung für einen nichtsphärischen Körper zu induzieren, als entlang einer kurzen Richtung. Das liegt daran, dass das Entmagnetisierugsfeld in der langen Richtung schwächer ist, da die induzierte Pole an der Oberfläche weiter voneinander entfernt sind [27][44][45].

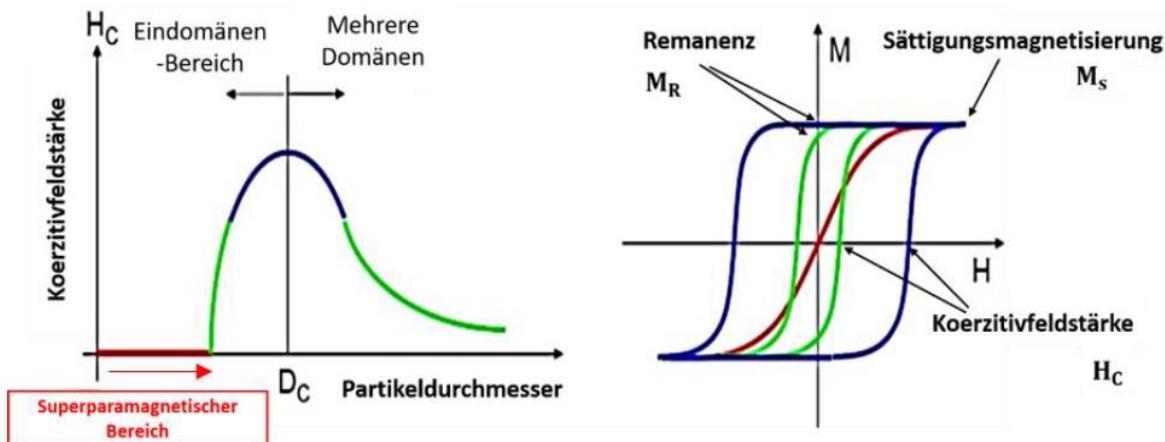
#### 2.1.4 Magnetismus in Nanostrukturen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Phänomene im Bezug auf magnetische Nanopartikel beschrieben, das Ein-Domänenlimit und der Superparamagnetismus.

##### Ein-Domänenlimit

Wenn der Durchmesser kristalliner Bereiche unterhalb eines kritischen Wertes liegt (z.B. für Eisen 12 - 30 nm) [43], werden die Partikel *eindomäig* (*single-domain particle*). (Abbildung 4a) Das liegt daran, dass das Volumen so klein ist und damit können sich keine Domänenwände bilden. Die Energie zu ihrer Erzeugung ist größer als die magnetostatische Energie (Streufeld) des Eindomänenzustandes. Große Partikel liegen als Multidomänenpartikel vor und besitzen eine enge Hysteresekurve, wie die in der Abbildung 4b dargestellte grüne Linie. Nimmt die Partikelgröße noch weiter bis zum Einzeldomänenzustand ab, so verbreitert sich die Hysteresekurve (Abbildung 4b, blaue Linie).

Unterhalb eines bestimmten Partikeldurchmessers fällt die Koerzitivfeldstärke aufgrund des steigenden Einflusses von thermischen Fluktuationen des magnetischen Moments wieder ab. Daraus folgt, dass sie keine Remanenzmagnetisierung und keine Koerzitivfeldstärke nach Entfernen des Magnetfeldes aufweisen. (Abbildung 4b, rote Linie). Die Nanopartikel verhalten sich dann *superparamagnetisch*.



**Abbildung 4:** a) Koerzitivfeldstärke  $H_C$  in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser  $D_C$  b) Schematische Darstellung der Magnetisierung  $M$  als Funktion des äußeren Magnetfeldes  $H$  [66]

### Superparamagnetismus

Superparamagnetismus ist ein physikalisches Phänomen, das bei ferro- und ferrimagnetischen Teilchen auftritt. Bei Abwesenheit eines Magnetfeldes findet eine thermische Destabilisation der permanenten magnetischen Dipole in der Kristallstruktur statt [46]. Das führt dazu, dass der Kristall keine permanente Magnetisierung besitzt und die magnetischen Dipole sich parallel oder antiparallel zu der leichten Achse ausrichten. Dies kann auf unterschiedliche Anisotropiebeiträge zurückzuführen sein, die im Abschnitt 2.1.3 beschrieben wurden.

Um die Magnetisierung aus dieser Achse herauszudrehen, wird die Anisotropieenergie benötigt, die aus dem Produkt  $KV$  definiert wird, wobei  $K$  die temperaturabhängigen magnetischen Anisotropiedichte und  $V$  das Volumen des Teilchens ist. Ist die Anisotropieenergie  $KV$  vergleichbar mit der thermischen Energie  $k_B T$  eines magnetischen Partikels, so kommt es ohne Enwirkung eines äußeren Feldes zu Richtungsänderungen der Magnetisierung [47][48].

Für das thermisch aktivierte Umdrehen der Magnetisierung wird die Relaxationszeit  $\tau$  definiert:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{-KV}{k_B T}}. \quad (2.16)$$

Hierbei wird  $\tau_0 \approx 10^{-9}$  s als leicht temperaturabhängige charakteristische Versuchsfrequenzzeit bezeichnet, während  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist [27][16].

## 2.2 Zementit

### 2.2.1 Das Eisen-Kohlenstoff Diagramm

Eines der bekanntesten Zustandsdiagramme eines Zwei-Phasen Systems ist das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm (EKD). Es zeigt eine Übersicht über die Erscheinungsformen von Eisen und Kohlenstoff in Abhängigkeit der Temperatur und des Kohlenstoffgehaltes und wird für kompakte Legierungen (Bulk) aufgestellt. In Abbildung 5 wird der Bereich von reinem Eisen bis zum reinen Zementit, also von 0 – 6,67 wt.-% Kohlenstoff dargestellt.

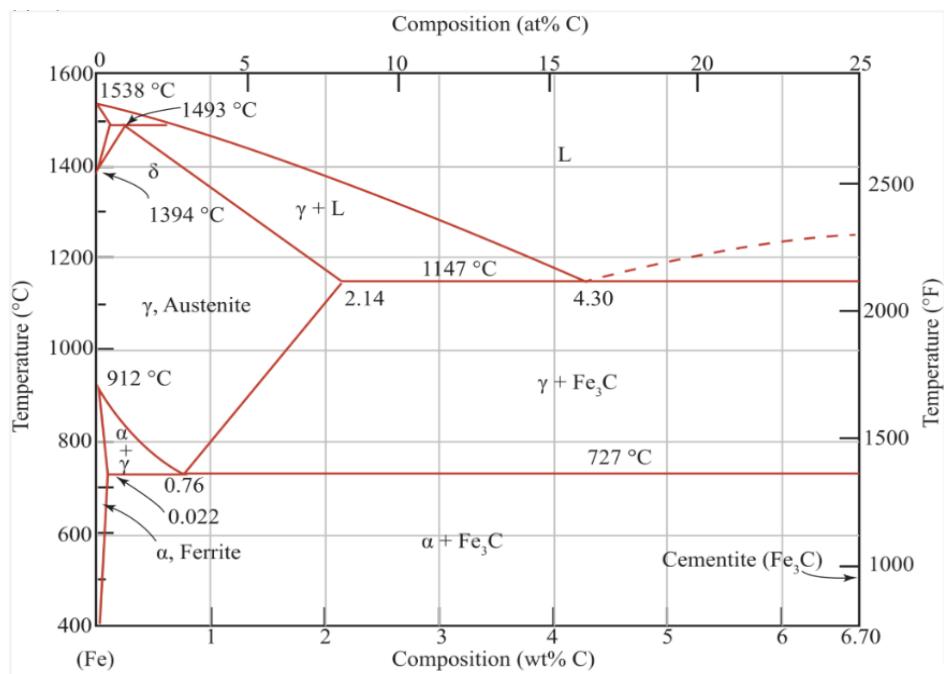


Abbildung 5: Das Eisen-Kohlenstoff-Gleichgewichtsphasendiagramm für Bulk-Material [48]

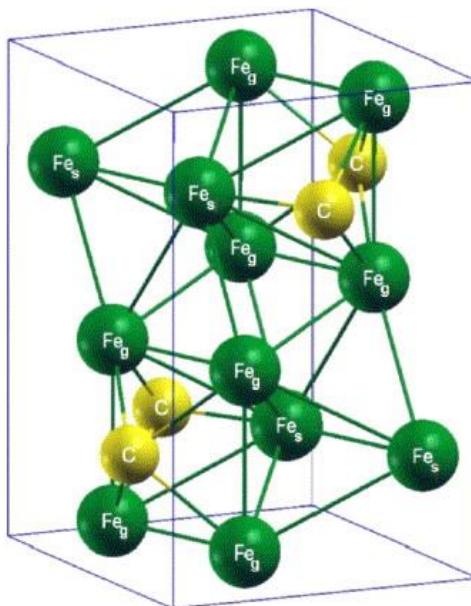
Das Phasendiagramm beinhaltet viele verschiedene Zusammensetzungen. Eisen kann in der Modifikation von Ferrit (krz Gitter) oder Austenit (kfz Gitter) vorliegen. Bei Temperaturen kleiner als 727 °C und bei 0,02 bis 6,67 wt.-% Kohlenstoff tritt ein Phasengemisch aus Ferrit und Zementit auf, genannt Perlit. Bei einem Kohlenstoffanteil größer als 2,14 wt.-% und oberhalb 727 °C, entsteht Austenit und Zementit. Das reine Zementit bildet sich bei 6,67 wt.-% Kohlenstoff über dem kompletten Temperaturbereich, das als metastabil betrachtet wird.

## 2.2.2 Physikalische und magnetische Eigenschaften

Das Zementit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) kristallisiert in orthorhombischer Kristallstruktur mit einer Pnma Raumgruppe, wobei die entsprechenden Gitterkonstanten  $a = 0,5089 \text{ nm}$ ,  $b = 0,6743 \text{ nm}$ ,  $c = 0,45235 \text{ nm}$  betragen [21][49].

Das ferromagnetische  $\text{Fe}_3\text{C}$  hat eine mittlere Curie-Temperatur von 485 K und besitzt ein Gitter mit 12 Fe-Atomen und 4 eingelagerten C-Atomen je Elementarzelle [12].

Wie in der Abbildung 6 zu sehen ist, hat  $\text{Fe}_3\text{C}$  zwei verschiedene Eisentypen (4  $\text{Fe}_s$  - Atomen und 8  $\text{Fe}_g$  - Atomen), die magnetisch nichtäquivalent sind und unterschiedlichen magnetischen Momenten aufweisen. ( $\mu_{\text{Fe}_g} = 1,98 \mu_B$  und  $\mu_{\text{Fe}_s} = 1,74 \mu_B$ ) Damit besitzt  $\text{Fe}_3\text{C}$  durchschnittlich ein magnetisches Moment von  $\mu_{\text{Fe}_3\text{C}} = 1,86 \mu_B$  [19].



**Abbildung 6:** Die Elementarzelle des Zementits  $\text{Fe}_3\text{C}$  [6]

Als Bulk hat  $\text{Fe}_3\text{C}$  bei Raumtemperatur eine Sättigungsmagnetisierung von  $\sim 140 \text{ Am}^2/\text{kg}$  [12]. Außerdem, dokumentieren Literaturwerte in [19] und in [50] für die magnetokristalline Anisotropieenergiedichte einen Wert von  $334 \text{ kJ/m}^3$ .

Mittlerweile ist die Struktur mit der orthorhombischen Symmetrie magnetisch anisotrop mit [001] die magnetisch leichte, [010] die zweite magnetisch leichte und [100] die magnetisch schwere Achse [19].

### 3 Nanopartikelsynthese und Messmethode

#### 3.1 Festkörperpyrolyse

Der Begriff „Pyrolyse“ (*von altgriechisch πῦρ per ‚Feuer‘ und λύσις lysis ‚(Auf)Lösung‘*) bezeichnet die thermische Zersetzung chemischer Verbindungen. Im Gegensatz zur Verbrennung oder Vergasung wird die Pyrolyse unter Sauerstoffausschluss, also anaerob durchgeführt und damit werden die C-C- und C-H Bindungen der Ausgangsverbindungen überwiegend erhalten [51].

Die Herstellung von Fe/Fe<sub>3</sub>C-NP mittels Festkörperpyrolyse (*Solid-State-Pyrolysis*) wurde am „Institute for physical research of national academy of sciences“ in Armenien mithilfe von einer metallorganischen Verbindung als Precursor, namens Eisenphthalocyanin (FePc) durchgeführt.

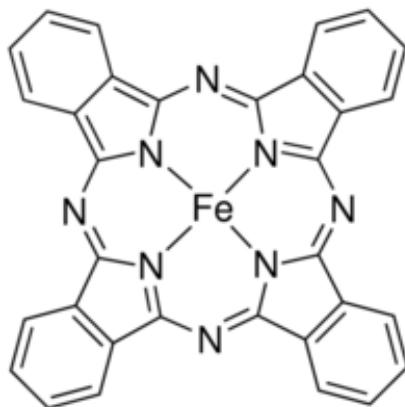
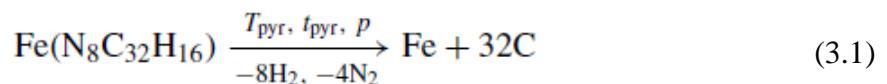


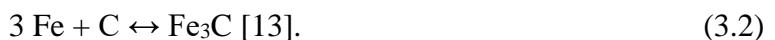
Abbildung 7: Strukturformel von Eisenphthalocyanin (FePc) [67]

Die Zersetzung von FePc in dem Ofen fängt ab ~ 973 K an und wird über die Reaktion:

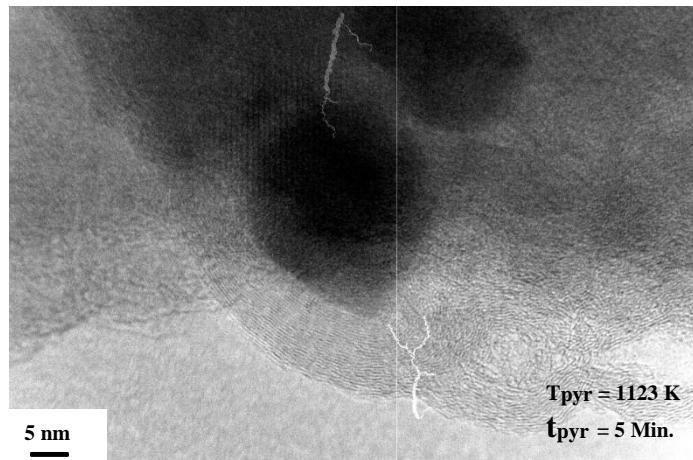


eingeteilt, wobei  $T_{\text{pyr}}$  die Pyrolysetemperatur, die von 973 K bis 1173 K eingestellt wird,  $t_{\text{pyr}}$  die Pyrolysezeit, die bei 5 Minuten liegt und  $p = 1.5 \text{ MPa}$  der Druck in dem Reaktionsbehälter [13]. Daher lässt sich berechnen, dass in dem Endprodukt (Fe + 32 C) ungefähr 12 wt.- % von Eisen enthalten ist.

Inzwischen während der ersten Stufen der Pyrolyse bilden sich kleine Eisencluster, die in einer Kohlenstoffmatrix eingebettet sind. Mit weiterem Wachstum führt die Wechselwirkung mit der Matrix zur Bildung von Zementit (Fe<sub>3</sub>C), die mit der folgenden reversiblen Reaktion beschrieben wird:



Die entstehenden Fe/Fe<sub>3</sub>C-NP können entweder in Form von Fe-Kern und Fe<sub>3</sub>C-Schale oder Fe<sub>3</sub>C-Kern mit Fe-Schale oder einer Mischung von reinem Fe und Fe<sub>3</sub>C Partikel (Fe + Fe<sub>3</sub>C) sein [13].



**Abbildung 8:** TEM-Bild einer Fe/Fe<sub>3</sub>C/C Probe <sup>2</sup>

In Abbildung 8 wird eine Kohlenstoffmatrix mit eingeschlossenen Fe/Fe<sub>3</sub>C-NPn veranschaulicht, die mit  $T_{\text{pyr}} = 1123 \text{ K}$  und  $t_{\text{pyr}} = 5 \text{ Minuten}$  synthetisiert wurden. Hier es ist zu erkennen, dass während der Graphit  $\sim 7 \text{ nm}$  breit ist, ist das Fe/Fe<sub>3</sub>C-NP  $\sim 20 \text{ nm}$ .

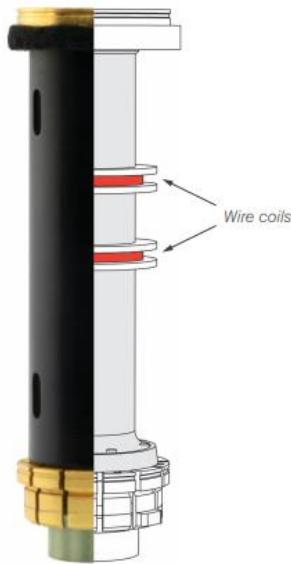
Allgemein bietet die Synthesierung mittels Festkörperpyrolyse den Vorteil, Nanopartikel mit einem Durchmesser von weniger als 50 nm herzustellen, die nicht miteinander wechselwirken [13].

### 3.2 Vibrations-Magnetometer (VSM)

Das PPMS (*Physical Property Measurement System*) der Firma DynaCool bietet die Möglichkeit eine ganze Reihe von unterschiedlichen physikalischen Größen zu messen. Als wichtiger Bestandteil dieser Arbeit gilt die magnetische Charakterisierung der Proben und damit ist das PPMS für die Mangetometrie mit einer Vibrations-Magnetometer (VSM) Option ausgestattet. Das Gerät verfügt eine Temperatursteuerung, die das Einstellen der Probentemperatur zwischen 1,8 K und 1000 K erlaubt und die Temperaturmessung wird mittels eines Thermoelementes durchgeführt. Die Magnetfelder können von bis zu  $\pm 9 \text{ T}$  angelegt werden. Das System besteht aus zwei normalleitenden Spulen, wie die Abbildung 9 zeigt. Dabei ist sicherzustellen, dass die Spulen im Magnetfeldzentrum des supraleitenden Magneten im Kryostaten sitzen, damit keine transversalen Schwingungskomponenten zustande kommen.

<sup>2</sup> TEM-Bild wurde vom Harutyun Gyulasaryan, Gayane Chilingaryan und Aram Manukyan am „Institute for physical research of national academy of sciences“ in Armenien aufgenommen.

Die Probe wird in der Mitte eines Probenhalters positioniert und auf einem nicht-magnetisierbaren Stab befestigt, der von einem piezoelektrischen Motor bewegt wird.



**Abbildung 9:** Aufbau eines Vibrations-Magnetometers

Hierbei wird das Ganze in der Nähe der Spulen mit einer hohen Frequenz (40 Hz) senkrecht zur Richtung des statischen Magnetfeldes bewegt [52].

Die Steuerung der Messung und Festlegung erfolgt über die Software der Firma am Computer. Das Signal wird mithilfe eines Lock-In-Verstärkers aufgenommen, der auf die Frequenz der Probenvibration eingestellt wird. Damit lassen sich magnetische Hystereseschleifen und temperaturabhängige Magnetisierungsverläufe bei statischem Magnetfeld aufzeichnen.

## 4 Ergebnisse und Auswertung

In Kapitel 2 wurden einige charakteristische Größen beschrieben, mithilfe derer Aussagen über das Magnetisierungsverhalten von den Proben und damit Rückschlüsse auf die magnetischen Eigenschaften gezogen werden können.

### 4.1 Hysteresenkurven

Für die Proben wurden im VSM-Magnetometer Hysteresekurven bei  $T = 10 \text{ K}$  und  $T = 300 \text{ K}$  aufgenommen. In Abbildung 10 werden zwei Proben, die mit unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen ( $T_{\text{pyr}} = 1123 \text{ K}$  und  $T_{\text{pyr}} = 1143 \text{ K}$ ) hergestellt wurden, dargestellt.

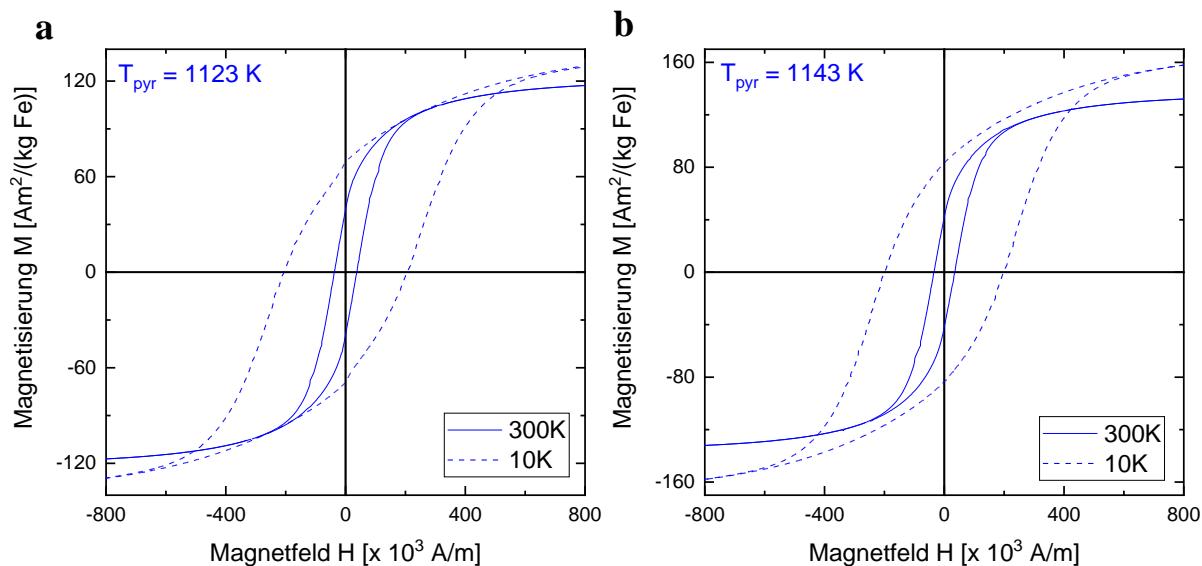


Abbildung 10:  $M(H)$ -Kurven bei  $10 \text{ K}$  und  $300 \text{ K}$  für die Proben mit a)  $T_{\text{pyr}} = 1123 \text{ K}$  und b)  $T_{\text{pyr}} = 1143 \text{ K}$

Durch die offene Hysterese ist es deutlich zu erkennen, dass sich die Proben bei diesen Temperaturen ferromagnetisch verhalten, da sowohl die Remanenzmagnetisierung  $M_{\text{rem}}$  als auch die Koerzitivfeldstärke  $H_C$  ersichtlich sind. Es findet also kein Übergang vom ferromagnetischen zu superparamagnetischen Zustand statt, da es keine Verengung der Hysterese in der Nähe des Koordinatenursprungs zu beobachten ist. Ebenfalls lässt sich aus der Magnetisierungskurve die  $H_C$  und die  $M_{\text{rem}}$  ablesen. Darüber hinaus wird die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  durch Extrapolation einer Gerade von  $M$  gegen  $1/H$  auf  $1/H = 0$  bestimmt. In Tabelle 1 sind die aus diesen Messungen erhaltenen Eckdaten.

Dabei ist zu beachten, dass sowohl die Remanenzmagnetisierung als auch die Koerzitivfeldstärke mit steigender Temperatur abnehmen. Im Gegensatz dazu, steigt die Sättigungsmagnetisierung mit zunehmender Temperatur.

**Tabelle 1:** Koerzitivfeldstärke  $H_C$ , Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  und Remanenzmagnetisierung  $M_{rem}$ 

 bei 10 K und 300 K für Proben mit  $T_{pyr} = 1123$  K und  $T_{pyr} = 1143$  K

$T_{pyr}$ (K)	T (K)	$H_c$ ( $\times 10^3$ A/m)	$M_s$ [Am <sup>2</sup> /(kg Fe)]	$M_{rem}$ [Am <sup>2</sup> /(kg Fe)]
1123	10	205,18	143,08	69,16
1123	300	37,60	121,50	39,33
1143	10	197,31	172,83	83,33
1143	300	34,86	137,25	41,66

## 4.2 Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke  $H_C$  von der Temperatur untersucht. Für eindomäne und nicht miteinander wechselwirkende Nanopartikel, die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke kann durch die Gleichung

$$H_c(T) = H_{C_0} \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right] \quad [26][27] \quad (4.1)$$

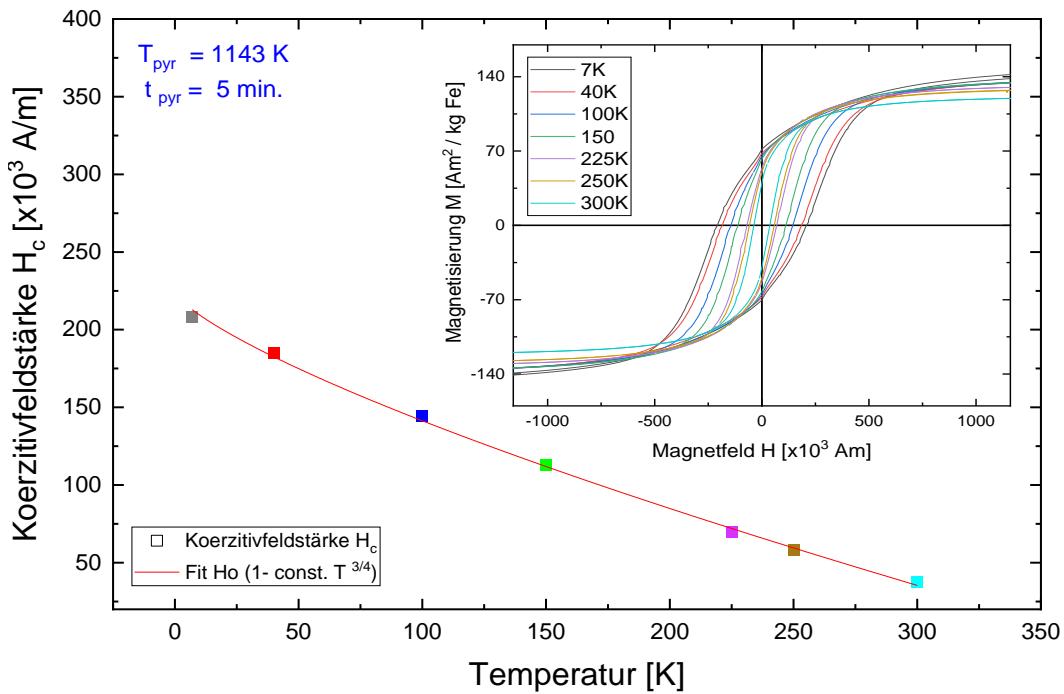
beschrieben werden, wobei  $H_{C_0}$  die Koerzitivfeldstärke bei  $T = 0$  K und  $T_B$  die Blockingtemperatur der Nanopartikel ist.

Jedoch, aus den so entstehenden Hysteresenkurven aus Kapitel 4.1 lässt sich keine Aussagen über ein superparamagnetisches Verhalten bzw. Blockingtemperatur  $T_B$  von Nanopartikeln treffen. Es lässt sich vermuten, dass zwei Mechanismen die Koerzitivfeldstärke wegen der stark variierte Kristallitgröße beeinflussen. Einerseits ist bei kleineren Partikeln die kohärente Rotation vorherrschend, andererseits ist bei größeren Partikeln die Bildung von Domänenwänden günstig und somit dominiert die Domänenrotation [34]. Aus diesem Grund wird die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke mit der Gleichung

$$H_c(T) = H_{C_0} (1 - \text{const. } T^{3/4}) \quad [34] \quad (4.2)$$

ausgedrückt.

In der Abbildung 11 wird diese Abhängigkeit durch die Anpassung (rote Linie) dargestellt. Der Bildeinsatz veranschaulicht die Hysteresen, von denen die Werte für die Koerzitivfeldstärke  $H_C$  abgelesen werden. Es ist bereit zu erkennen, dass  $H_C$  mit zunehmender Temperatur (von 7 K bis 300 K) abnimmt. Für das Beispiel bei der Probe mit  $T_{pyr} = 1123$  K und  $t_{pyr} = 5$  Minuten ergibt sich aus dem Fit die Gleichung  $H_c(T) = 224,155 \cdot 10^3$  A/m  $(1 - 2618,41 T^{3/4})$ . Somit ist es möglich, bei einer bekannten Temperatur, die Koerzitivfeldstärke zu bestimmen.

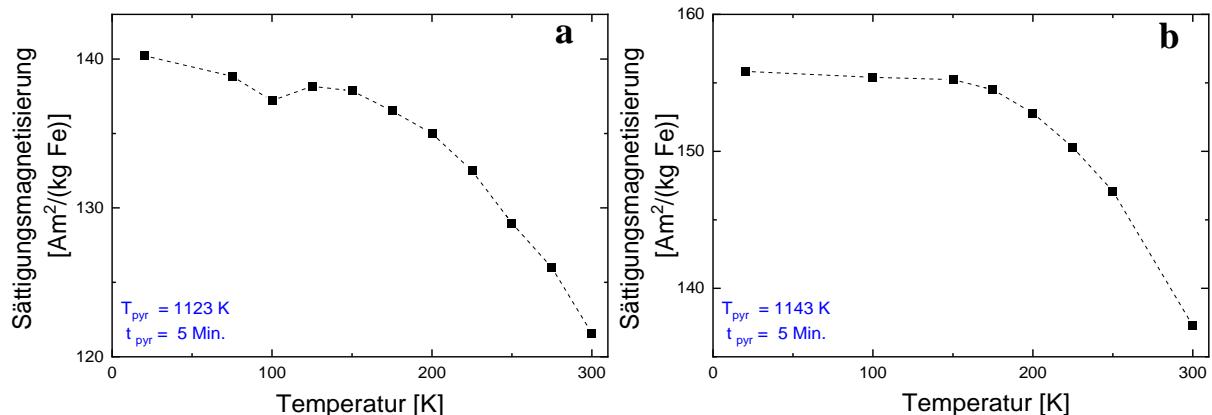


**Abbildung 11:** Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke für die Probe mit  $T_{\text{pyr}}=1143$  K und  $t_{\text{pyr}}=5$  Minuten; Inset: Verlauf der Magnetisierung über das Magnetfeld

#### 4.3 Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung

Analog dazu, kann auch die Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur ausgedrückt werden. In Abbildung 12 werden die Proben mit  $T_{\text{pyr}}=1123$  K und  $T_{\text{pyr}}=1143$  K und  $t_{\text{pyr}}=5$  Minuten in verschiedenen Temperaturen von 20 K bis 300 K dargestellt.

Bei niedrigen Temperaturen ( $< 20$  K) erscheint ein Anteil der Probe, der unbekannt ist und aus diesem Grund wird er hier nicht betrachtet. Wie im Kapitel 2.1.2 beschrieben wurde, zeigen die Proben ein typisches ferromagnetisches Verhalten. Die Sättigungsmagnetisierung nimmt mit steigender Temperatur ab, bis die Curie-Temperatur, worauf im Kapitel 4.5 eingegangen wird.

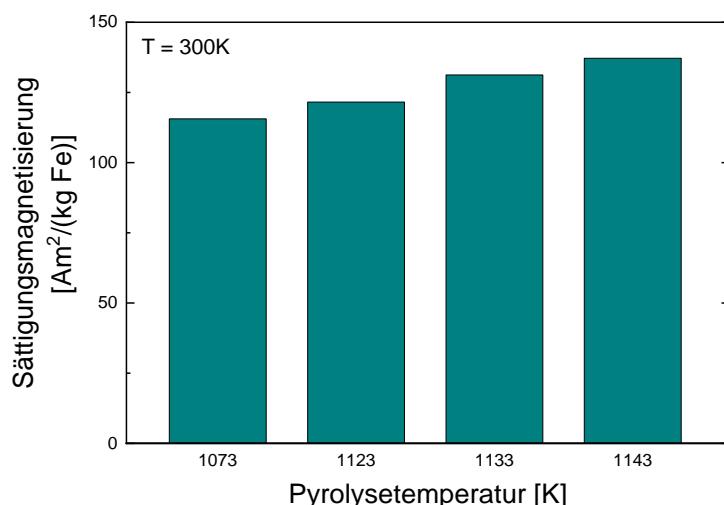


**Abbildung 12:** Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung für die Proben mit a)  $T_{\text{pyr}}=1123$  K und b)  $T_{\text{pyr}}=1143$  K

Bei Raumtemperatur (300 K) weist die Probe mit  $T_{\text{pyr}} = 1123 \text{ K}$ , die in Abbildung 12 a gezeigt ist, eine Sättigungsmagnetisierung von  $121,5 \text{ Am}^2/(\text{kg Fe})$ , die etwa 10,41 % des Bulk-Wertes entspricht. Die zweite Probe mit  $T_{\text{pyr}} = 1143 \text{ K}$  (Abbildung 12 b) ergibt sich ein Wert von  $137,25 \text{ Am}^2/(\text{kg Fe})$ , die 11,76 % des Bulk-Wertes entspricht.

Dieser niedrige Sättigungsmagnetisierungswert kann auf die strukturelle Verzerrung in der Oberfläche (z.B. "tote" Oberflächenschicht) zurückgeführt werden, in der die Anzahl der magnetischen Momente, die dazu beitragen, abnehmen werden könnte [55][56]. Darüber hinaus verringert sich mit zunehmender Temperatur die thermische Fluktuation und damit werden die magnetischen Momente zufällig ausgerichtet, wodurch  $M_s$  reduziert wird [34].

Des Weiteren wird ein Vergleich zwischen der Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur ( $T = 300 \text{ K}$ ) für Proben mit verschiedenen Pyrolysetemperaturen, angestellt. Die entsprechenden Daten werden in der Abbildung 13 gezeigt.



**Abbildung 13:** Sättigungsmagnetisierung bei  $T = 300 \text{ K}$  für Proben mit verschiedenen Pyrolysetemperaturen

Es lässt sich hier eine Zunahme der Sättigungsmagnetisierung mit steigender Pyrolysetemperatur erkennen. Wie in Kapitel 3.1 bereits erwähnt, die Proben bestehen aus Graphit (C),  $\alpha$ -Eisen ( $\alpha$ -Fe) und Zementit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Ganz grundsätzlich ist die Feststellung zu treffen, dass da Graphit diamagnetisch ist und keine Magnetisierung aufweist, wird mit steigender Pyrolysetemperatur der Eisenanteil erhöht.

#### 4.4 Temperaturabhängigkeit der magnetische Anisotropiekonstante

Erreicht das angelegte Magnetfeld den Wert für die Sättigung des Materials, so befindet es sich im Gleichgewicht. Eine Möglichkeit, die temperaturabhängige Anisotropiekonstante zu bestimmen, besteht darin, das Einmündungsgesetz (Law of Approach to Saturation) für  $H > H_c$ , das in Kapitel 2.1.2 beschrieben wurde, zu verwenden. Experimentelle Messungen in [57] und

in [58] zeigen jedoch, dass bei Nanopartikeln eine Beziehung der folgenden Form ausreichend ist:

$$M(H) \cong M_s \left( 1 - \frac{b}{H^2} \right) + \chi H. \quad (4.3)$$

Der Koeffizient  $b$  ist proportional zu der Anisotropiekonstante. Im Fall der uniaxialen Symmetrie wird  $b$  als:

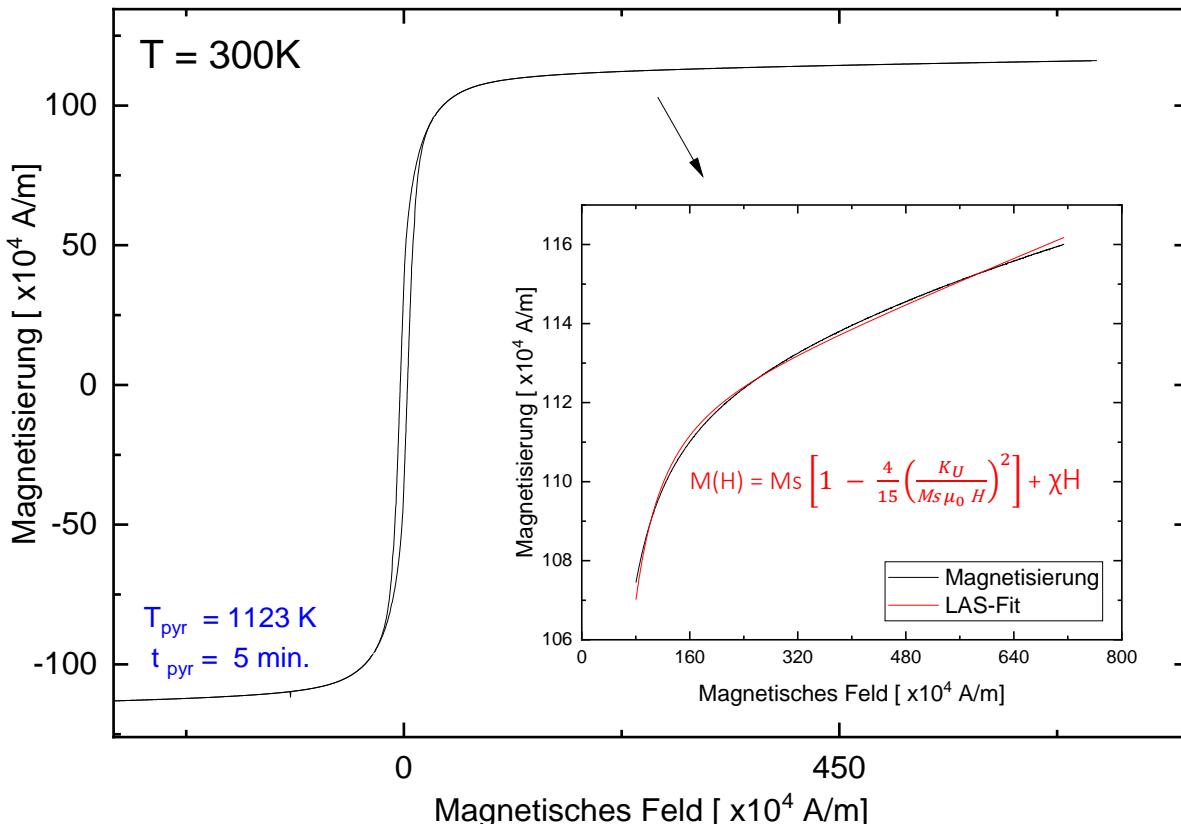
$$b = \frac{4}{15} \left( \frac{K_u}{\mu_0 M_s} \right)^2 \quad (4.4)$$

ausgedrückt und im Fall der kubischen Symmetrie als:

$$b = \frac{8}{105} \left( \frac{K_1}{\mu_0 M_s} \right)^2. \quad (4.5)$$

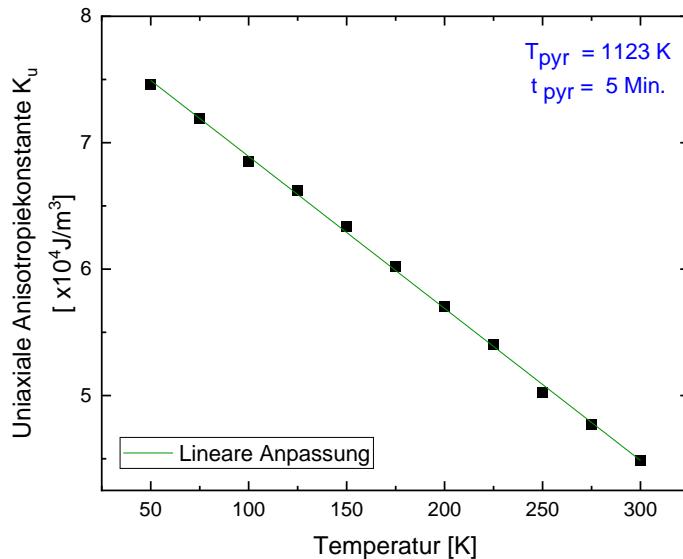
Die Anisotropiekonstante ist stark temperaturabhängig, obwohl die Spin-Bahn-Wechselwirkung, die für die magnetokristalline Anisotropie verantwortlich ist, keine Temperaturabhängigkeit zeigt [59][60].

Da der Zementit eine uniaxiale Symmetrie aufweist, wird hier die uniaxiale Anisotropiekonstante  $K_u$  für Temperaturen zwischen 50 K und 300 K bestimmt. Es wird daher die Hysterese der Proben von  $\sim 80 \times 10^4$  A/m bis  $\sim 720 \times 10^4$  A/m verwendet.



**Abbildung 14:**  $M(H)$ -Kurve bei 300 K für die Probe mit  $T_{\text{pyr}} = 1123$  K und  $t_{\text{pyr}} = 5$  Minuten; Inset: LAS-Anpassung im Sättigungsbereich für die Bestimmung der uniaxialen Anisotropiekonstante  $K_u$

Dabei werden die Fitparameter  $M_S$ ,  $K_U$ , und  $\chi$  mithilfe des Einmündungsgesetzes ausgehend von der Näherung gemäß Gleichung (4.3) und (4.4) ermittelt. Die Abbildung 14 stellt ein Beispiel einer Hysterese der Probe mit  $T_{\text{pyr}} = 1123 \text{ K}$  und  $t_{\text{pyr}} = 5 \text{ Min.}$  für  $T = 300 \text{ K}$  (schwarze Linie) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie). Für 50 K bis 300 K liefert diese Probe eine lineare Anpassung (grüne Linie), wie in der Abbildung 15 dargestellt ist.



**Abbildung 15:** Temperaturabhängigkeit der uniaxialen Anisotropiekonstante  $K_U$

Ein ähnliches Resultat ergibt sich aus der Analyse der Proben mit  $T_{\text{pyr}} = 1073 \text{ K}$  und  $T_{\text{pyr}} = 1143 \text{ K}$ . In Tabelle 2 ist  $K_U$  bei 50 K und 300 K aufgelistet.

**Tabelle 2:** Uniaxiale Anisotropiekonstante  $K_U$  für verschiedene Proben mit unterschiedlicher Pyrolysetemperatur bei  $T = 50 \text{ K}$  und  $T = 300 \text{ K}$

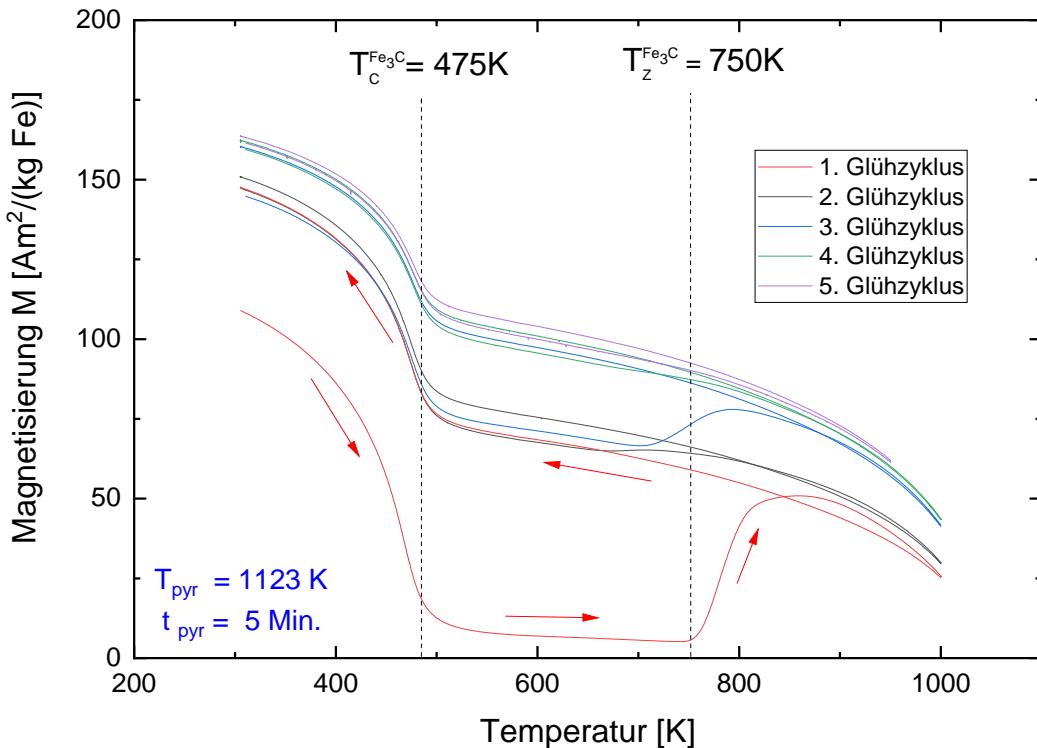
$T_{\text{pyr}} \text{ [K]}$	$K_U \times 10^4 \text{ J/m}^3 \text{ (50 K)}$	$K_U \times 10^4 \text{ J/m}^3 \text{ (300 K)}$
1073	7,27	4,19
1123	7,46	4,49
1143	8,62	4,90

Gut sichtbar setzt sich in der Tabelle 2 der Anstieg der  $K_U$  mit steigender Pyrolysetemperatur. Hinsichtlich der Temperaturerhöhung der Proben, ist auch festzustellen, dass die Werte für  $K_U$  abnehmen. Zum Beispiel, für die Probe mit  $T_{\text{pyr}} = 1123 \text{ K}$  fällt der Wert der Anisotropiekonstante um 39,8 % ab, wenn sie von 50 K auf 300 K geheizt wird.

#### 4.5 Hochtemperaturmessung

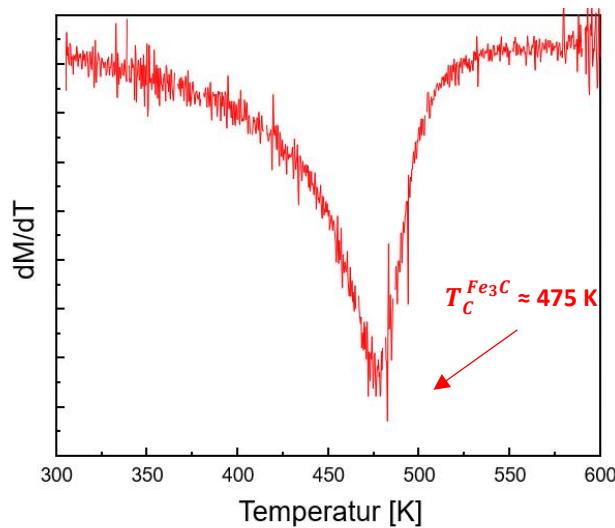
Dieser Abschnitt behandelt die Messungen der temperaturabhängigen Magnetisierung für die Probe, die mit  $T_{\text{pyr}} = 1123 \text{ K}$  und  $t_{\text{pyr}} = 5 \text{ Minuten}$  synthetisiert wurde. Die Abbildung 16

umfasst insgesamt fünf Glühzyklen mit Glühtemperaturen zwischen 300 K und 1000 K mit einer Aufheizrate von 4 K/Min in einem Magnetfeld von  $H = 4 \times 10^5$  A/m.



**Abbildung 16:** Magnetisierung der Probe  $T_{\text{pyr}} = 1123$  K und  $t_{\text{pyr}} = 5$  Minuten in Abhängigkeit der Temperatur

Die Magnetisierung zeigt für Temperaturen  $T < T_C^{\text{Fe}_3\text{C}}$  den typischen Verlauf für eine ferromagnetische Probe, d.h. es wird ein Abfall der Magnetisierung mit steigender Temperatur betrachtet.



**Abbildung 17:** Bestimmung der Curie-Temperatur von  $\text{Fe}_3\text{C}$  aus dem Wendepunkt von  $M(T)$

Die Curie-Temperatur  $T_C$  als kritische Temperatur für den Übergang von der ferromagnetischen zu der paramagnetischen Phase lässt sich aus dem Wendepunkt von  $M(T)$  bestimmen, d.h. dem Minimum der Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur [61][62][40]. Dies führt auf die Abbildung 17 gezeigte Kurve, aus der sich der Wert für die  $T_C^{Fe_3C} \approx 475$  K ablesen lässt, ähnlich wie bei Bulk-Zementit mit  $T_C^{Bulk-Fe_3C} \approx 485$  K [63].

Allerdings, literaturwerte in [19] haben gezeigt, dass die Curie-Temperatur des Zementits eventuell abweichen kann, da sie von der Zusammensetzung bzw. der Konzentration des Kohlenstoffs in der Probe abhängt.

Des Weiteren, wie in der Abbildung 16 zu beachten ist, oberhalb der  $T_c \approx 475$  K bis  $T \approx 750$  K entsteht eine kleine Magnetisierung ( $M < 10$  Am<sup>2</sup>/(kg Fe)). Das liegt an dem ferromagnetischen  $\alpha$ -Eisen, dessen Curie-Temperatur bei  $T_C^{Fe} = 1043$  K liegt [21]. Bei weiterer Anstieg der Probentemperatur ab  $T_Z^{Fe_3C} \approx 750$  K nimmt plötzlich die Magnetisierung zu. An dem Punkt fängt der Zersetzungsprozess von Zementit ( $Fe_3C$ ) in  $\alpha$ -Eisen und Graphit an, bis die Temperatur  $\sim 800$  K erreicht wird. Oberhalb dieser Temperatur tendiert die Magnetisierung zu sinken.

Bemerkenswert ist noch, dass im zweiten und dritten Glühzyklus im Vergleich zu dem ersten, die Zersetzung bei  $T \approx 700$  K beginnt. Es lässt sich vermuten, dass nach längerer Glühzeit, wird das Thermoelement im VSM verschoben und aus diesem Grund erscheint eine Differenz mit der Anfangszersetzungstemperatur.

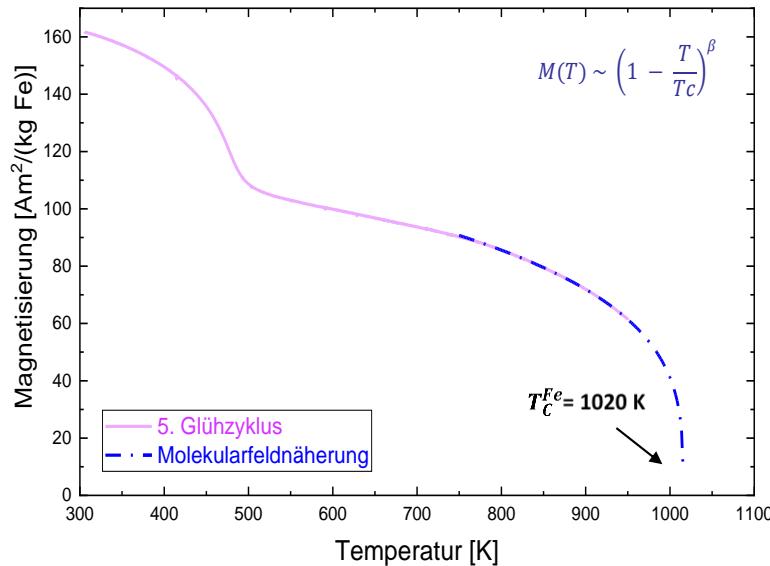
Trotzdem ist dieser Wert größer als der von T. Hülser [46] ( $T_Z^{Fe_3C} = 690$  K), der in seiner Diplomarbeit die Position vertritt, dass die Zersetzungstemperatur von dem Partikeldurchmesser beeinflusst wird. Laut seiner Studie,  $T_Z^{Fe_3C} \approx 750$  K korrespondiert zu sphärischen Partikeln mit einem Durchmesser von 75 nm.

Als nächstes, wird nun noch in Betracht gezogen, dass bei dem vierten Glühzyklus (grüne Linie) immer noch zwei ferromagnetische Phasen existieren und das bedeutet, dass die Zersetzung unvollständig ist. Die Probe beinhaltet nach der Erhitzung immer noch sowohl Fe- als auch  $Fe_3C$ -Nanopartikel.

Aufgrund dessen, wird die Messung für einen fünften Glühzyklus durchgeführt und diesmal wird die Probe bei  $\sim 950$  K für vier Stunden gehalten, bis sie wieder auf Raumtemperatur zurückgesetzt wird. Es ist bereits zu erkennen, dass kein Unterschied zu den letzten zwei Glühzyklen (grüne und lila Linien) betrachten wird.

Darüber hinaus wird die zweite ferromagnetische Phase mithilfe der Molekularfeldnäherung (Kapitel 2.1.1) untersucht. In Abbildung 18 wird mit der rosanen Linie die Magnetisierung der

letzten Glühzyklus dargestellt. Die gestrichelte blaue Linie zeigt die Molekularfeldanpassung, mit der, die Curie-Temperatur von  $\alpha$ -Eisen (1020 K) angenähert wird. Der kritische Exponent  $\beta$  nimmt den Wert 0,3 an.



**Abbildung 18:** Molekularfeldnäherung an dem fünftem Glühzyklus

Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu einer früheren Studie von E. Duman et al. [63]. Dort zeigte sich, dass  $\sim 40$  nm  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Partikel bei  $T_z^{\text{Fe}_3\text{C}} \approx 730$  K-850 K vollständig zerfallen sind und das System sich im Gleichgewicht befindet. Nach der Zersetzung entsteht eine einzelne ferromagnetische Phase.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit war die magnetische Charakterisierung von Eisen-Zementit Nanopartikeln (Fe/Fe<sub>3</sub>C-NP), die in einer amorphen Kohlenstoffmatrix eingebettet sind. (Fe/Fe<sub>3</sub>C/C)

Die Proben wurden von Prof. Dr. Aram Manukyan am “Institute for physical research of national academy of sciences” in Armenien synthetisiert. Die verwendete Methode ist die Festkörperpyrolyse bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen von 1073 K bis 1143 K und 5 Minuten als Pyrolysezeit. Die Entstehung der Fe/Fe<sub>3</sub>C-NP wurden durch die thermische Zersetzung von Eisenphthalocyanin in Eisen und Kohlenstoff ermöglicht. Das Endprodukt beinhaltet ~12 wt. % von Fe und ~88 wt.- % von C, das 6 vol.-% von Fe<sub>3</sub>C entspricht.

Die von ihm durchgeführten Elektronenmikroskopaufnahmen lieferten dabei ~20 nm-Partikel mit Fe/Fe<sub>3</sub>C-Kern und einer Graphit-Schale von ~7 nm Dicke. Da der Kern-Kern Abstand zwischen den Partikeln ~65 nm beträgt, ist festzustellen, dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkung sehr gering ist und dass es sich um magnetisch nicht miteinander wechselwirkenden Nanopartikel mit zufälliger Verteilung der leichten Magnetisierungssachsen im Raum handelt.

Im Zuge dieser Arbeit wurden die Proben mithilfe eines Vibrations-Magnetometers (VSM) auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Die aufgenommenen M(H)-Hysteresekurven bei allen Proben ergeben bei 10 K bis 300 K ein ferromagnetisches Verhalten. Während die Pyrolysetemperatur zunimmt, steigt die Sättigungsmagnetisierung und daraus folgt, dass der Eisenanteil erhöht wird.

Darüber hinaus wird die effektive Anisotropiekonstante bei verschiedenen Temperaturen mithilfe des Einmündungsgesetzes bestimmt. Hierbei wird betrachtet, dass während ihre Werte mit zunehmender Pyrolysetemperatur leicht steigen, weisen sie einen nahezu linearen Abfall beim Aufheizen auf. Die uniaxialen Anisotropiekonstanten liegen in der Größenordnung von  $4-8 \times 10^4 \text{ J/m}^3$  und sind somit sehr klein im Vergleich zu dem Bulkwert von Zementit ( $3,3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ). Dies kann an dem Beitrag der negative Fe<sub>3</sub>C/C-Grenzflächenanisotropie auf die effektive Anisotropiekonstante liegen und/oder zusätzlich an den thermischen Fluktuationen, die eine wichtige Rolle besonders im nanoskaligen Bereich spielen.

Außerdem hat die VSM-Analyse gezeigt, dass mit steigender Temperatur die Koerzitivfeldstärke gemäß der Gleichung  $H_{C_0}(1 - \text{const. } T^{3/4})$  abnimmt. Weiterhin wird auch beobachtet, dass bei 750 K die Fe<sub>3</sub>C-NP zu reinem Eisen und Graphit sich *teilweise* zersetzen. Bemerkenswert ist, dass sogar nachdem sie bei ~1000 K für vier Stunden gehalten werden, sind

sie immer noch stabil. Der Grund für die Temperaturstabilität von den  $\text{Fe}_3\text{C-NPn}$  ist noch unklar.

Es liegt die Vermutung nahe, dass die Partikel unterhalb bzw. oberhalb eines kritischen Durchmessers bis zu einer Temperatur  $\sim 1000$  K stabil bleiben, das heißt, dass die Partikelgröße eine wichtige Rolle für die thermische Beständigkeit spielen könnte. Eine andere Behauptung ist, dass die Oberflächen- und Grenzflächenmorphologie der Nanopartikel bei der teilweise thermische Zersetzung beiträgt, z.B. durch die Graphit-Schale oder die Kohlenstoffmatrix können die Nanopartikel stabilisiert werden. Außerdem könnte auch der Eisenanteil in der Probe die thermische Stabilität beeinflussen.

Eine weitere Analyse mittels hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) mit in-situ-Erwärmung wird in der Zukunft durchgeführt, um die Proben genauer zu untersuchen und Rückschlüsse zu ziehen.

## Literaturverzeichnis

- [1] „World Health Organization (2018, September) A report about cancer“. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/cancer>.
- [2] WHO, *Who Report on Cancer*. 2020.
- [3] I. A. for R. on C. (IARC), „GLOBOCAN 2018: Latest global cancer data.“, *CA. Cancer J. Clin.*, Nr. September, S. 13–15, 2018.
- [4] R. Liu, C. Hu, Y. Yang, J. Zhang, und H. Gao, „Theranostic nanoparticles with tumor-specific enzyme-triggered size reduction and drug release to perform photothermal therapy for breast cancer treatment“, *Acta Pharm. Sin. B*, Bd. 9, Nr. 2, S. 410–420, 2019.
- [5] C. Zavaleta, D. Ho, und E. J. Chung, „Theranostic Nanoparticles for Tracking and Monitoring Disease State“, *SLAS Technol.*, Bd. 23, Nr. 3, S. 281–293, 2018.
- [6] I. K. Herrmann, R. N. Grass, D. Mazunin, und W. J. Stark, „Synthesis and covalent surface functionalization of nonoxidic iron core-shell nanomagnets“, *Chem. Mater.*, Bd. 21, Nr. 14, S. 3275–3281, 2009.
- [7] J. Yu *u. a.*, „Iron carbide nanoparticles: An innovative nanoplatform for biomedical applications“, *Nanoscale Horizons*, Bd. 2, Nr. 2, S. 81–88, 2017.
- [8] C. Blanco-andujar, „Design of iron oxide-based nanoparticles for MRI and magnetic hyperthermia“, 2016.
- [9] C. Bárcena, A. K. Sra, und J. Gao, „Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine“, *Nanoscale Magn. Mater. Appl.*, S. 591–626, 2009.
- [10] A. Nikitin *u. a.*, „Synthesis, characterization and MRI application of magnetite water-soluble cubic nanoparticles“, *J. Magn. Magn. Mater.*, Bd. 441, S. 6–13, 2017.
- [11] K. Lüdtke-Buzug, „Magnetische Nanopartikel: Von der Synthese zur klinischen Anwendung“, *Chemie Unserer Zeit*, Bd. 46, Nr. 1, S. 32–39, 2012.
- [12] A. Gangwar, S. S. Varghese, S. S. Meena, C. L. Prajapat, N. Gupta, und N. K. Prasad, „ $\text{Fe}_3\text{C}$  nanoparticles for magnetic hyperthermia application“, *J. Magn. Magn. Mater.*, Bd. 481, Nr. March, S. 251–256, 2019.
- [13] L. Avakyan *u. a.*, „Synthesis and structural characterization of iron-cementite

nanoparticles encapsulated in carbon matrix“, *J. Nanoparticle Res.*, Bd. 22, Nr. 1, 2020.

- [14] I. Hilger, „In vivo applications of magnetic nanoparticle hyperthermia“, *Int. J. Hyperth.*, Bd. 29, Nr. 8, S. 828–834, 2013.
- [15] R. van Noort, „Hyperthermie.“, *Tijdschr. Diergeneesk.*, Bd. 120, Nr. 13, S. 408–409, 1995.
- [16] N. Tetos, „Bestimmung des magnetischen Moments von Makrophagen und deren magnetomechanische Stimulation“, *Bachelor Thesis*, April 2019.
- [17] I. J. Hyperthermia, „Magnetic nanoparticle hyperthermia: A new frontier in biology and medicine?“, Bd. 6736, Nr. 8, S. 703–705, 2013.
- [18] K. Mahmoudi und C. G. Hadjipanayis, „The application of magnetic nanoparticles for the treatment of brain tumors“, Bd. 2, Nr. December, S. 1–5, 2014.
- [19] H. K. D. H. Bhadeshia, „Cementite“, *Int. Mater. Rev.*, Bd. 65, Nr. 1, S. 1–27, 2020.
- [20] F. Laszlo und H. Nolle, „On some physical properties of cementite“, *J. Mech. Phys. Solids*, Bd. 7, Nr. 3, 1959.
- [21] K. Lipert, J. Kaźmierczak, I. PeŁech, U. Narkiewicz, A. Ślaw ska-Waniewska, und H. K. Lachowicz, „Magnetic properties of cementite (Fe 3C) nanoparticle agglomerates in a carbon matrix“, *Mater. Sci. Pol.*, Bd. 25, Nr. 2, S. 399–404, 2007.
- [22] W. C. Chiou und E. A. Carter, „Structure and stability of Fe3C-cementite surfaces from first principles“, *Surf. Sci.*, Bd. 530, Nr. 1–2, S. 88–100, 2003.
- [23] D. Kuang *u. a.*, „Facile synthesis of Fe/Fe3C-C core-shell nanoparticles as a high-efficiency microwave absorber“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 493, Nr. July, S. 1083–1089, 2019.
- [24] T. I. Yang und S. H. Chang, „Controlled synthesis of metallic iron nanoparticles and their magnetic hyperthermia performance in polyaniline composite nanofibers“, *Nanotechnology*, Bd. 28, Nr. 5, 2017.
- [25] R. Kumar und B. Sahoo, „Investigation of disorder in carbon encapsulated core-shell Fe/Fe3C nanoparticles synthesized by one-step pyrolysis“, *Diam. Relat. Mater.*, Bd. 90, Nr. September, S. 62–71, 2018.

- [26] R. Kumar *u. a.*, „Role of pyrolysis reaction temperature and heating-rate in the growth and morphology of carbon nanostructures“, *Nano-Structures and Nano-Objects*, Bd. 12, Nr. November, S. 229–238, 2017.
- [27] Kenneth J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*..
- [28] S. Hunklinger, „Festkörperphysik“, 2014.
- [29] M. Brandauer, „Experimentelle Untersuchungen zur Separation von Korngemischen in einem Stabmagnetfilter“, 2017.
- [30] W. Gilbert, „Magnetismus“, 1836.
- [31] T. Hula, „Analyse des Spinwellentransportes in ferromagnetischen Nanostrukturen mit magnetooptischen Methoden“, 2016.
- [32] J. Stahl, „Mikro-Hall-Magnetometrie an ferromagnetischen Nanostrukturen im Vortex- und Single-Domain-Regime“, 2006.
- [33] T. Physik, A. M. Pr, J. Wollschl, und T. Kuschel, „Temperatur- und schichtdickenabhängige Untersuchung des Trainingseffekts an dünnen  $Fe_3O_4 / NiO$  - Schichtsystemen“, Nr. September, 2013.
- [34] A. Franco und F. C. E Silva, „High temperature magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 96, Nr. 17, 2010.
- [35] W. F. Brown, „Theory of the approach to magnetic saturation“, *Phys. Rev.*, Bd. 58, Nr. 8, S. 736–743, 1940.
- [36] H. Zhang, D. Zeng, und Z. Liu, „The law of approach to saturation in ferromagnets originating from the magnetocrystalline anisotropy“, *J. Magn. Magn. Mater.*, Bd. 322, Nr. 16, S. 2375–2380, 2010.
- [37] S. V. Komogortsev und R. S. Iskhakov, „Law of approach to magnetic saturation in nanocrystalline and amorphous ferromagnets with improved transition behavior between power-law regimes“, *J. Magn. Magn. Mater.*, Bd. 440, Nr. December 2016, S. 213–216, 2017.
- [38] J. Herbst und F. Pinkerton, „Law of approach to saturation for polycrystalline ferromagnets: Remanent initial state“, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, Bd. 57, Nr. 17, S. 10733–10739, 1998.

[39] „Diplomarbeit Ausgewählte Approximationsmethoden für supersymmetrische Modelle eingereicht von Georg Bergner“, 1979.

[40] L. Zhang *u. a.*, „Critical properties of the 3D-Heisenberg ferromagnet CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>“, *Epl*, Bd. 91, Nr. 5, 2010.

[41] U. Gr, „Der magnetische Phasenübergang im Blickwinkel verschiedener Untersuchungsmethoden“, Nr. August 1998.

[42] G. Marx, *Festkörperphysik*. 2012.

[43] S. P. Gubin, Y. A. Koksharov, G. B. Khomutov, und G. Y. Yurkov, „Magnetic nanoparticles: Preparation, structure and properties“, *Usp. Khim.*, Bd. 74, Nr. 6, S. 539–574, 2005.

[44] B. . Cillity und C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials, Second Edition*. 2009.

[45] I. Ennen, „Magnetische Nanopartikel als Bausteine für granulare Systeme : Mikrostruktur , Magnetismus und Transporteigenschaften“, 2008.

[46] T. Hülser, „Strukturelle und magnetische Eigenschaften von Eisenkarbid- und Eisenoxid-Nanopartikeln“, *Diploma Thesis*, S. 80, 2003.

[47] A. Kraupner, „Neuartige Synthese magnetischer Nanostrukturen : Metallcarbide und Metallnitride der Übergangsmetalle Fe/Co/Ni“, *Synthese*, 2011.

[48] P. Vogel, M. A. Ruckert, P. Klauer, W. H. Kullmann, P. M. Jakob, und V. C. Behr, „Traveling wave magnetic particle imaging“, *IEEE Trans. Med. Imaging*, Bd. 33, Nr. 2, S. 400–407, 2014.

[49] W. Pepperhoff und M. Acet, „The influence of magnetism on the physical properties of iron alloys“, S. 183–213, 2001.

[50] S. Yamamoto *u. a.*, „Magnetocrystalline anisotropy of cementite pseudo single crystal fabricated under a rotating magnetic field“, *J. Magn. Magn. Mater.*, Bd. 451, S. 1–4, 2018.

[51] C. W. Albright L., Crynes B., „Albright L., Crynes B., Corcoran W., Pyrolysis: Theorie and Industrial“, *Pract. Press. New York*, 1983.

[52] S. Foner, „The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer (invited)“,

*J. Appl. Phys.*, Bd. 79, Nr. 8 PART 2A, S. 4740–4745, 1996.

- [53] B. K. Chatterjee, C. K. Ghosh, und K. K. Chattopadhyay, „Temperature dependence of magnetization and anisotropy in uniaxial NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanomagnets: Deviation from the Callen-Callen power law“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 116, Nr. 15, 2014.
- [54] K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, und M. F. Bertino, „Temperature dependent coercivity and magnetization of nickel ferrite nanoparticles“, *J. Magn. Magn. Mater.*, Bd. 322, Nr. 15, S. 2199–2202, 2010.
- [55] A. Franco Júnior, V. Zapf, und P. Egan, „Magnetic properties of nanoparticles of Co<sub>x</sub> Fe(3-x) O<sub>4</sub> (0.05≤x≤1.6) prepared by combustion reaction“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 101, Nr. 9, S. 1–4, 2007.
- [56] „F. Nakagomi, S. W. da Silva, V. K. Garg, A. C. Oliveira, P. C. Morais, A. Franco, Jr., and E. C. D. Lima, *J. Appl. Phys.* 101, 09M514 2007.“
- [57] „R. Grossinger, *Phys. Status Solidi A* 66, 665 (1981)“.
- [58] „E. Becker, H. Polley, *Ann. Phys.* 37, 534 (1940)“.
- [59] C. Zener, „Classical theory of the temperature dependence of magnetic anisotropy energy“, *Phys. Rev.* 96, S. 1335, 1954.
- [60] W. J. Carr, „Temperature dependence of ferromagnetic anisotropy“, *J. Appl. Phys.* 29, S. 436, 1958.
- [61] V. H. Tran, R. Troć, R. Pietri, und B. Andraka, „Heavy-fermion behavior of the ferrimagnetic compound UCu<sub>5</sub>Sn“, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, Bd. 60, Nr. 7, S. 4696–4701, 1999.
- [62] M. Glunk, „Elektrische und magnetische Eigenschaften des verdünnten magnetischen Halbleiters (Ga,Mn)As“, S. 349, 2011.
- [63] E. Duman *u. a.*, „Large spontaneous magnetostrictive softening below the Curie temperature of Fe<sub>3</sub>C Invar Particles“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 96, Nr. 10, S. 5668–5672, 2004.

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Magnetische Suszeptibilität von paramagnetischen Materialien (Curie-Gesetz).....	11
<b>Abbildung 2:</b> Schematische Darstellung einer für Ferromagnete typischen Hysteresekurve.....	11
<b>Abbildung 3:</b> Ferromagnetische Ordnung der Momente in Abhängigkeit von der Temperatur .....	13
<b>Abbildung 4:</b> a) Koerzitivfeldstärke $H_C$ in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser $D_C$ b) Schematische Darstellung der Magnetisierung $M$ als Funktion des äußeren Magnetfeldes $H$ .....	15
<b>Abbildung 5:</b> Das Eisen-Kohlenstoff-Gleichgewichtsphasendiagramm für Bulk-Material .....	16
<b>Abbildung 6:</b> Die Elementarzelle des Zementits $Fe_3C$ .....	17
<b>Abbildung 7:</b> Strukturformel von Eisenphthalocyanin (FePc) .....	18
<b>Abbildung 8:</b> TEM-Bild einer Fe/Fe <sub>3</sub> C/C Probe .....	19
<b>Abbildung 9:</b> Aufbau eines Vibrations-Magnetometers .....	20
<b>Abbildung 10:</b> $M(H)$ -Kurven bei 10 K und 300 K für die Proben mit a) $T_{pyr} = 1123$ K und b) $T_{pyr} = 1143$ K.....	21
<b>Abbildung 11:</b> Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke für die Probe mit $T_{pyr} = 1143$ K und $t_{pyr} = 5$ Minuten. Inset: Verlauf der Magnetisierung über das Magnetfeld .....	23
<b>Abbildung 12:</b> Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung für die Proben mit a) $T_{pyr} = 1123$ K und b) $T_{pyr} = 1143$ K.....	23
<b>Abbildung 13:</b> Sättigungsmagnetisierung bei $T = 300$ K für Proben mit verschiedenen Pyrolysetemperaturen.....	24
<b>Abbildung 14:</b> $M(H)$ -Kurve bei 300 K für die Probe mit $T_{pyr} = 1123$ K und $t_{pyr} = 5$ Minuten Inset: LAS-Anpassung im Sättigungsbereich für die Bestimmung der uniaxialen Anisotropiekonstante $K_U$ .....	25

<b>Abbildung 15:</b> Temperaturabhängigkeit der uniaxialen Anisotropiekonstante $K_U$ .....	26
<b>Abbildung 16:</b> Magnetisierung der Probe $T_{\text{pyr}} = 1123 \text{ K}$ und $t_{\text{pyr}} = 5 \text{ Minuten}$ in Abhängigkeit der Temperatur .....	27
<b>Abbildung 17:</b> Bestimmung der Curie-Temperatur von $\text{Fe}_3\text{C}$ aus dem Wendepunkt von $M(T)$ .....	27
<b>Abbildung 18:</b> Molekularfeldnäherung an dem fünften Glühzyklus.....	29

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Koerzitivfeldstärke $H_c$ , Sättigungsmagnetisierung $M_s$ und Remanenzmagnetisierung $M_{rem}$ bei 10 K und 300 K für Proben mit $T_{pyr} = 1123$ K und $T_{pyr} = 1143$ K.....	22
<b>Tabelle 2:</b> Uniaxiale Anisotropiekonstante $K_U$ für verschiedenen Proben mit unterschiedlicher Pyrolysetemperatur bei $T = 50$ K und $T = 300$ K.....	26