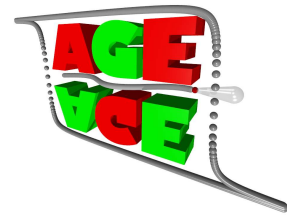


U N I K A S S E L
V E R S I T Ä T



Diplomarbeit

**Oberflächennaher Transport
magnetischer Partikel über Domänenwandbewegung
zum Mischen chemischer Agenzien**

Studiengang: Nanostrukturwissenschaften

Dennis Holzinger

15. September 2011

„Früher war alles besser. Auch die Zukunft!“
Harald Lesch

ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre Ich, dass Ich die Diplomarbeit selbstständig verfasst und keine anderen, als die angegebenen Hilfsmittel, verwendet habe. Ich versichere, dass Textstellen, deren Inhalt wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten bzw. unveröffentlichten Schriften entnommen ist, durch eine entsprechende Zitierung kenntlich gemacht wurden.

Ort, Datum

Unterschrift

VERÖFFENTLICHUNGEN

Teile dieser Arbeit wurden für die folgende Veröffentlichung vorbereitet:

- Dennis Holzinger, Daniel Lengemann, Florian Göllner, Dieter Engel, Arno Ehresmann, *Microfluid mixing due to controlled movement of superparamagnetic beads on magnetically stripe patterned exchange bias systems*, **2011**

HÄUFIG VERWENDETE ABKÜRZUNGEN

AF	Antiferromagnet
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
<i>Batch reactor</i>	Sequenzieller Reaktor
<i>Bulk</i>	Volumenmaterial
CM	<i>Contact mode</i>
ddH ₂ O	bidestilliertes Wasser
DLVO	DERJAGUIN LANDAU VERWEY OVERBEEK
DOWMAT	<i>domain wall movement assisted transport</i>
EB	<i>Exchange-Bias</i>
ED	Elektrochemische Doppelschicht
F	Ferromagnet
IBMP	<i>Ion bombardment induced magnetic patterning</i>
<i>In-plane</i>	Parallel zur Ebene
LOC	<i>Lab-on-a-chip</i>
MEMS	<i>Micro-electrical mechanical systems</i>
MFM	Magnetkraftmikroskopie
μ Tas	<i>Mikro total analysis system</i>
NC	<i>Non contact mode</i>
<i>Out-of-plane</i>	Senkrecht zur Ebene
RMS	<i>Root-mean-squared roughness</i>
SPP	Superparamagnetische Partikel
<i>Tracer</i>	Ablaufsverfolger
VSM	Vibrationsmagnetometer

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Magnetische Anisotropien	3
2.1.1	Magnetokristalline Anisotropie	6
2.1.2	Magnetostriktion und magnetoelastische Anisotropie	6
2.1.3	Formanisotropie	7
2.1.4	Grenzflächenanisotropie	7
2.1.5	Induzierte Anisotropie	8
2.1.6	<i>Exchange-Bias</i> Effekt	8
2.2	Ferromagnetische Domänenwände und Streufelder	12
2.2.1	BLOCH-Wände	13
2.2.2	NÉEL-Wände	14
2.2.3	BLOCH-Wände in <i>head-to-head</i> und <i>tail-to-tail</i> Domänen	15
2.3	Kräfte auf superparamagnetische Partikel	16
2.3.1	Superparamagnetische Partikel	16
2.3.2	Verwendete Partikel	17
2.3.3	Betrachtung der wirkenden Kräfte	19
2.4	Fernsteuerung superparamagnetischer Partikel	26
2.5	Mikrofluidsysteme	29
2.6	Konzept des Mischers	33
2.7	Quantifizierung von Mischvorgängen	39
2.7.1	Zeitlicher Verlauf der Intensität der Segregation	41
2.7.2	Skala der Segregation	42
3	Methoden zur Charakterisierung	45
3.1	Vibrationsmagnetometer	45
3.2	Rasterkraftmikroskopie	47

4	Experimentelle Realisierung	51
4.1	Herstellung der magnetisch strukturierten Proben	51
4.2	Experimenteller Aufbau	55
4.3	Präparation der Mischzelle und Durchführung	58
4.4	Verwendete Flüssigkeiten	60
4.5	Probenreinigung	62
5	Ergebnisteil	63
5.1	Auswertungssoftware MIXMATH	63
5.2	Erste Untersuchungen zur Funktionalität	65
5.2.1	Skala der Segregation	69
5.2.2	Verifizierung des Modells	71
5.3	Schrittzahlabhängige Untersuchungen	74
5.4	Zeitabhängige Untersuchungen	77
5.5	Theoretischer Verlauf durch thermische Diffusion	82
6	Diskussion	85
7	Zusammenfassung und Ausblick	89
8	Anhang	99
8.1	Auswertungssoftware MIXMATH	99

Das interdisziplinäre Forschungsfeld der Mikrofluidik befasst sich mit der kontrollierten Handhabung und Manipulation kleinster Flüssigkeitsmengen und reflektiert damit einen allgemeinen Trend in der Miniaturisierung biologischer, chemischer, medizinischer und pharmazeutischer Anwendungen.^[AC07,Jen01,NW05] Damit einher geht die ständige Weiterentwicklung neuartiger Konzepte wie *Lab-on-a-chip* (LOC) und *micro total analysis systems* (μ TAS), die für die Grundidee einer vollständigen Übertragung makroskopischer Labor- und Analyseverfahren auf kleinsten Raum stehen.^[MGW90] Die daraus hervorgehenden Vorteile liegen zum einen in einer deutlichen Reduzierung der Analytkosten,^[OW04] was für die industrielle Entwicklung von Pharmazeutika und chemischen Wirkstoffen von enormer Bedeutung ist. Zum anderen werden mit der Entwicklung tragbarer Sensoren und Analyseverfahren völlig neue Möglichkeiten für Medizin und Technik eröffnet.^[AC07,SK01]

Die Schlüsselfunktion bei der erfolgreichen Entwicklung miniaturisierter Reaktoren und Analyseverfahren kommt der Integration von effizienten Mischeinheiten zu, da in nahezu jedem System die vollständige Durchmischung der Reaktanden eine Grundvoraussetzung für dessen Funktionsweise darstellt.^[NW05] Während die Durchmischung in makroskopischen Reaktoren fast ausschließlich über den konvektiven Transport auf Basis turbulenter Strömungen verläuft, muss in mikroskopischen Systemen grundsätzlich von laminaren Strömungen mit kleinen REYNOLDS-Zahlen \mathcal{R}_e ausgegangen werden.^[OW04] Gleichzeitig wird die typische Zeitskala der Diffusion reduziert, sodass mit der Vergrößerung der Flüssigkeitsgrenzfläche eine Möglichkeit besteht, die Rate der Diffusion und damit den Grad der Durchmischung zu erhöhen.^[Dan52,Ott89,SOW06] Auf Grundlage dessen wurden in der Vergangenheit eine Reihe unterschiedlicher Verfahren für die Etablierung effizienter Mischeinheiten entwickelt, die sich in aktive und passive Mischer klassifizieren lassen.^[HLS05] Aktive Mischer sind durch den Transfer externer Energie charakterisiert, die durch elektrische- oder magnetische Felder, Ultraschall oder miniaturisierte Rührer oder Düsen auf das System übertragen wird.^[HLS05,LRL02,MLE93,RSG04] Demgegenüber wird in passiven Mischern mittels komplexer Kanalgeometrien versucht, eine räumliche Umgestaltung der Flüssigkeitslamellen auf Grundlage der adhäsiven Wechselwirkung mit den Kanalwänden zu erzeugen, sodass eine effektive Vergrößerung der Grenzfläche eintritt.^[HLS05,HCA04]

In einigen wissenschaftlichen Arbeiten konnte bereits erfolgreich demonstriert werden, dass der Grad der Durchmischung durch die gezielte Manipulation von in Lösung dispergierten superparamagnetischen Partikeln mittels externer Magnetfelder erhöht werden kann.^[BG04,WZC07] Weiterhin existieren eine Reihe verschiedener Konzepte zur Realisierung des Transports magnetischer Partikel auf Substratoberflächen. Eine dieser Möglichkeiten besteht in der Integration kleinster Leiterbahnen in das Substrat, mit Hilfe derer die Partikelbewegung erzeugt werden kann.^[DWR01,LLW01,LLB07,WSD04] Nachteilig ist jedoch die aus dem Strom resultierende Wärmeentwicklung, was vor allem ein Problem für die Stabilität biologischer Proben darstellt. Dahingegen weisen Verfahren, die auf den intrinsischen Eigenschaften magnetischer Materialien beruhen, erfolversprechendere Aussichten auf. TIERNO *et al.* haben auf Basis magnetisch strukturierter Granatfilme als Substrat demonstriert, dass ein kontrollierter Transport magnetischer Partikel via externer Magnetfelder realisierbar ist.^[TSJ09] Darüber hinaus zeigten erste Untersuchungen, dass auf Grundlage der Partikelbewegung eine Beeinflussung des Strömungsprofils der umgebenden Flüssigkeit stattfindet.^[TJF07,Tie11] Nachteile dieser bisherigen Konzepte bestehen jedoch darin, dass mittels konventioneller Labormagnetfeldquellen nur eingeschränkte Partikelgeschwindigkeiten realisiert werden können. Darüber hinaus sind die attraktiven DLVO-Kräfte zwischen Partikeln und Probe ein allgemeines Problem bei der Durchführung länger andauernder Experimente. Neben den enormen Qualitätsansprüchen an die mikromechanische Fabrikation der Proben bedarf die experimentelle Umsetzung der Mischeinheit, sowie die Magnetfeldkonfiguration neuartige Konzepte.

In dieser Arbeit soll daher ein komplett neuartiger Ansatz für die Realisierung eines aktiven Mikromischers verfolgt werden, der auf jüngsten Erkenntnissen zum Transport superparamagnetischer Partikel auf magnetisch strukturierten *Exchange-Bias* Schichtsystemen beruht.^[ELW11] Die aus der magnetischen Struktur der Probe hervorgehenden Streufelder führen zu einer definierten Ausrichtung der Partikel entlang der Probenoberfläche,^[Alb08,EHW07,Wei09] sodass mittels maßgeschneiderter Magnetfelder eine definierte, gleichgerichtete Bewegung aller Partikel auf der Substratoberfläche induziert werden kann (*domain wall movement assisted transport* - DOWMAT).^[ELW11] Form und Größe der künstlich erzeugten magnetischen Struktur können gezielt über das in der Arbeitsgruppe etablierte Verfahren der Ionenbeschussinduzierten magnetischen Strukturierung (*IBMP*) eingestellt werden.^[Ehr04a] Ausgehend von dem gegebenen *Exchange-Bias* Schichtsystem musste zunächst ein Konzept für die Konstruktion einer Mischzelle, sowie für das experimentelle Setup entwickelt werden. Weiterhin sollte für den Nachweis der Durchmischung ein adäquates Mess- und Analyseverfahren etabliert werden, das eine zeitliche Quantifizierung des Mischvorgangs ermöglicht. Darauf aufbauend sollte zunächst in grundlegenden Untersuchungen ermittelt werden, ob eine gesteigerte Durchmischung im Vergleich zur Durchmischung durch thermische Diffusion erzielt werden kann. Auf Grundlage dessen sollten weitergehende Untersuchungen zur möglichen Beeinflussung der zeitlichen Durchmischung in Abhängigkeit von der Konfiguration des Partikeltransports durchgeführt werden, um abschließend ein möglichst umfangreiches Bild über die potentielle Eignung als aktives Mischverfahren für zukünftige Mikrofluidsysteme zu erhalten.

Im Folgenden werden die zum Verständnis dieser Arbeit benötigten Grundlagen vorgestellt. Dazu wird eine thematische Unterscheidung in die Grundlagen magnetisch strukturierter *Exchange-Bias* Systeme, mit Hinblick auf das Konzept des gerichteten Partikeltransports, und den Themenkomplex der Mikrofluidik getroffen. Beginnend mit der Diskussion der magnetischen Anisotropien und der Beschreibung ferromagnetischer Domänenwände werden darauf aufbauend die auf magnetische Partikel wirkenden Kräfte analysiert. Zum Abschluss des ersten Unterkapitels wird das derzeitige Modell zur Fernsteuerung superparamagnetischer Partikel, welches die Schlüsselkomponente dieser Arbeit ist, vorgestellt.

Der zweite Themenkomplex beginnt mit einer allgemeinen Einführung in die Mikrofluidik unter besonderer Hervorhebung des Mischprozesses. Daran anknüpfend wird das in dieser Arbeit verfolgte Konzept der aktiven Durchmischung von Flüssigkeiten mittels des gerichteten Transports superparamagnetischer Partikel vorgestellt. Für eine quantitative Betrachtung des Mischprozesses werden mit der Intensität und Skala der Segregation zwei charakteristische Größen zur Beschreibung der Mischgeschwindigkeit und Mischgüte eingeführt, die auf einer statistischen Analyse des räumlichen Konzentrationsprofils basieren und Grundlage der späteren Datenauswertungen sind.

2.1 Magnetische Anisotropien

Mit dem Begriff der magnetischen Anisotropie wird im Allgemeinen eine Richtungsabhängigkeit der Magnetisierung im Bezug auf die Kristallachsen bzw. Kristallebenen des Festkörpers bezeichnet. Aus thermodynamischer Sicht geht das Vorhandensein einer Vorzugsrichtung der Magnetisierung mit einer Minimierung der magnetischen freien Enthalpie des Systems einher. Richtungen minimaler Energie werden aufgrund dessen als leichte und Richtungen erhöhter Energie entsprechend als schwere Richtungen bezeichnet. Die vektorielle Definition der leichten und schweren Richtung ist an die Bezeichnung der Kristallachsen im Festkörper angelehnt. Neben den rein ferromagnetischen Anisotropien stellt der *Exchange-Bias* (*EB*) Effekt eine weitere Anisotropie dar, welche in Zweischichtsystemen bestehend aus einem Antiferromagnet (*AF*) und

Ferromagnet (F) auftritt. Aufgrund der enormen Bedeutung des EB Effekts für die in der Arbeit verwendeten Materialsysteme, sowie dem darauf basierenden Partikeltransport, dessen Eignung als aktive Mischeinheit in Mikrofluidsystemen untersucht werden soll, wird eine detailliertere Vorstellung der physikalischen Modelle in Anschluss an die ferromagnetischen Anisotropien vorgenommen. Für ein grundlegendes Verständnis der Anisotropien sind die physikalischen Effekte der Austauschwechselwirkung, der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung, sowie der Spin-Bahn-Kopplung von Bedeutung und werden im Vorfeld kurz behandelt.

Grundlage für die magnetische Ordnung der Elektronenspins in magnetischen Festkörpern ist der quantenmechanische Effekt der Austauschwechselwirkung, der eine Konsequenz aus dem PAULI-Prinzip ist. Die Wellenfunktion eines Elektrons kann in einem Separationsansatz als Produkt aus Orts- und Spinwellenfunktion ($\Psi(\vec{r}), \Psi(\vec{s})$) dargestellt werden. Das PAULI-Prinzip verlangt, dass die Gesamtwellenfunktion eines fermionischen Systems antisymmetrisch ist, d.h. in einem System aus z.B. zwei Fermionen (A und B) mit symmetrischer Ortswellenfunktion ist die entsprechende Spinwellenfunktion antisymmetrisch und umgekehrt. Eine parallele Ausrichtung der Spins wird als Triplet- und eine antiparallele Ausrichtung als Singulettzustand bezeichnet. Entscheidend für die Ordnung der elektronischen Spins ist somit der Unterschied in der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Singulett- und Tripletzustand, was als Austauschenergie bezeichnet wird. Der entsprechende Operator \mathcal{H} der Austauschenergie kann nach DIRAC und HEISENBERG durch^[Hei28,RAC05]

$$\mathcal{H} = -2J_{AB}\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B \quad (2.1.1)$$

dargestellt werden, mit den Spinvektoren \vec{S}_A, \vec{S}_B und der Austauschkonstante J_{AB} , welche eine Funktion des Coulomb-, Überlapp- und Austauschintegrals ist. Das Austauschintegral J_{ex} ist über die elektrostatische Wechselwirkung in Form des Potential-Operators \mathcal{V} wie folgt definiert:

$$J_{Ex} = \langle \Psi_A(\vec{r}_1)\Psi_B(\vec{r}_2) | \mathcal{V} | \Psi_A(\vec{r}_2)\Psi_B(\vec{r}_1) \rangle, \quad (2.1.2)$$

mit den ortsabhängigen Wellenfunktionen Ψ_A, Ψ_B . Die Austauschkonstante J_{AB} ist durch den energetischen Schwerpunkt zwischen Singulett- und Tripletzustand mit $J_{AB} = [E(\uparrow\uparrow) - E(\uparrow\downarrow)]/2$ definiert.^[RAC05] Für den Fall, dass die Wellenfunktionen Ψ_A, Ψ_B orthogonale Orbitale beschreiben und daher räumlich nicht überlappen, entspricht der Wert der Austauschkonstante J_{AB} dem des Austauschintegrals J_{ex} . Für den Fall, dass $J_{AB} > 0$ wird der Triplet- und für $J_{AB} < 0$ der Singulettzustand energetisch präferiert. Des Weiteren findet die Austauschwechselwirkung Bedeutung in der Beschreibung des unidirektionalen *Exchange-Bias* Effekts, sowie in der Austauschsteifigkeit, welche mit der Domänenwandbreite ferromagnetischer Materialien korreliert.^[RZ08,Soo65]

Die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung basiert auf der magnetostatischen Interaktion zweier magnetischer Momente \vec{m}_1 und \vec{m}_2 (z.B. magnetische Momente der Elektronenspins), die Ursprung der entsprechenden Magnetfelder \vec{H}_1 bzw. \vec{H}_2 sind. Die potentielle Energie des Dipols E_{pot} ist durch das Skalarprodukt zwischen Magnetfeld \vec{H} und dem magnetischen Moment \vec{m}

definiert. Die Dipolwechselwirkungsenergie lässt sich somit als Differenz der potentiellen Energien der einzelnen magnetischen Momente formulieren:

$$E_{D-D} = \Delta E_{\text{pot},1,2} = \left[4\pi\mu_0 |\vec{r}|^3\right]^{-1} \cdot \left\{ \vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r}) \right\}, \quad (2.1.3)$$

mit der magnetischen Feldkonstante μ_0 und dem Abstandsvektor \vec{r} .^[CG97] Abhängig von der räumlichen Ausrichtung der magnetischen Momente zueinander wird eine energetisch stabile bzw. instabile Konfiguration eingenommen. Anhand einer Beispielrechnung kann gezeigt werden, dass die Energie der Dipol-Dipol-Wechselwirkung lediglich im Bereich weniger Kelvin (thermische Energie) und folglich nicht im typischen Bereich der CURIE-Temperatur ferromagnetischer Materialien liegt.^[BK05] Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann daher, im Gegensatz zur Austauschwechselwirkung, nicht für die magnetische Ordnung im Festkörper verantwortlich sein. Der Einfluss der dipolaren Wechselwirkung erstreckt sich dahingegen in Bereiche, die über den interatomaren Abstand im Festkörper hinausgehen. Der Grund dafür ist, dass der Betrag des Dipolfelds, unter Berücksichtigung der mit der lateralen Größe des Festkörpers zunehmenden Anzahl magnetischer Momente, für zunehmende Abstände nur langsam abfällt ($H \propto r^{-3}$).

Der letzte wichtige Aspekt für die anschließende Diskussion der magnetischen Anisotropien ist die Spin-Bahn-Kopplung (hier: klassische Darstellung). Im Ruhesystem des Elektrons kreist der positiv geladene Atomkern um das Elektron und erzeugt durch den Kreisstrom ein Magnetfeld, welches mit dem magnetischen Moment des Elektronenspins wechselwirkt. Die Kopplung zwischen dem Bahndrehimpuls des Elektrons \vec{L} mit dem Elektronenspin \vec{S} wird über das Coulomb-Potential $V(\vec{r})$ vermittelt, wobei die Kopplungsenergie proportional zum räumlichen Gradient $\vec{\nabla}V(\vec{r})$ des Potentials ist.^[Her45] Aufgrund der Kopplung zwischen Bahndrehimpuls und Spin lassen sich diese beiden Größen wechselseitig beeinflussen. Werden die Elektronenspins z.B. durch ein externes Magnetfeld ausgerichtet und aus ihrer ursprünglichen Lage heraus verkippt, so erfährt der Bahndrehimpuls ebenfalls eine Drehung, was in einer Änderung des räumlichen Überlapps der elektronischen Wellenfunktionen resultiert und somit die Gesamtenergie des Systems ändert.

Ausgang für die Beschreibung magnetischer Anisotropieeffekte ist stets die mikromagnetische Grundgleichung, welche aus thermodynamischer Sicht den energetischen Zusammenhang zwischen den verschiedenen Anisotropien darstellt. Die freie Energie F repräsentiert den Energiegehalt des magnetischen Festkörpers als Funktion der Temperatur T , sowie der Richtung des Einheitsvektors \vec{M}_0 und dem Betrag M_s der Magnetisierung. In der Regel wird jedoch die GIBBS freie Enthalpie G als thermodynamische Größe verwendet, da die Energieänderung des magnetischen Festkörpers typischerweise durch das Anlegen externer Magnetfelder erfolgt, es gilt:

$$G(T, \vec{H}, \vec{M}_0) = F(T, M_s, \vec{M}_0) - \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M}, \quad (2.1.4)$$

mit $\vec{M} = M_s \cdot \vec{M}_0$ und dem externen Magnetfeld \vec{H} , wobei $\mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M}$ die magnetische Anisotropieenergie oder Arbeit beschreibt die aufgewendet werden muss, um die Magnetisierung der

Probe relativ zur leichten Richtung des Ferromagneten zu drehen. Die freie Enthalpie kann als Volumenintegral über die Summe der Anisotropien wie folgt dargestellt werden:

$$G = \int_V [G_{\text{MK}} + G_{\text{FA}} + G_{\text{MR}} + G_{\text{G}} + G_{\text{I}}] dV, \quad (2.1.5)$$

mit der magnetokristallinen Anisotropie G_{MK} , der Formanisotropie G_{FA} , der Magnetostriktion G_{MR} und der Grenzflächenanisotropie G_{G} , sowie der induzierten Anisotropie G_{I} . Die einzelnen Anisotropiebeiträge werden in den folgenden Abschnitten kurz diskutiert.

2.1.1 Magnetokristalline Anisotropie

Ferromagnetische Einkristalle besitzen häufig eine ausgeprägte Anisotropie entlang ausgezeichneter Kristallachsen. Der Grund für das Auftreten der Anisotropie ist in der Spin-Bahn-Kopplung verankert. Die durch die Austauschwechselwirkung hervorgerufene ferromagnetische Ordnung der Spins kann z.B. durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes gestört werden, was in einer Rotation der Spins mit entsprechend paralleler Ausrichtung zum externen Feld resultiert. Durch die Kopplung an die Bahnmomente üben die Elektronen ihrerseits wiederum ein Drehmoment auf die Bahnmomente aus, was bei einer anisotropen Elektronendichteverteilung (z.B. d - oder f -Orbitale) zu einem veränderten, räumlichen Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen führt und die Gesamtenergie des Systems verändert.

Die magnetokristalline Anisotropie ist dabei an die Symmetrieeigenschaften des Kristallgitters gebunden. Aufgrund dessen wird eine kollineare Ausrichtung der Magnetisierung entlang Kristallachsen ausgezeichneter Symmetrie energetisch bevorzugt. Die Quantifizierung erfolgt in der Regel durch eine Potenzreihenentwicklung der Komponenten des Einheitsvektors der Magnetisierung \vec{M}_0 (M_x , M_y und M_z). Exemplarisch ergibt sich G_{MK} für ein kubisches Kristallsystem zu:

$$G_{\text{MK}} = [K_1 (M_x^2 M_y^2 + M_x^2 M_z^2 + M_y^2 M_z^2) + K_2 M_x^2 M_y^2 M_z^2 + \dots] V, \quad (2.1.6)$$

mit den Anisotropiekonstanten K_i , wobei das Vorzeichen von K_1 und K_2 die leichte Richtung festlegt, und dem Volumen V des Kristalls.^[BK05]

2.1.2 Magnetostriktion und magnetoelastische Anisotropie

Neben der magnetokristallinen Anisotropie stellt der Effekt der Magnetostriktion G_{MR} einen ebenfalls auf der Spin-Bahn-Kopplung beruhenden Beitrag zur Anisotropie dar. Wird ein ferromagnetischer Körper durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes magnetisiert, so geht aufgrund der lokalen Änderung des räumlichen Überlapps der elektronischen Wellenfunktionen eine Verzerrung der kristallinen Struktur einher. Diese Verzerrung des Gitters resultiert in einer Längenänderung Δl des Kristalls, wobei Δl für einen Kristall der Länge $l = 1 \text{ cm}$ in einem Bereich von $1 \text{ \AA} - 1 \mu\text{m}$ liegen kann.^[BK05] Aus energetischer Sicht kann durch eine Verzerrung des Kristallgitters die Gesamtenergie des Ferromagneten abgesenkt werden.

Umgekehrt ist es durch Ausüben einer Zug- oder Druckspannung möglich, den Magnetisierungszustand des Ferromagneten im Hinblick auf die Ausrichtung der lokalen, magnetischen Momente, zu beeinflussen. Der damit zur Magnetostriktion inverse Effekt wird auch als magnetoelastische Anisotropie bezeichnet. Diese kann als Summe eines elastischen und durch die Verzerrung hervorgerufenen Anisotropiebeitrags quantitativ über den elastischen Verzerrungstensor sowie dem Tensor der Elastizitätskonstanten beschrieben werden.

2.1.3 Formanisotropie

Die Formanisotropie wird durch die langreichweitige Dipol-Dipol-Wechselwirkung ($H \propto r^{-3}$) hervorgerufen. Eine Konsequenz ist, dass das lokale Dipolfeld, welches auf ein magnetisches Moment innerhalb des Kristalls wirkt, erheblich von den magnetischen Momenten an der Oberfläche beeinflusst wird und in einer Anisotropie der Magnetisierung resultiert. Der Effekt entspricht einer magnetostatischen Wechselwirkung zwischen den Streufeldern der Oberfläche und den magnetischen Momenten innerhalb der Schicht bzw. des Kristalls. Der Einfluss der Oberfläche ist invers proportional zur Schichtdicke d des Ferromagneten, wodurch bei dünnen Schichten mit erhöhtem Oberfläche zu Volumen Verhältnis ein größerer Effekt der Formanisotropie zu erwarten ist. Magnetischen Momenten kann in Analogie zum elektrischen Dipol eine positive und negative Partiaalladung (im folgenden als magnetische Ladungen bezeichnet) zugeordnet werden, welche jedoch nicht in isolierter Form auftreten.^[HS98] Da magnetische Ladungen Quellen für magnetische Felder darstellen versucht das System stets deren Auftreten, mittels einer sich kompensierenden Anordnung der magnetischen Momente, zu vermeiden, um so die Gesamtenergie des Systems zu minimieren. Die Enthalpie der Streufelder G_{FA} ergibt sich aus dem Integral der Skalarprodukte zwischen der lokalen Magnetisierung $\vec{M}(\vec{r})$ und dem wirkendem Streufeld $\vec{H}_s(\vec{r})$ über das Volumen der Probe zu:

$$G_{\text{FA}} = -\frac{1}{2}\mu_0 \int_V \vec{M}(\vec{r}) \cdot \vec{H}_s(\vec{r}) dV. \quad (2.1.7)$$

Aus Gleichung (2.1.7) geht hervor, dass für den Fall einer parallelen Ausrichtung der Vektoren ($\vec{M} \cdot \vec{H}_s = 1$) die freie Enthalpie der Streufelder minimal wird, d.h. die Magnetisierung richtet sich bevorzugt parallel zur Schichtebene aus.

2.1.4 Grenzflächenanisotropie

Wie bereits bei der Formanisotropie angedeutet wurde, nimmt der Einfluss der Grenzfläche einer ferromagnetischen Schicht mit kleiner werdender Schichtdicke d zu, wodurch der Betrag der Grenzflächenanisotropie im Verhältnis zur Volumenanisotropie erhöht wird. An der Grenzfläche der ferromagnetischen Schicht findet ein Abbruch der kristallinen Struktur (Translationsinvarianz), mit einhergehender lokaler Änderung der elektronischen Umgebung, statt, wodurch die Symmetrie im Vergleich zum Volumenmaterial (engl. *bulk* Material) reduziert wird. Im Hinblick auf die magnetokristalline Anisotropie bedeutet eine Verminderung der Symmetrie die Einbeziehung von Termen niedrigerer Ordnung.^[Blü11] Im Gegensatz zur Formanisotropie, welche eine *in-plane* Ausrichtung der Magnetisierung bewirkt, führt die Grenzflächenanisotropie zu einer *out-of-plane* Magnetisierung. Als Maß zur Einschätzung, unterhalb welcher Schichtdicke eine

out-of-plane Orientierung präferiert wird, wird üblicherweise die Austauschkorrelationslänge verwendet, welche von der Austauschsteifigkeit und der Sättigungsmagnetisierung des Ferromagneten abhängig ist. Der enthalpische Beitrag der Grenzflächenanisotropie kann über die Einführung der Grenzflächenanisotropiekonstante K_G und die Schichtdicke d durch:

$$G_G = \left[\frac{2}{d} \right] \cdot K_G \cdot V \quad (2.1.8)$$

erhalten werden. Der Faktor zwei berücksichtigt den Einfluss der sich gegenüber liegenden Grenzflächen.^[BK05] Der als Reorientierung bezeichnete Phasenübergang von einer *in-plane* in eine *out-of-plane* Ausrichtung der Magnetisierung ist sowohl von der Temperatur als auch von der Schichtdicke abhängig. Typischerweise wird der Übergang zu einer *out-of-plane* Ausrichtung der Magnetisierung für Schichtdicken unterhalb von 2 nm beobachtet.^[Al199]

2.1.5 Induzierte Anisotropie

Unter dem Begriff der induzierten Anisotropie wird im Allgemeinen die Entstehung einer magnetischen Anisotropie auf Basis von Diffusionsprozessen im magnetischen Festkörper bezeichnet, wodurch eine magnetische induzierte Nahordnung entsteht. Die Anisotropie kann zum einen durch thermische Behandlung im externen Magnetfeld und zum anderen durch eine Kombination aus mechanischer und Wärmebehandlung unterhalb der CURIE-Temperatur des Ferromagneten induziert werden. Insbesondere für industrielle Anwendungen ist die Induktion einer Anisotropie von Interesse, da so gezielt die Hysterese des ferromagnetischen Materials beeinflusst werden kann. Die Kinetik der Diffusionsprozesse kann über einen ARRHENIUS-Ansatz mit entsprechender Aktivierungsenergie und Berücksichtigung der thermischen Energie beschrieben werden.^[Mic06]

Im Bezug auf ferromagnetische Dünnschichtsysteme kann eine Anisotropie *in situ* durch Anlegen eines externen Magnetfelds während des Schichtwachstumprozesses (z.B. durch Sputterdeposition) induziert werden.

2.1.6 Exchange-Bias Effekt

Der *Exchange-Bias* (EB) Effekt (auch Austauschverschiebungseffekt) wurde erstmals 1956 von MEIKLEJOHN und BEAN bei Untersuchungen an kolloidalen Co-Partikeln die mit einer CoO-Schicht ummantelt waren, nach Feldkühlung unterhalb der NÉEL-Temperatur T_N von CoO, entdeckt.^[MB56] Der Effekt resultiert aus der Austauschwechselwirkung zwischen ferromagnetischen und antiferromagnetischen Spins an der AF/F Grenzfläche, die eine Verschiebung der Hysterese des Ferromagneten um den Betrag des EB-Felds H_{EB} und eine Erhöhung der Koerzitivität H_C zur Folge hat. Eine schematische Darstellung des EB-Effekts ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Zur Beschreibung der thermischen Stabilität von EB-Systemen wird in der Regel die *Blocking*-Temperatur T_B als die Temperatur bei der $H_{EB}(T) = 0$ wird, an Stelle von T_N verwendet. Der Grund liegt in der experimentell gefundenen Abweichung von $T_B \leq T_N$, die häufig bei magnetischen Dünnschichtsystemen beobachtet wird. Die Ursachen sind komplex und werden üblicherweise mit den vom Volumenmaterial abweichenden Materialeigenschaften und der Mikrostruktur des AF in Verbindung gebracht.^[NSL05,RZ08] Eine wichtige Konsequenz ist, dass in Abwesenheit

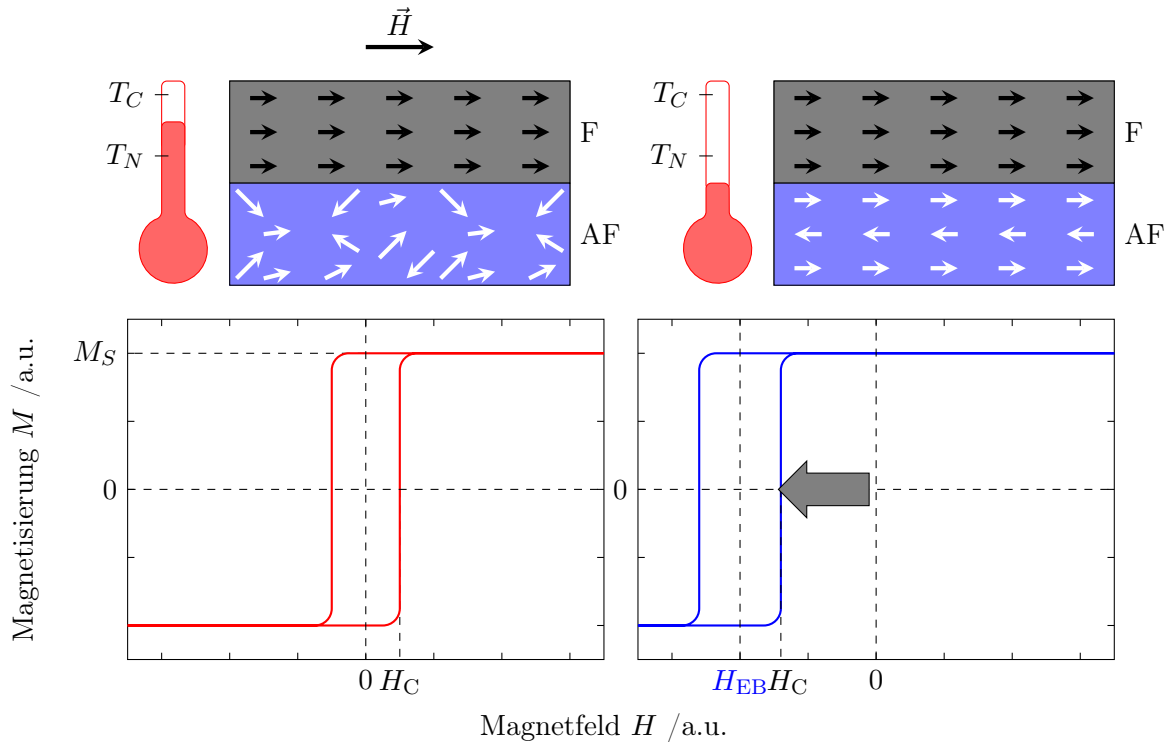


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung für die Induzierung des *Exchange-Bias* Effekts in einem AF-F Zweischichtsystem via Feldkühlung. Ausgehend von einer um den Ursprung punktsymmetrischen Hysterese (linker Graph, grau) wird durch Aufheizen des Systems auf eine Temperatur zwischen T_N und T_C ($T_C > T_N$), d.h. der AF ist paramagnetisch, und anschließendes Abkühlen im externen Magnetfeld \vec{H} unterhalb der AF-Ordnungstemperatur T_N eine um das EB-Feld H_{EB} verschobene Hysterese mit verbreiteter Koerzitivität erhalten (rechter Graph, blau).

externer Magnetfelder ein stabiler Magnetisierungszustand vorliegt, d.h. die Magnetisierung ist „gepinnt“ und kann nur durch Anlegen eines externen Magnetfelds beeinflusst werden. Der daraus hervorgehende Einsatzbereich ist äußerst vielfältig und ist insbesondere für magnetische Speichertechnologien wie z.B. GMR Sensoren von großer Bedeutung.^[Was05]

Im Gegensatz zu Materialien mit uniaxialer Anisotropie, d.h. dem Vorhandensein energetischer Minima sowohl bei paralleler, als auch bei antiparalleler Ausrichtung der Magnetisierung entlang der leichten Achse, handelt es sich beim EB-Effekt um eine unidirektionale Anisotropie, d.h. es existiert nur eine leichte Richtung mit entsprechendem Minimum der Energie, die parallel zur Richtung des externen Magnetfelds während des Feldkühlungsprozesses ist.^[MB56,RZ08] Neben der charakteristischen Verschiebung der Hysterese entlang der Magnetfeldachse wird zusätzlich eine erhöhte Koerzitivität H_C im Vergleich zur ursprünglichen Hystereseschleife des Ferromagneten beobachtet, welche mit der Anisotropie des AF in Verbindung gebracht werden kann.^[OF0VF10] Zur Herstellung von EB-Systemen existieren eine Reihe von verschiedenen Verfahrenstechniken, die sich in der Kristallinität, dem Schichtwachstum und der Grenzflächenrauigkeit unterscheiden. Die Folge ist, dass bis dato keine adäquate, allgemein gültige Theorie mit quantitativer Überein-

stimmung zu den experimentellen Befunden existiert. Zur Übersicht werden daher im folgenden die wichtigsten Modelle kurz vorgestellt. Die Verbindung zu polykristallinen Schichtsystemen obliegt dabei einer intensiveren Betrachtung, da die in dieser Arbeit verwendeten Systeme durch polykristalline Sputterdeposition hergestellt wurden. Weiterhin werden die Schichtdickenabhängigkeiten von AF und F kurz dargelegt.

Das erste Modell zur Beschreibung des EB-Effekts wurde von den Entdeckern MEIKLEJOHN und BEAN aufgestellt und ermöglicht eine erste quantitative Vorhersage der Werte von H_{EB} .^[MB56] Annahmen des Modells sind, dass sich AF und F in einem eindomänigen Zustand mit atomar glatter AF/F-Grenzfläche befinden. Der AF besitzt eine uniaxiale *in-plane* Anisotropie und wird während der Magnetisierungsumkehr des F durch äußere Magnetfelder als starr angesehen. Die Kopplung der AF/F-Spins an der Grenzfläche ist entweder antiferromagnetisch ($\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow$) oder ferromagnetisch ($\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow$), wobei die ferromagnetische Kopplung, d.h. das Skalarprodukt der Spinvektoren $\vec{S}_F \cdot \vec{S}_{AF} = 1$, die energetisch günstigere Ausrichtung darstellt (vgl. Gleichung (2.1.1)). Bei einer kompensierten Spinstruktur des AF an der Grenzfläche ist die Zahl ferro- und antiferromagnetischer Kopplungen im Mittel gleich und das resultierende Austauschverschiebungsfeld ist null. Im Modell wird jedoch von einer vollständig un kompensierten Spinstruktur ausgegangen, d.h. es tritt eine Sättigung der ferromagnetischen Kopplung ein.^[RZ08] Auf Basis des STONER-WOHLFARTH Modells,^[TG08] das den Ummagnetisierungsprozess über kohärente Rotation beschreibt, kann mit der notwendigen Bedingung für das energetische Minimum der Magnetisierungsrichtung ein formaler Ausdruck für das EB-Feld H_{EB} und die Koerzitivität H_C gefunden werden, es ist:^[RZ08]

$$H_{EB} = -\frac{J_{AF/F}}{\mu_0 \cdot M_F} \cdot \left[\frac{1}{d_F} \right] \quad H_C = \frac{2 \cdot K_F}{\mu_0 \cdot M_F} \quad (2.1.9)$$

mit der Austauschwechselwirkungsenergie pro Einheitsfläche $J_{AF/F}$, der Sättigungsmagnetisierung M_F , der Schichtdicke d_F und der Anisotropiekonstante K_F des Ferromagneten. Aus Gleichung (2.1.9) geht direkt die Bedeutung des EB als Grenzflächeneffekt hervor, da die Größe des Austauschverschiebungsfeldes umgekehrt proportional mit der Schichtdicke des Ferromagneten skaliert. Die beobachtete Erhöhung in der Koerzitivität des Ferromagneten lässt eine erste Diskrepanz zwischen dem Modell und den experimentellen Befunden erkennen, da die Koerzitivität H_C im Modell lediglich von den Eigenschaften des F abhängt und folglich durch die Austauschwechselwirkung mit dem AF keine Änderung erfahren sollte. Des Weiteren stellt die Berechnung von $J_{AF/F}$ aufgrund der Komplexität realer Grenzflächen ein grundlegendes Problem dar. Die deutlichste Schwäche tritt beim Vergleich zwischen den theoretischen und experimentell ermittelten Werten für H_{EB} auf, da die theoretische Größe des EB-Felds in der Regel um einige Größenordnungen über dem experimentellen Wert liegt.^[OF0VF10]

Das 1972 von FULCOMER und CHARAP entwickelt EB-Modell ist aufgrund des direkten Bezugs zu polykristallinen Schichtsystemen von weitgehender Bedeutung für die in dieser Arbeit verwendeten Materialsysteme, sowie der daran erfolgten magnetischen Strukturierung durch Ionenbeschuss.^[FC72] Ausgehend von einer eindomänigen, ferromagnetischen Schicht wird die darauf aufgebraute AF Schicht als Ensemble unabhängiger, nicht miteinander wechselwirkender, Kör-

ner (Index i) mit uniaxialer Anisotropie $K_{AF,i}$ angenommen. Jedem Korn wird ein effektives magnetisches Volumen V_i^* und eine zum F befindliche Grenzfläche S_i^* , an welcher die Austauschkopplung stattfindet, zugeordnet. Die Kopplung wird durch die individuelle Austauschwechselwirkungskonstante $J_{AF/F,i}$ ausgedrückt. Grundsätzlich können lediglich AF Körner mit stabiler Ordnung innerhalb der AF Domäne zum EB Effekt beitragen. Körner, deren Ordnung durch thermische Energie oder durch Kopplung an die ferromagnetische Schicht (magnetische Momente werden beim Ummagnetisierungsvorgang nicht beeinflusst sondern verbleiben in ihrem Zustand) geändert wird, werden für weitere Betrachtungen nicht berücksichtigt. Die freie Energie E_i eines individuellen Kornes kann in einem Zweiniveausystem wie folgt beschrieben werden:^[EJE05,ESW11]

$$\begin{aligned} E_i &= K_{AF,i} \cdot V_i^* \cdot \sin^2 \phi_i - J_{AF/F,i} \cdot S_i^* \cdot \cos(\phi_i - \theta) \\ &= E_{AF,i} \cdot \sin^2 \phi_i - E_{EB,i} \cdot \cos(\phi_i - \theta) \end{aligned} \quad (2.1.10)$$

dabei ist ϕ_i der Winkel zwischen der uniaxialen Anisotropie des AF Kornes und der leichten Richtung des F und θ der Drehwinkel der Magnetisierung des F bezüglich seiner leichten Achse (im folgendem als null angenommen). Der Ausdruck $K_{AF,i} \cdot V_i^*$ kann zur Anisotropieenergie $E_{AF,i}$ und $J_{AF/F,i} \cdot S_i^*$ zur Austauschwechselwirkungsenergie $E_{EB,i}$ zusammengefasst werden. Der Verlauf der freien Energie E_i ist in Abbildung 2.2 als Funktion des Winkels ϕ_i gezeigt. Es ist zu erkennen,

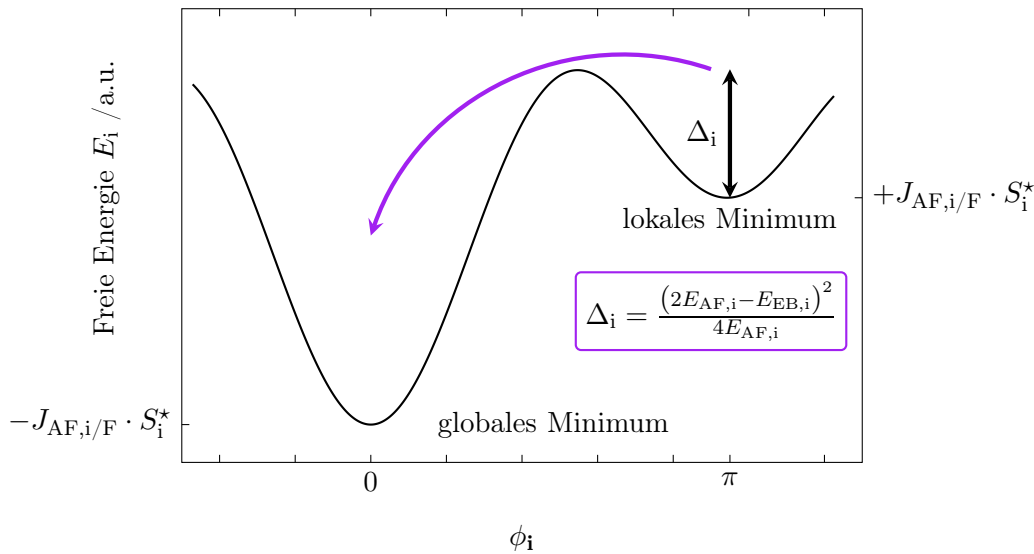


Abbildung 2.2: Freie Energie E_i in Abhängigkeit vom Winkel ϕ_i zwischen der Richtung der uniaxialen Anisotropie des AF und der leichten Richtung des F. Deutlich zu erkennen sind die aus Gleichung (2.1.10) resultierenden Minima der Energie (lokales und globales Minimum) mit paralleler respektive antiparalleler Ausrichtung der uniaxialen Anisotropie des AF zur leichten Richtung des F. Durch Überwinden der Energiebarriere Δ_i kann ein Übergang ins globale Minimum erfolgen (nach EHRESMANN).^[EJE05,ESW11]

dass jedes AF Korn grundsätzlich zwei energetisch stabile Zustände mit entsprechend paralleler bzw. antiparalleler Orientierung der uniaxialen Anisotropie bezüglich der leichten Richtung des F einnehmen kann, wobei sich der Zustand des globalen Energieminimums (parallele Ausrichtung) energetisch unterhalb dem des lokalen Energieminimums (antiparallele Ausrichtung) befindet

und entsprechen einer ferromagnetischen bzw. antiferromagnetischen Kopplung der Spins an der Grenzfläche. Die beiden Zustände sind durch die Energiebarriere Δ_i (vgl. Abbildung 2.2) voneinander getrennt, die bspw. durch einen thermisch aktivierten Prozess überwunden werden kann. Die Übergangsrates kann nach FULCOMER und CHARAP über einen ARRHENIUS-Ansatz beschrieben werden. Die als statistisch angenommene Größenverteilung der AF-Körner spiegelt sich ebenfalls in einer lokalen Variation der Energiebarrieren wieder. Das aus diesem Ansatz resultierende EB-Feld H_{EB} ist proportional zur Differenz zwischen der Anzahl von Körnern im globalen Minimum und der Anzahl im lokalen Minimum befindlicher Körner. Folglich korreliert der Betrag des EB-Felds H_{EB} direkt mit dem energetischen Zustand des Systems.

Im 1998 von STILES und MCMICHAEL aufgestelltem EB-Modell zur Beschreibung polykristalliner Schichtsysteme werden die AF Körner in drei verschiedene Stabilitätsbereiche unterteilt, die sich in ihrer physikalischen Wirkung auf das EB-Feld und die Koerzitivität des Ferromagneten unterscheiden.^[SM99] Einen entscheidenden Faktor stellt der Betrag der Anisotropieenergie des Kornes $E_{AF,i}$ in Relation zur thermischen Energie bei Raumtemperatur E_{RT} dar. Körner mit $E_{AF,i} < E_{RT}$ sind thermisch instabil, d.h. die Körner besitzen keine thermisch stabile Ordnung und daher keinen Einfluss auf H_{EB} und H_C . Partiiell stabile Körner sind zwar thermisch stabil, durchlaufen jedoch beim Ummagnetisierungsvorgang des F ab einem kritischen Winkel α_K einen irreversiblen Übergang in einen energetisch günstigeren Zustand, d.h. die Orientierung der AF-Ordnung ist nicht stabil. Im Gegensatz zum EB-Feld H_{EB} wird dadurch jedoch die Koerzitivität H_C des Ferromagneten beeinflusst. Stabile Körner, d.h. Körner die nicht durch thermische Energie oder durch Rotation des F beeinflusst werden, existieren für $E_{AF,i} > E_{EB,i}$, d.h. die Anisotropieenergie ist größer als die Energie der Austauschwechselwirkung. Zur Beeinflussung des EB-Felds H_{EB} tragen folglich nur stabile Körner bei.^[OFOVF10,SM99]

Neben den hier beschriebenen Modellen existieren eine Reihe weiterer Modelle, wie bspw. das *random-field* Modell von MALOZEMOFF^[Mal87] oder aber das Domänenwandmodell von MAURI *et al.*,^[MSB87] die sich jedoch nicht im Zusammenhang mit polykristallinen Schichtsystemen stehen und hier nicht weiter behandelt werden.

2.2 Ferromagnetische Domänenwände und Streufelder

In Abschnitt 2.1.3 wurde bereits darauf hingewiesen, dass eine vollständig parallele Ausrichtung der Magnetisierungsvektoren (eindomäniger Zustand im F) magnetische Oberflächenladungen hervorruft, die Quellen magnetischer Streufelder sind und die Energie des Systems erhöhen. Die Ausbildung linear unabhängiger Domänen, wobei innerhalb einer Domäne eine parallele Ausrichtung der Magnetisierung vorliegt, kann zu einer Reduzierung der magnetischen Ladungen und der magnetostatischen Energie führen. Für die Ausrichtung der Domänen müssen die Anisotropiebeiträge im Rahmen der Gesamtenergie des Systems berücksichtigt werden (vgl. Gleichung (2.1.5)). Insbesondere eine große magnetokristalline Anisotropie kann das entstehende Domänenmuster maßgeblich beeinflussen. Für ein System mit uniaxialer, kristalliner Anisotropie besteht dennoch die Möglichkeit, die Streufeldenergie durch eine antiparallele Ausrichtung der Domänen zu minimieren, wobei die Streufeldenergie mit zunehmender Anzahl N der Domänen kleiner

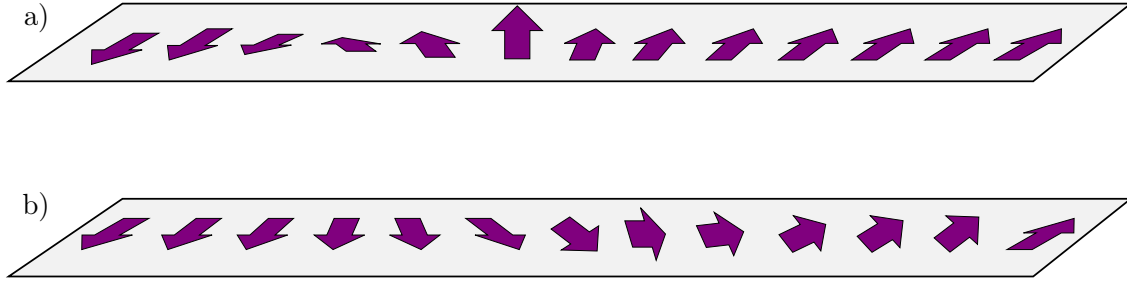


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der im Text erläuterten Domänenwandtypen: a) BLOCH-Wand mit *out-of-plane* Drehung der Magnetisierung. b) NÉEL-Wand mit *in-plane* Drehung der Magnetisierung (nach CHIKAZUMI).^[CG97]

wird, d.h. das $G_{\text{FA}} \propto N^{-1}$ ist. Neben den einfacheren Domänenmustern können in einigen Fällen komplexere Strukturen erhalten werden.^[Kit49]

Der Übergangsbereich an der Grenze zweier benachbarter Domänen wird als Domänenwand bezeichnet. Aufgrund der Austauschwechselwirkung (vgl. Gleichung (2.1.2)), die proportional zum Quadrat des Winkels φ zweier benachbarter Spins ist (Reihendarstellung des Kosinus: $|\vec{S}_A| \cdot |\vec{S}_B| \cdot \cos(\varphi) \approx |\vec{S}_A| \cdot |\vec{S}_B| \cdot \varphi^2$), findet innerhalb der Wand eine sukzessive Änderung der Spinorientierung pro Netzebene statt, weil ein abrupter Wechsel der Spinausrichtung energetisch ungünstiger ist. Die Drehung der Spins, die eine Verkippung zur leichten Magnetisierungsrichtung darstellt, ist grundsätzlich energetisch ungünstig. Da die Domänenwandenergie im Gegensatz zur Streufeldenergie mit der Oberfläche und nicht mit dem Volumen einer Domäne skaliert, wird die Ausbildung von Domänen unterhalb einer gewissen Größe energetisch bevorzugt.^[BK05] Für den Fall einer antiparallelen Ausrichtung der Magnetisierung in angrenzenden Domänen, lassen sich zwei verschiedene Domänenwandtypen unterscheiden: BLOCH- und NÉEL-Wände.

2.2.1 BLOCH-Wände

Bei einer BLOCH-Wand rotieren die Spins innerhalb der Domänenwand *out-of-plane*, d.h. die Rotationsachse steht senkrecht zur Magnetisierungsachse und parallel zur Ebene der Domänenmagnetisierung (vgl. Abbildung 2.3 a)). Unter der Annahme eines innerhalb der Domänenwand konstanten Drehwinkels φ ist der Winkel $\varphi_{i,j}$ zwischen zwei benachbarten Netzebenen i, j für N Netzebenen durch $\varphi_{ij} = \pi/N$ gegeben. Für die Energie und Breite der BLOCH-Wand sind im Wesentlichen die kompetitiven Effekte der Austauschwechselwirkung und der magnetokristallinen Anisotropie entscheidend. Der Einfluss der magnetostatischen Streufelder, die durch die Oberflächenladungen bei einer *out-of-plane* Drehung der Magnetisierungsvektoren in der Domänenwand hervorgerufen werden, wird an dieser Stelle vernachlässigt, da die Diskussion von BLOCH-Wänden üblicherweise nur im Zusammenhang mit Volumenmaterialien erfolgt (s. Diskussion im Anschluss). Für ein einfach kubisches Gitter mit Gitterkonstante a ist die Austauschenergie pro Einheitsfläche γ_E (vgl. Gleichung (2.1.2)) durch:

$$\gamma_E = \frac{J \cdot |\vec{S}_A| \cdot |\vec{S}_B| \pi^2}{a^2} \cdot \left[\frac{1}{N} \right], \quad (2.2.1)$$

gegeben, d.h. die Austauschenergie wird mit zunehmender Domänenwandbreite kleiner. Dahingegen ist die magnetokristalline Anisotropie pro Einheitsfläche γ_A proportional zur Anzahl der Netzebenen N und nimmt folglich mit zunehmender Domänenwandbreite zu, es ist:

$$\gamma_A = K_A \cdot a \cdot N, \quad (2.2.2)$$

mit der Anisotropiekonstante K_A . Die Domänenwandbreite kann über die notwendige Bedingung des Energieminimums in Abhängigkeit von der Anzahl der Netzebenen über $\partial\gamma/\partial N = 0$ bestimmt werden. Für die Breite d_B und Energie γ_B der BLOCH-Wand werden somit die beiden folgenden Ausdrücke erhalten:

$$d_B = \pi \cdot \sqrt{\frac{J \cdot S^2}{K_A \cdot a}}, \quad \gamma_B = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{J \cdot S^2 K_A}{a}}. \quad (2.2.3)$$

Eine physikalisch korrektere Methode zur quantitativen Beschreibung der Domänenwand basiert auf einem Variationsansatz, d.h. die Austauschenergie und Anisotropie müssen als Funktion von φ entlang der Domänenwandnormalen z dargestellt werden, um die lokalen Anisotropievariationen zu berücksichtigen. Als Ergebnis wird für d_B der gleiche und für γ_B mit $\gamma_B = 4\sqrt{A \cdot K_A}$ ein im Vergleich zu Gleichung (2.2.3) ähnlicher Ausdruck erhalten. Ein wichtiges Zwischenergebnis wird jedoch der folgende, formale Zusammenhang zwischen der Anisotropie- und Austauschenergie in Abhängigkeit von φ erhalten:

$$\gamma_A(\varphi) = A \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z} \right)^2, \quad (2.2.4)$$

mit der Austauschsteifigkeit A . Aus Gleichung (2.2.4) geht hervor, dass das Quadrat der Spinrotation proportional zur magnetokristallinen Anisotropie pro Einheitsfläche ist und eine größere Drehung für Spins mit hoher Anisotropieenergie erhalten wird.^[CG97]

2.2.2 NÉEL-Wände

Im Gegensatz zu BLOCH-Wänden rotieren die Spins einer NÉEL-Wand innerhalb der Ebene der Domänenmagnetisierung, d.h. die Rotationsachse ist bei einer *in-plane* Magnetisierung der Domänen parallel zur Schichtnormalen (vgl. Abbildung 2.3 b)). Durch die *in-plane* Rotation entstehen bei NÉEL-Wänden magnetische Ladungen innerhalb des Domänenwandvolumens, deren magnetostatischer Beitrag bei der Berechnung der Wandenergie γ_N und Domänenwandbreite d_N berücksichtigt werden muss. Die Berechnung erfolgt in analoger Weise zur BLOCH-Wand unter Berücksichtigung der magnetostatischen Energie γ_S , die aufgrund der formalen Ähnlichkeit zu γ_A in einem Ausdruck zusammengefasst werden kann, d.h. $K_A \rightarrow K_A + M_F^2/2\mu_0$. Für die Energie der NÉEL-Wand folgt:

$$\gamma_N = 4 \cdot \sqrt{A \left(K_A + \frac{M_F^2}{2\mu_0} \right)}. \quad (2.2.5)$$

Werden γ_B mit γ_N miteinander verglichen, so muss in beiden Fällen die Streufeldenergie berücksichtigt werden. Diese skaliert in BLOCH-Wänden mit der Anzahl der magnetischen Oberflä-

chenladungen und in NÉEL-Wänden mit der Anzahl der Volumenladungen. Bei BLOCH-Wänden nimmt die magnetostatische Energie für dünne Schichten zu, wohingegen die der NÉEL-Wände geringer wird. Daraus folgt, dass NÉEL-Wände bevorzugt in dünnen und BLOCH-Wände bevorzugt in dicken Schichten auftreten. Des Weiteren wird die Energie von NÉEL-Wänden, unter der Annahme einer konstanten, magnetokristallinen Anisotropie, hauptsächlich durch den magnetostatischen Beitrag bestimmt, wohingegen BLOCH-Wände maßgeblich durch den Betrag der Austauschenergie beeinflusst werden.^[TRK01]

2.2.3 BLOCH-Wände in *head-to-head* und *tail-to-tail* Domänen

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben zeichnen sich durch ein magnetisches Streifenmuster mit leichter Magnetisierungsrichtung senkrecht zur langen Streifenachse und alternierend antiparalleler Ausrichtung der unidirektionalen Anisotropie aus, d.h. einer *head-to-head* und *tail-to-tail* Anordnung der magnetischen Domänen. Die Streifenbreite d_b der Struktur beträgt $d_b = 5 \mu\text{m}$. Magnetkraftmikroskopische (MFM) Untersuchungen des Systems zeigen, entgegen der für eine Ferromagnetschichtdicke von $d_F < 10 \text{ nm}$ zu erwartenden NÉEL-Wände, dass die Drehung der Magnetisierungsvektoren innerhalb der Domänenwände *out-of-plane* verläuft und entspricht dem Profil von BLOCH-Wänden.^[Alb08] Für die anschließende Diskussion der auf superparamagnetische Partikel wirkenden Kräfte und den Mechanismus des Partikeltransports ist die Kenntnis der von der magnetisch strukturierten Probe ausgehenden Streufelder von enormer Bedeutung. Da die absoluten Streufeldwerte nicht direkt aus den MFM-Messungen der Proben zugänglich sind (vgl. Kapitel 3) und eine physikalisch korrekte Simulation nur durch numerische Lösung der mikromagnetischen LANDAU-LIFSHITZ-GILBERT-Gleichung erhalten wird,^[LL35] was in der Regel nicht trivial und daher weniger praktikabel ist, existieren weitere Modelle, um die Streufelder in adäquater Weise zu modellieren. Eine bewährte Methode stellt das von RUGAR *et al.* eingeführte Modell zur Beschreibung longitudinaler Speichermedien dar.^[RMG90] In diesem Modell werden die Streufelder beim Übergang zwischen benachbarten Domänen mittels einer Arkustangens Funktion approximiert, deren qualitativer Verlauf mit den Streufeldern bei einer *out-of-plane* Drehung der Magnetisierungsvektoren in BLOCH-Wänden übereinstimmt. Für die die Streufeldkomponenten $H_x(x, z)$ und $H_z(x, z)$ werden die beiden folgenden Ausdrücke erhalten:^[RMG90]

$$H_x(x, z) = 4 \cdot M_F \left\{ \arctan \left[\frac{x(d_F + z)}{x^2 + d_D^2 + d_D(d_F + z)} \right] - \arctan \left[\frac{xz}{x^2 + (z + d_D)^2} \right] \right\} \quad (2.2.6)$$

$$H_z(x, z) = 2 \cdot M_F \ln \left[\frac{x^2 + (d_F + z + d_D)^2}{x^2 + (z + d_F)^2} \right], \quad (2.2.7)$$

mit der Domänenwandbreite d_D , der Sättigungsmagnetisierung M_F und Schichtdicke d_F des Ferromagneten. Auf Basis von Gleichung (2.2.6) und (2.2.7) kann eine longitudinale Abfolge von n alternierenden *head-to-head* und *tail-to-tail* Domänenwänden mit Index k durch Aufsummierung der jeweils um $k \cdot d_b$ verschobenen Domänenwände, unter Berücksichtigung des Vorzeichenwechsels bei einem Wechsel von *head-to-head* zu *tail-to-tail* Wänden, erhalten werden. Bei einem

Muster mit identischer Streifenbreite der magnetischen Domänen resultiert für das Streufeld $\vec{H}_R(x, t)$:^[RMG90]

$$\vec{H}_R(x, z) = \sum_{k=0}^n (-1)^k \cdot \vec{H}(x - k \cdot d_b, z). \quad (2.2.8)$$

Die Berechnung der Streufeldlandschaft über der Probe erfolgt geradewegs durch Einsetzen der Probenparameter in Gleichung (2.2.8).

2.3 Kräfte auf superparamagnetische Partikel

In diesem Abschnitt werden die auf superparamagnetische Partikel wirkenden Kräfte untersucht. Dazu werden zunächst die Eigenschaften von SPPs kurz vorgestellt und daran anschließend die in wässriger Lösung wirkenden Kräfte für die verwendeten Partikel betrachtet, um so ein besseres Verständnis für den Transport von SPPs zu erhalten.

2.3.1 Superparamagnetische Partikel

Werden ferromagnetische Partikel unterhalb der CURIE-Temperatur T_C auf eine kritische Größe mit Radius r_{ED} verkleinert, so liegt ein eindomäniger Zustand mit einheitlicher Ausrichtung der Magnetisierung vor.^[FD30] Mit zunehmender Verkleinerung des Partikeldurchmessers (unterhalb r_{ED}) nimmt der thermische Einfluss auf die Elektronenspins zu, sodass ab einem kritischen Radius r_C (mit $r_C < r_{ED}$) ein Phasenübergang in den superparamagnetischen Zustand erfolgt. Entscheidend bei der Beurteilung, ob sich ein System in der superparamagnetischen Phase befindet, ist die Zeitskala thermischer Relaxationsprozesse, d.h. dem Zeitraum, in dem der magnetische Zustand thermisch stabil ist.^[LPR96] Grundsätzlich kann zwischen zwei Mechanismen unterschieden werden:^[ZBL96] Bei der BROWN Relaxation wird von Partikeln mit hoher, magnetokristalliner Anisotropie ausgegangen, sodass die Rotation des in Lösung befindlichen Partikels eine Änderung der räumlichen Ausrichtung der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Viskosität des Lösemittels η_L hervorruft. Die Relaxationszeit τ_B lässt sich unter Berücksichtigung der thermischen Energie wie folgt beschreiben:^[BBK10]

$$\tau_B = 3 \cdot \frac{V \cdot \eta_L}{k_B \cdot T}, \quad (2.3.1)$$

mit dem Volumen V des Partikels, der BOLTZMANN-Konstante k_B und der Temperatur T . Die NÉEL Relaxation beschreibt dahingegen eine Änderung der räumlichen Ausrichtung des magnetischen Moments relativ zur Kristallstruktur des Partikels. Ausgehend von Partikeln mit uniaxialer Anisotropie K , existieren in Abwesenheit eines äußeren Magnetfelds zwei energetisch entartete Zustände mit entgegengesetzter Orientierung der Magnetisierung. Die beiden Zustände sind über eine Energiebarriere ΔE voneinander getrennt. Die Wahrscheinlichkeit mit der die Energiebar-

riere überwunden werden kann, d.h. die Zeit τ_N , in welcher ein so genannter *spin-flip* stattfindet, kann in einem NÉEL-ARRHENIUS Ansatz wie folgt beschrieben werden:

$$\tau_N = \tau_0 \cdot \exp \left[\frac{K \cdot V}{k_B \cdot T} \right], \quad (2.3.2)$$

mit der mittleren Zeit eines thermisch aktivierten *spin-flips* τ_0 .^[BL59] Beim Vergleich von Gleichung (2.3.1) mit (2.3.2) ist zu erkennen, dass τ_B linear und τ_N exponentiell mit dem Partikelvolumen V skaliert. Der exponentielle Zusammenhang führt bei kleinen Partikeln (mit Radius $r \leq 8$ nm) dazu, dass *spin-flip* Prozesse auf einer kurzen Zeitskala ($\tau_N \approx 1$ ns) stattfinden.^[BBK10] Die effektive Relaxationszeit τ kann durch die Summe von BROWN- und NÉEL-Relaxation erhalten werden.^[BBK10]

Wird der magnetische Zustand des Partikels in der Zeit τ_M gemessen, so kann über einen Vergleich mit der Relaxationszeit τ eine Aussage über die Stabilität getroffen werden: Für $\tau_M \gg \tau$ sind die Partikel thermisch instabil, d.h. während der Messung findet eine enorme Anzahl von *spin-flips* statt, wodurch die gemessene Magnetisierung im Mittel null ist. Die Partikel sind superparamagnetisch und besitzen keine thermisch stabile Magnetisierung. Für $\tau_M \ll \tau$ befinden sich die Partikel auch über die Messzeit hinaus in einem thermisch stabilen Zustand der Magnetisierung, d.h. der Zustand ist „geblockt“. Die in dieser Arbeit verwendeten Partikel sind superparamagnetisch, da die Messzeit $\tau_M \gg \tau$ ist. Superparamagnetische Partikel (SPP) verhalten sich makroskopisch wie ein Paramagnet, besitzen jedoch die Sättigungsmagnetisierung eines Ferromagneten. Weitere charakteristische Eigenschaften von SPP sind in der gemessenen Magnetisierungskurve zu erkennen: Zum einen ist die remanente Magnetisierung für $\tau_M \gg \tau$ gleich null und zum anderen verschwindet beim Übergang in den superparamagnetischen Zustand die Koerzitivität H_C der Hysterese. Der Betrag der Koerzitivität nimmt zunächst mit kleiner werdendem Partikelradius zu, durchläuft beim Erreichen des eindomänigen Zustands ein Maximum, da die Ummagnetisierung durch kohärente Rotation an Stelle der Domänenwandbewegung stattfindet und verschwindet schließlich beim Erreichen des superparamagnetischen Zustands.^[LPR96] Der kritische Radius r_C für den Übergang in den superparamagnetischen Zustand kann über die Austauschsteifigkeit A , die Anisotropie K und die Sättigungsmagnetisierung M_F wie folgt abgeschätzt werden:^[GLZ91]

$$r_C \propto \left[\frac{\sqrt{A \cdot K}}{\mu_0 \cdot M_F^2} \right]. \quad (2.3.3)$$

Die Stabilität des magnetischen Zustands korreliert direkt mit den lokalen energetischen Eigenschaften des Partikels.

2.3.2 Verwendete Partikel

Die in dieser Arbeit verwendeten Kern-Schale Partikel (*core-shell particles*) sind kommerziell bei der Firma *micromod Partikeltechnologie GmbH* erhältlich. Der Kern besteht aus einer organischen Styrol-Maleinsäure Copolymermatrix, in die nanoskalige Magnetit Fe_3O_4 -Partikel mit superparamagnetischen Eigenschaften eingebettet sind. Der kritische Radius, ab dem Magnetit in

den superparamagnetischen Zustand übergeht konnte für typische Materialwerte zu $r_C = 8,4 \text{ nm}$ bestimmt werden.^[Wei09] Der Kern ist mit einer Polyethylenglycol-Polymerschicht umhüllt, deren

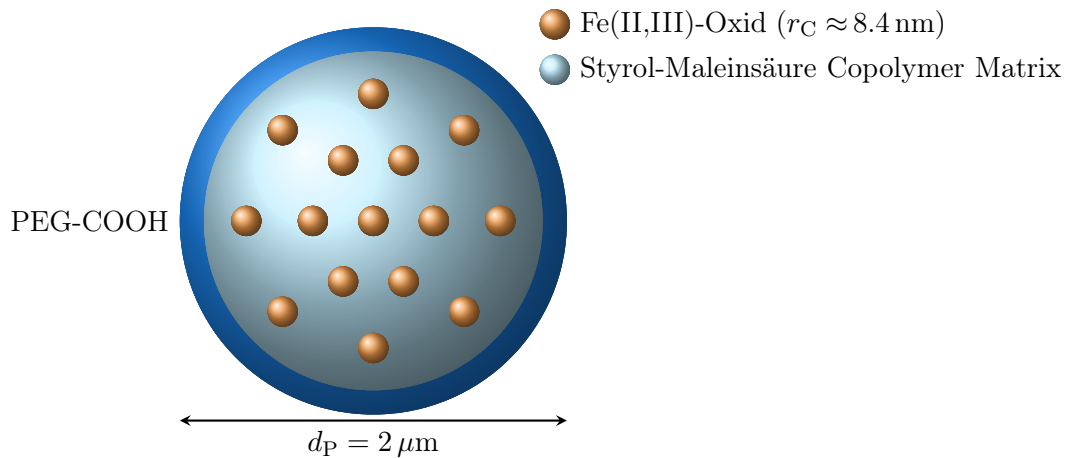


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendet *core-shell* SPP, bestehend aus einem Kern mit Styrol-Maleinsäure Copolymer Matrix mit eingebetteten Fe_3O_4 SPP, umgeben von einer PEG-COOH Schale.

Oberfläche mit Carboxylgruppe (COOH) funktionalisiert ist. Die Funktionalisierung dient in diesem Fall der elektrostatischen Stabilisierung der Partikel, da die COOH-Gruppen in wässriger Lösung bei neutralem pH-Wert zum Teil dissoziiert vorliegen (COO^-). Zusätzlich kann die Reaktivität der Carboxylgruppen dazu genutzt werden, um auf der Partikeloberfläche biologische Sensoren zu verankern bzw. zu immobilisieren, um so eine erhöhte Funktionalität zu erzielen. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Der nominelle Durchmesser der Partikel beträgt $d_P = 2 \mu\text{m}$, wobei in Lösung der hydrodynamische Durchmesser der korrekte Wert für weitere Berechnungen ist, da ein Teil der Solvensmoleküle (hier H_2O) durch attraktive Wechselwirkung an die geladene Partikeloberfläche gebunden ist (Hydrathülle). Das magnetische Moment der SPP m_P kann in Analogie zum elektrischen Dipol als Funktion des Magnetfelds H über die LANGEVIN Funktion wie folgt beschrieben werden:

$$m_P(H) = m_{P,\max} \left[\coth \left(\frac{m_{P,\max} \cdot \mu_0 \cdot H}{k_B \cdot T} \right) - \frac{k_B \cdot T}{m_{P,\max} \cdot \mu_0 \cdot H} \right], \quad (2.3.4)$$

mit dem maximalen, magnetischen Moment $m_{P,\max}$ eines Partikels, das bei einer konstruktiven Überlagerung der magnetischen Momente der superparamagnetischen Körner entsteht.^[Yoo04] Durch vorherige Kalibrierung des VSM Signals mit einer Standardprobe (magnetisches Moment bekannt) und anschließendem Fit der VSM-Messung mit Gleichung (2.3.4) konnte so das maximale magnetische Moment $m_{P,\max}$ eines Partikels aus den Fitparametern ($m_{P,\max} = 4,48 \cdot 10^{-14} \text{ Am}^2$) erhalten werden.^[Wei09] Die gemessene Koerzitivität lässt darauf schließen, dass die Partikel einen geringen ferromagnetischen Anteil besitzen, was grundsätzlich zu einer Erhöhung der Koagulation führen kann, jedoch für die hier erhaltenen Werte zu vernachlässigen ist.

2.3.3 Betrachtung der wirkenden Kräfte

Eine Untersuchung der auf SPP in Lösung wirkenden Kräfte ist für deren gezielten Transport und die dafür notwendigen externen Kräfte von entscheidender Bedeutung. Im Folgenden wird von einer wässrigen Flüssigkeitszelle mit magnetisch strukturiertem Substrat ausgegangen, wobei sich das SPP in einem Abstand Δz zentral über einer Domänenwand befindet. Eine Schemazeichnung ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Zunächst wird der Fall ohne anliegende, äußere Magnetfelder \vec{H} be-

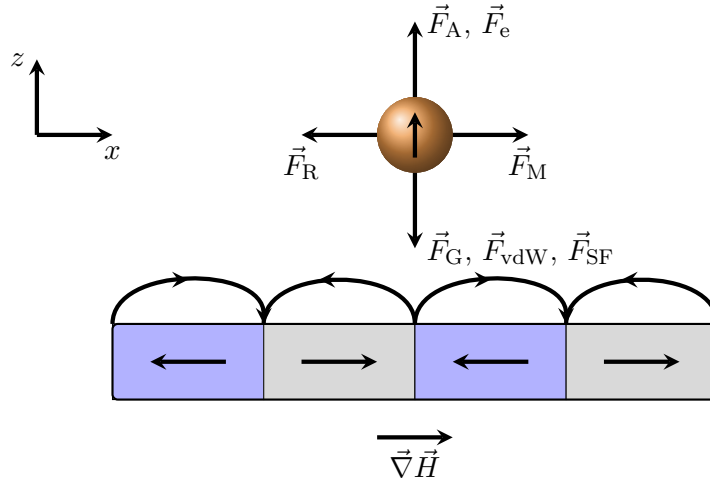


Abbildung 2.5: Schemazeichnung der auf ein SPP in wässriger Lösung und oberhalb eines magnetisch strukturierten Substrats wirkenden Kräfte. Für die folgende Betrachtung befindet sich das SPP zentral über einer Domänenwand. Die Auftriebskraft \vec{F}_A und elektrostatische Abstoßung \vec{F}_e wirken von der Probe weg, wohingegen die Gravitationskraft \vec{F}_G , VAN-DER-WAALS-Kraft \vec{F}_{vdW} und die magnetische Kraft der Streufelder \vec{F}_{SF} zur Probe hin wirken. In einem äußeren Magnetfeld \vec{H} wirkt zusätzlich die magnetische Kraft \vec{F}_M entlang des Streufeldgradienten $\vec{\nabla} \vec{H}$, sowie die der horizontalen Bewegung entgegenwirkende Reibungskraft \vec{F}_R .

trachtet. Die resultierende Kraft \vec{F}_T setzt sich aus der Vektorsumme eines *in-plane* Anteils $\vec{F}_{T,x}$ parallel zur Probenoberfläche und einem *out-of-plane* Anteil $\vec{F}_{T,z}$, parallel zur Oberflächennormale zusammen. Die xz -Ebene bildet die Symmetrieebene der magnetischen Strukturierung, d.h. es findet eine kontinuierliche Fortsetzung der in Abbildung 2.5 gezeigten Struktur in y -Richtung statt. Aufgrund dessen ist die y -Komponente der resultierenden Kraft $\vec{F}_{T,y}$ zu vernachlässigen. Die z -Komponente ist aus einem attraktiven und repulsiven Anteil bezüglich der Probenoberfläche zusammengesetzt: Die Auftriebskraft \vec{F}_A und die elektrostatische Kraft \vec{F}_e stellen den repulsiven und die Gravitationskraft \vec{F}_G , VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung \vec{F}_{vdW} und die z -Komponente der magnetischen Streufeldkraft (Probe) $\vec{F}_{SF}(z)$ den attraktiven Anteil dar. Mit der Dichte der Partikel kann eine erste Abschätzung erfolgen, ob grundsätzlich eine Tendenz zur Sedimentation bzw. zum Aufschwimmen vorliegt oder ob sich ein Kräftegleichgewicht in Form eines Schwebezustands einstellt. Der formale Zusammenhang ist über die Erdbeschleunigung \vec{g}_z ,

das Volumen des Partikels V_P und den Dichten von Partikel ϱ_P und Lösungsmittel (ddH₂O) ϱ_L gegeben durch:

$$\vec{F}_G = -\varrho_P \cdot V_P \cdot \vec{g}_z, \quad (2.3.5)$$

$$\vec{F}_A = \varrho_L \cdot V_P \cdot \vec{g}_z. \quad (2.3.6)$$

Durch Gleichsetzen von Gleichung (2.3.5) mit (2.3.6) wird ersichtlich, dass die Partikel für $\varrho_L < \varrho_P$ sedimentieren und für $\varrho_L > \varrho_P$ Auftrieb erfahren. Der Schwebезustand wird für gleiche Dichten, d.h. $\varrho_L = \varrho_P$, erreicht. Die Dichte von reinem Wasser beträgt bei RT $\varrho_L = 0,997 \text{ gcm}^{-3}$, wohingegen die der Partikel mit $\varrho_P = 1,1 \text{ gcm}^{-3}$ darüber liegt,^[AP06,Mic11] d.h. die Partikel sedimentieren unter Vernachlässigung der weiteren Kräfte langsam zur Probenoberfläche. Unter Verwendung der angegebenen Werte für ϱ_L , ϱ_P , dem Durchmesser der verwendeten Partikel von $d_P = 2 \mu\text{m}$ und der Erdbeschleunigung mit $|\vec{g}_z| = 9,81 \text{ m/s}^2$ ergibt sich für $|\vec{F}_G| = 45 \text{ fN}$ und für $|\vec{F}_A| = 41 \text{ fN}$.

Die Oberflächenkräfte zwischen den SPP, sowie zwischen SPP und Probenoberfläche, spielen im Hinblick auf den Transport der SPP und die Stabilität der SPP Dispersion eine wichtige Rolle. Die Kräfte durch die magnetischen Streufelder der Probe werden zunächst außen vor gelassen und anschließend im Detail analysiert. Das Wechselspiel zwischen der attraktiven VAN-DER-WAALS-Kraft, welche die unterschiedlichen Formen der dipolaren Wechselwirkung zusammenfasst, und der repulsiven, elektrostatischen Kraft wird in der DLVO Theorie, nach den Entdeckern DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY und OVERBEEK, quantitativ behandelt. Allgemein wird die Theorie dazu verwendet, um die Stabilität von kolloidalen Dispersionen zu beschreiben. Die attraktiven VAN-DER-WAALS-Kräfte führen zu einer Destabilisierung wohingegen die repulsiven, elektrostatischen Kräfte eine Stabilisierung aufgrund der Coulombabstoßung zwischen den Kolloiden begünstigen.

Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei geladenen, in einer Elektrolytlösung befindlichen Kolloiden, setzt sich aus einem anziehendem und einem abstoßendem Term zusammen: Der elektrostatische MAXWELL-Druck beschreibt die Anziehung der Kolloide auf Grundlage der attraktiven Coulombwechselwirkung, die durch eine Gegenionenwolke aus Elektrolyten zwischen den Kolloiden hervorgerufen wird und deren Oberflächenladung abschirmt. Dem gegenüber steht der osmotische Druck, der durch die lokale Erhöhung der Elektrolytkonzentration zwischen den Kolloiden zur Abstoßung führt. Eine detaillierte Untersuchung der effektiven Oberflächenpotentiale ist für die Bestimmung der elektrostatischen Wechselwirkung unumgänglich. Wird eine Festkörperoberfläche (hier: Partikel und Probenoberfläche) in eine Flüssigkeit gegeben, so können Moleküle bei geladenen und ungeladenen Oberflächen dauerhaft auf diesen adsorbieren und beeinflussen dadurch das Oberflächenpotential. Durch die Oberflächenladungen entsteht ein elektrisches Feld, das die Anlagerung von Gegenionen zur Folge hat. Die so entstehende Schicht wird als starre elektrochemische Doppelschicht (ED) oder HELMHOLTZ-Schicht bezeichnet. Daran knüpft eine diffusive Schicht an, in der die thermische Energie ausreicht, um eine weitere Immobilisierung der Ionen an der Oberfläche zu verhindern. Ein ortsabhängiger Verlauf des Oberflächenpotentials $\Psi(r)$ ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Das effektive Potential in Lösung wird als ζ -Potential

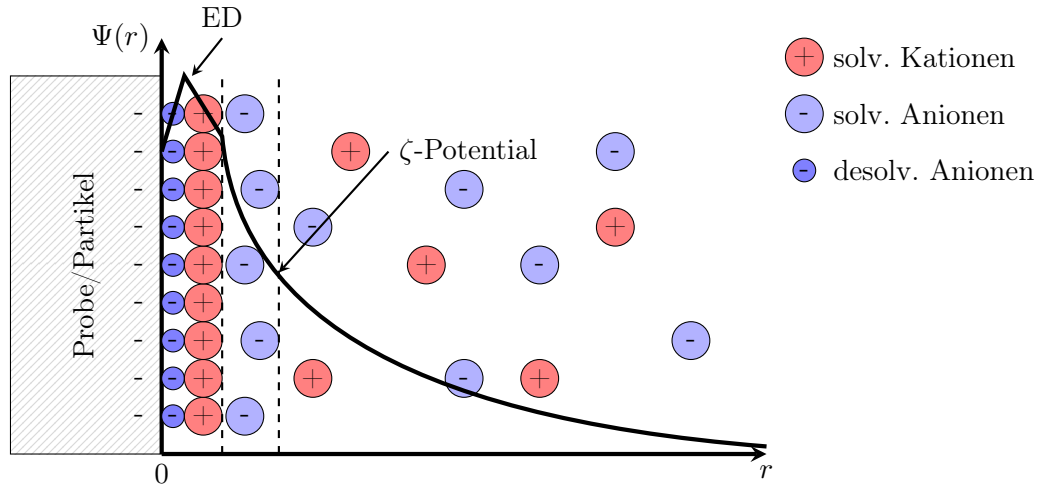


Abbildung 2.6: Schematischer Verlauf des Oberflächenpotentials Ψ in Abhängigkeit vom Abstand r zur Oberfläche. Das Oberflächenpotential wird zunächst durch geladene Adsorbate erhöht (innere HELMHOLTZ-Schicht) und anschließend durch Anlagerung von in Lösung befindlichen Gegenionen (äußere HELMHOLTZ-Schicht) erniedrigt. Die innere und äußere HELMHOLTZ-Schicht wird mit dem Begriff der elektrochemischen Doppelschicht (ED) zusammengefasst. Das effektive Potential in Lösung, das auch als ζ -Potential bezeichnet wird, liegt an der Scherebene vor, d.h. an dem Punkt r , ab welchem die solvatisierten Ionen der diffusiven Schicht abgeschert werden (nach BUTT *et al.*).^[BGK03]

bezeichnet und ist definiert als das Potential, das nach dem Abstreifen der äußeren, diffusiven Ionenwolke vorliegt. Zur Beschreibung der räumlichen Dämpfung des Potentials wird die inverse DEBYE-Länge κ verwendet, die mit der Größe der Ionenstärke I der Elektrolytlösung skaliert, d.h. je größer die Elektrolytkonzentration, desto stärker ist die Dämpfung des Potentials. Die elektrostatische Kraft zwischen zwei Partikeln bzw. zwischen Partikel und Substrat ist gegeben durch:^[WSFB05]

$$\vec{F}_e(z) = \frac{\pi \varepsilon \kappa d_p}{1 - \exp[-2\kappa z]} [2\Psi_{0,1}\Psi_{0,2} \exp[-\kappa z] \pm (\Psi_{0,1}^2 + \Psi_{0,2}^2) \exp[-2\kappa z]] \cdot \vec{e}_z, \quad (2.3.7)$$

mit der Permittivität ε , den Oberflächenpotentialen $\Psi_{0,1}$, $\Psi_{0,2}$ von Partikel und Oberfläche und dem Einheitsvektor der Oberflächennormale \vec{e}_z . Das Vorzeichen in Gleichung (2.3.7) ist davon abhängig, ob das Oberflächenpotential (-) oder die Oberflächenladungsdichte (+) als konstant angenommen wird. Ersteres kann bei der Berechnung der elektrostatischen Kraft über das ζ -Potential verwendet werden.^[WSFB05] Bisher konnten die elektrostatischen Kräfte in dem untersuchten Flüssigkeitssystem nicht abgeschätzt werden, da die ζ -Potentiale von Partikeln und Probe experimentell nicht zugänglich gewesen sind. Eine Kräfteuntersuchung von WIRIX-SPEETJENS *et al.* an einem System mit Acrylsäureester funktionalisierten, magnetischen Partikeln und einem Siliziumsubstrat zeigt, dass der Einfluss der elektrostatischen Abstoßung auf die DLVO-Kräfte mit sinkender Elektrolytkonzentration zunimmt. Bei einer Ionenstärke von $I = 1$ mM und einem Substrat-Partikel Abstand von $z = 10$ nm wird eine repulsive Kraft von $|\vec{F}_e| \geq 40$ pN erhal-

ten.^[WSFB05] Die Bestimmung der DLVO-Kräfte in dem Materialsystem dieser Arbeit ist daher Ziel zukünftiger Untersuchungen.

Die VAN-DER-WAALS-Kraft fasst die drei dipolaren Wechselwirkungen, d.h. Dipol-, Induktions- und Dispersionswechselwirkung, zusammen. Bei der Wechselwirkung zwischen mesoskopischen Körpern wie Partikel und Partikel oder Partikel und Substrat trägt ein Ensemble von Atomen bzw. Molekülen zur Gesamtwechselwirkung bei. Unter der Annahme des Superpositionsprinzips wird die resultierende Kraft durch Integration über die individuellen, atomaren bzw. molekularen Wechselwirkungen erhalten. Für die Wechselwirkung zwischen Partikel und Oberfläche ergibt sich:^[WSFB05]

$$\vec{F}_{\text{vdW}}(z) = -\frac{A_{132} \cdot d_{\text{P}}}{12z^2} \left[\frac{1}{1 + 14z/\lambda_{\text{ret}}} \right] \cdot \vec{e}_z, \quad (2.3.8)$$

mit der charakteristischen Wechselwirkungslänge λ_{ret} (durch Retardierungseffekte) und der HAMAKER-Konstante A_{132} , welche die Wechselwirkung zwischen dem Partikel 1 und der Probe 2 im Medium 3 (hier Wasser) beschreibt. Trotz dessen, dass die VAN-DER-WAALS-Kraft immer attraktiv ist, kann diese in einem dritten Medium repulsiv sein, was sich im Vorzeichen der HAMAKER-Konstante widerspiegelt. Der Betrag der HAMAKER-Konstante ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung. Die VAN-DER-WAALS-Kraft ist in Abbildung 2.7 in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Substrat und Partikel dargestellt. Trotz der für mesoskopische Körper

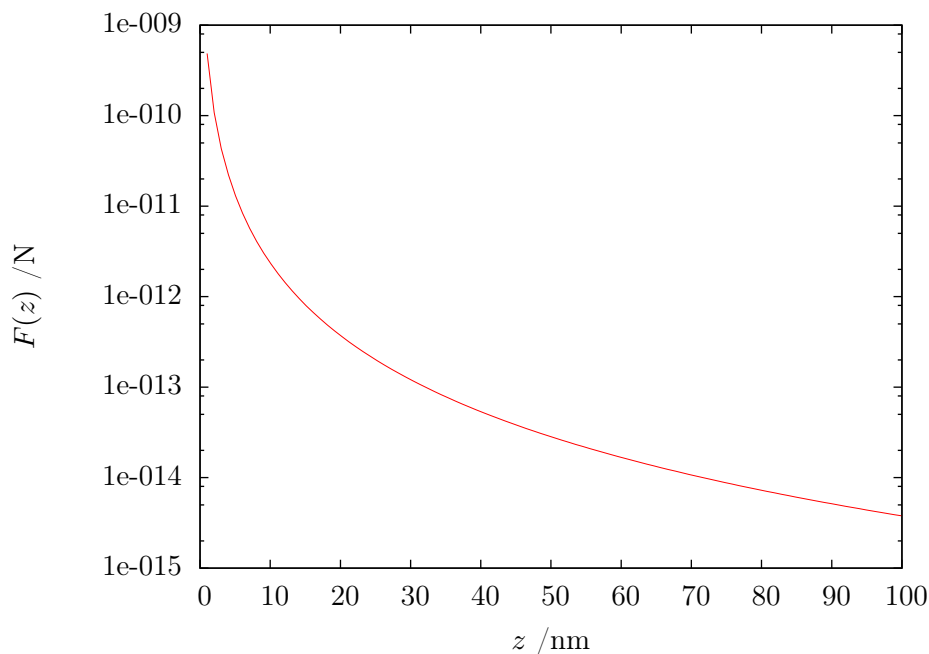


Abbildung 2.7: Logarithmische Auftragung der VAN-DER-WAALS-Kraft in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Partikel und Substrat im Lösungsmittel Wasser. Für die HAMAKER-Konstante wurde ein Wert von $3,4 \cdot 10^{-21}$ J für ein SiO_2 Substrat und mit Acrylsäureester beschichteten Partikeln in Wasser angenommen. Für die charakteristische Wechselwirkungslänge (Retardierung) wurde $\lambda_{\text{ret}} = 100$ nm verwendet.^[WSFB05]

reduzierten Abstandsabhängigkeit liegt im Bereich von $z = 1 - 10$ nm eine Verminderung der VAN-DER-WAALS-Kraft um drei Größenordnungen vom Nano- in den Pikonewtonbereich vor. Für Abstände $z \leq 1$ nm führt die VAN-DER-WAALS-Kraft dazu, dass die Partikel auf der Substratoberfläche adsorbieren, was zur Chemisorption, d.h. der Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen Partikel und Substrat, führen kann.

Die DLVO-Wechselwirkungsenergie $E_{\text{DLVO}}(z)$ wird durch die Addition von der VAN-DER-WAALS- $E_{\text{vdW}}(z)$ und der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie $E_e(z)$ erhalten, es gilt:

$$E_{\text{DLVO}}(z) = E_{\text{vdW}}(z) + E_e(z). \quad (2.3.9)$$

Der abstandsabhängige Verlauf kann qualitativ durch eine schwache Anziehung bei großen (sekundäres Energieminimum), eine elektrostatische Abstoßung bei mittleren und eine starke attraktive Wechselwirkung bei kleinen Partikelabständen (primäres Energieminimum) beschrieben werden. Die einzelnen Abschnitte werden in unterschiedlicher Weise durch die Elektrolytkonzentration der Lösung beeinflusst: Bei niedrigen Konzentrationen werden die Oberflächenpotentiale der Partikel nur in geringem Maße abgeschwächt, sodass die Koagulation über eine elektrostatische Energiebarriere verhindert wird. Für den Fall, dass die Energiebarriere zwischen dem primären und sekundären Minimum groß ist, ist die Dispersion kinetisch stabil. Für unendlich große Zeiten ist jedoch in jedem Fall eine Koagulation aus thermodynamischer Sicht begünstigt, da die VAN-DER-WAALS-Kraft die elektrostatische Abstoßung für kleine Abstände ($z \leq 1$ nm) überkompensiert und das System in das globale Energieminimum relaxieren kann.^[BGK03] In vorherigen Arbeiten konnte bereits gezeigt werden, dass die Substrat-Partikel Wechselwirkung durch Variation von pH-Wert und Elektrolytkonzentration verringert werden kann.^[Göl11,WSFB05]

Die durch die magnetischen Streufelder der magnetisch strukturierten Probe hervorgerufenen Kräfte stellen neben den bisher betrachteten, nicht magnetischen Kräften, den wichtigsten Aspekt für die Partikeldeposition und den Transport der SPPs auf der Substratoberfläche dar. In Abschnitt 2.2.3 wurde erläutert, dass das Modell von RUGAR eine adäquate Beschreibung der in BLOCH-Wänden auftretenden Streufelder erlaubt. Die magnetische Kraft \vec{F}_{SF} kann über das streufeldabhängige, magnetische Moment $m(H_R)$ der Partikel und den Streufeldgradient in z Richtung $\vec{\nabla}_z \vec{H}_R$ wie folgt erhalten werden (Bezeichnung entsprechend den vorherigen Abschnitten):

$$\vec{F}_{\text{SF}}(z) = \mu_0 \cdot m(H) \cdot \vec{\nabla}_z \vec{H}_R. \quad (2.3.10)$$

Für die Berechnung der Streufelder wurden die Parameter der Probe mit $d_F = 6,5$ nm und $M_F = 1760$ kA/m in das RUGAR-Modell eingesetzt (vgl. Gleichung (2.2.6), (2.2.7) und (2.2.8)).^[GM97] Die Domänenwandbreite wurde in einem Bereich von $d_D = 200$ nm bis $d_D = 2,5$ μm variiert, um den Einfluss auf die Form der Streufelder und die daraus resultierenden Änderungen im Bezug auf die Größenordnung und Abstandsabhängigkeit der Streufeldkräfte zu untersuchen. Aktuelle *SEMPA*¹ Messungen an magnetisch strukturierten EB-Systemen mit NiFe als Ferromagnet zeigen

¹*SEMPA - Scanning electron microscopy with polarization analysis*

(Streifenbreite $d_b = 5 \mu\text{m}$), dass die typische Domänenwandbreite für *head-to-head* und *tail-to-tail* Strukturen im Bereich von $d_D \approx 200 \text{ nm}$ liegt,^[Gau11] wohingegen ältere Untersuchungen größere Werte mit $d_D = 1 \mu\text{m}$ respektive $d_D = 2,55 \mu\text{m}$ darlegen.^[Ehr04b,Wei09] Ein zusätzlicher Parameter ist die Sättigungsmagnetisierung des Ferromagneten, welche durch Variation des Ferromagneten geändert werden kann. Zum Vergleich: Für NiFe beträgt die Magnetisierung $M_F = 64 \text{ kA/m}$, was ca. ein um den Faktor 30 kleineren Wert im Vergleich zu CoFe darstellt. Die aus der Simulation mit CoFe erhaltenen Werte für $F_{\text{SF}}(z)$ sind in Abbildung 2.8 für unterschiedliche Domänenwandbreiten d_D dargestellt. Für einen Abstand von $z = 1 \text{ nm}$ zur Probenoberfläche unterscheiden sich

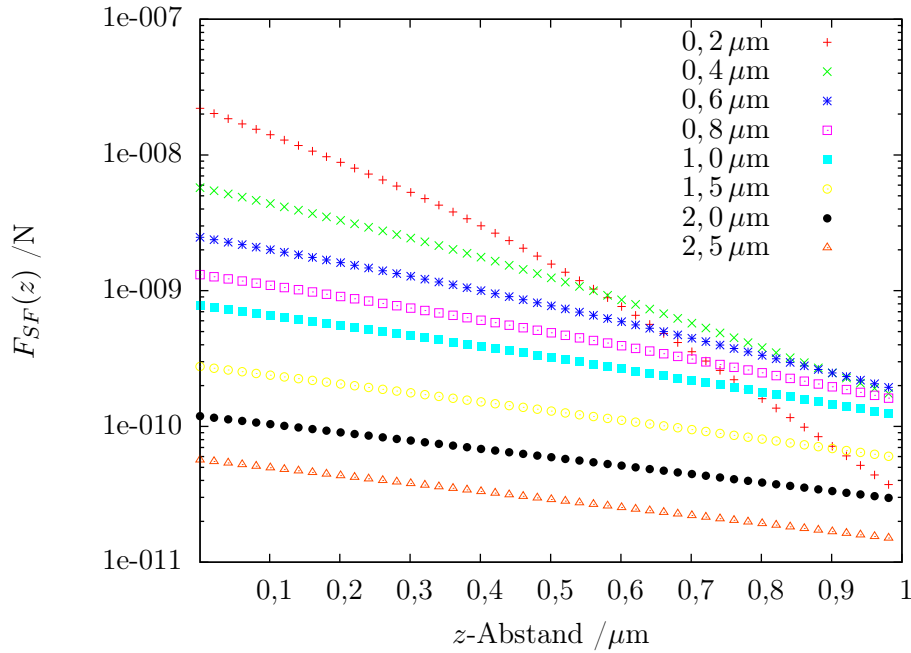


Abbildung 2.8: Logarithmische Auftragung der magnetischen Streufeldkraft F_{SF} in Abhängigkeit vom Abstand z der Partikel zur Oberfläche. Die Streufelder wurden nach dem Modell von RUGAR für unterschiedliche Domänenwandbreiten simuliert und die magnetische Kraft nach Gleichung (2.3.10) für einen dargestellten Bereich von $z = 1 \text{ nm}$ bis $1 \mu\text{m}$ berechnet.

die erhaltenen Kräfte für Domänenwandbreiten von $d_D = 0,2 \mu\text{m}$ und $d_D = 2,5 \mu\text{m}$ um den Faktor 100. Wird ein mittlerer Wert für die Domänenwandbreite, d.h. $d_D = 1,0 \mu\text{m}$, betrachtet, so erfahren die Partikel bereits für Probenabstände im Mikrometerbereich Kräfte von $F_{\text{SF}} \approx 1 \text{ nN}$. Der Betrag der Streufeldkraft \vec{F}_{SF} liegt demnach um mehrere Größenordnungen über denen der VAN-DER-WAALS-, Gravitations- und Auftriebskraft und stellt folglich den dominanten Anteil zur *out-of-plane*-Komponente von \vec{F}_{T} dar.

Die x -Komponente von \vec{F}_{T} ist grundsätzlich ohne das Einwirken äußerer Magnetfelder zu vernachlässigen. Für den kontrollierten Transport SPP muss jedoch ein (z.T. gepulstes) inhomogenes Magnetfeld angelegt werden, um einerseits eine Ummagnetisierung der Probe und andererseits einen zusätzlichen Krafteintrag zu erhalten (siehe Abschnitt 2.4). Die auf ein SPP

wirkende Kraft \vec{F}_M ist proportional zum feldabhängigen, magnetischen Moment $m(H)$ des SPP ($m(H) = V_P \cdot \chi_{\text{eff}} \cdot H$) und dem Gradienten des angelegten Magnetfelds:^[Gij04,WN01]

$$\begin{aligned}\vec{F}_M &= \mu_0 \cdot m(H) \cdot \vec{\nabla}_x \vec{H}, \\ &= \mu_0 \cdot V_P \cdot \chi_{\text{eff}} \cdot \left(\vec{H}_x \cdot \nabla_x \vec{H} \right)\end{aligned}\quad (2.3.11)$$

mit der effektiven magnetischen Suszeptibilität $\chi_{\text{eff}} = \chi_P - \chi_L$, die durch die Differenz in den Suszeptibilitäten der SPPs $\chi_P(H) = dm(H)/dH$ und dem nicht magnetischen Lösungsmittel (hier Wasser) χ_L erhalten wird.² Das inhomogene Magnetfeld wurde für den Transport mit einem Elektromagneten bei einem Betriebsstrom von $I = 2 \text{ A}$ generiert (siehe Abschnitt 4.2). Aus dem gemessenen Feldverlauf $H(x)$ (vgl. Abbildung 2.9) und der örtlichen Änderungsrate des Magnetfelds $dH(x)/dx$, kann durch Einsetzen in Gleichung (2.3.11) ein Kräftebereich für F_M angegeben werden. Der relevante Bereich der Experimente liegt zwischen $x = 10 \text{ mm}$ und $x = 25 \text{ mm}$. Die

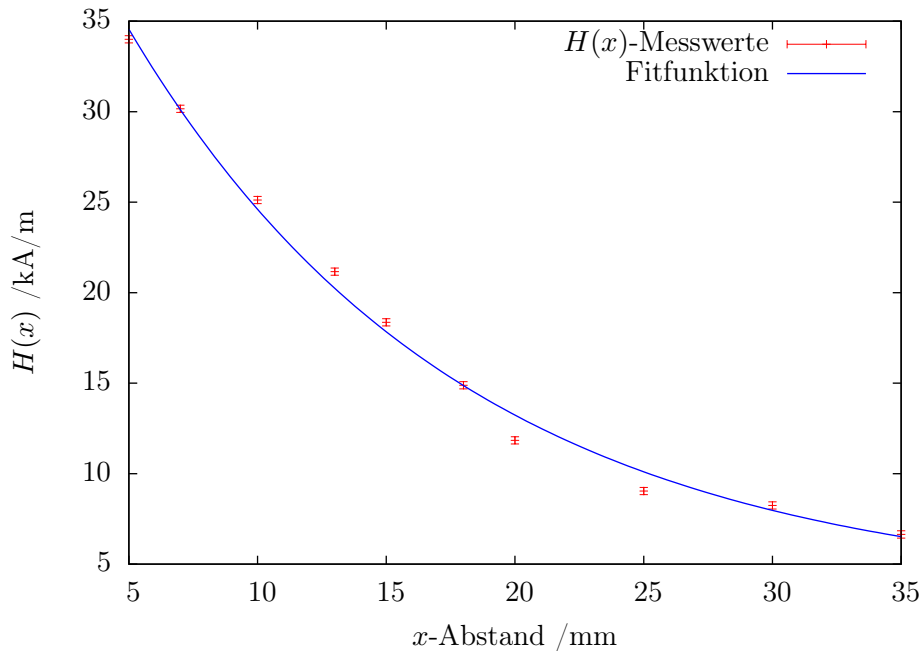


Abbildung 2.9: Gemessene Feldwerte $H(x)$ in Abhängigkeit vom Ort x zwischen den Polschuhen (Polschuhabstand entspricht 40 mm). Die gemessenen Feldwerte wurden mit einer Exponentialfunktion der Form $H(x) = H_0 + a \cdot \exp[b \cdot x]$ für $x = 5 - 35 \text{ mm}$ approximiert, um daraus den Feldgradient zu bestimmen (Fitparameter: $H_0 = 3,439 \text{ kA/mm}$, $a = 45,75 \text{ kA/mm}$ und $b = 7,707 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^{-1}$).

zugehörigen Kräfte wurden entsprechend nach Gleichung (2.3.11) für die in Abbildung 2.9 gezeigten Feldwerte berechnet. Die erhaltenen Werte sind für $F_M(x = 10 \text{ mm}) = 65 \text{ fN}$ und für $F_M(x = 25 \text{ mm}) = 12 \text{ fN}$. Verglichen mit der VAN-DER-WAALS-Kraft ist $F_M(x = 10 \text{ mm})$ ab einem Abstand zwischen Partikel und Probe von $z \geq 38 \text{ nm}$ dominant, was im Hinblick auf den Transport der SPP im Gradientenmodus von entscheidender Bedeutung ist, da die VAN-DER-

² $\chi_L = -9,04 \cdot 10^{-6}$ [Cin68]

WAALS-Kraft als Haftreibung auf die Partikel wirkt.^[Göl11]

Wird über ein inhomogenes Magnetfeld eine gerichtete Kraft auf die SPPs ausgeübt, so muss zusätzlich die Reibungskraft \vec{F}_R aufgrund der Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium berücksichtigt werden, die der Bewegungsrichtung der SPPs entgegen gerichtet ist. Die Reibungskraft wird über das STOKES-Gesetz,^[Bat00] das den Widerstand einer bewegten Kugel in einem Medium mit Viskosität η_L beschreibt, erhalten. Unter Berücksichtigung des vom z -Abstand und partikelradiusabhängigen Reibungskoeffizienten $f(r_P, z)$ und der Partikelgeschwindigkeit \vec{v}_P kann die Reibungskraft wie folgt dargestellt werden:^[WSFB05]

$$\vec{F}_R = -6 \cdot \pi \cdot r_P \cdot \eta_L \cdot f(r_P, z) \cdot \vec{v}_P. \quad (2.3.12)$$

Der Reibungskoeffizient berücksichtigt den Einfluss der Probenoberfläche auf die Bewegung des Partikels; es ist:^[WSFB05]

$$f(r_P, z) = \left[1 - \frac{9}{16} \left(\frac{r_P}{r_P + z} \right) + \frac{1}{8} \left(\frac{r_P}{r_P + z} \right)^3 - \frac{45}{256} \left(\frac{r_P}{r_P + z} \right)^4 - \frac{1}{16} \left(\frac{r_P}{r_P + z} \right)^5 \right]^{-1}. \quad (2.3.13)$$

In Abhängigkeit vom Abstand zwischen Partikel und Probe nimmt der Reibungskoeffizient (für die verwendeten $2 \mu\text{m}$ Partikel) Werte zwischen 1 und 3 an. Mit $\eta_L(20^\circ\text{C}) = 1,002 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ und einem Abstand zwischen Partikel und Probe von $z \geq 38 \text{ nm}$ im Falle von $F_M(x = 10 \text{ mm}) \geq F_{\text{vdW}}$, folgt für $f(1 \mu\text{m}, z \geq 38 \text{ nm}) \leq 2,73$. Für die Gleichgewichtsgeschwindigkeit der Partikel im externen Feld ($F_M(x = 10 \text{ mm}) = F_R$) wird ein Wert von $v_x \approx 1,3 \mu\text{m/s}$ erhalten.

2.4 Fernsteuerung superparamagnetischer Partikel

Der kontrollierte Transport von SPP, welcher in dieser Arbeit für den Einsatz in mikrofluidalen Mischsystemen untersucht wird, basiert auf dem in der Arbeitsgruppe entwickelten Konzept des Transports durch Domänenwandbewegung in magnetisch strukturierten EB-Systemen, *Domain wall movement assisted transport (DOWMAT) of particles*.^[ELW11] Der Mechanismus ist auf den asymmetrischen Ummagnetisierungsprozess des EB-Systems zurückzuführen,^[MSM03,RZ08] da die externen Magnetfeldgradienten zu schwach sind, um die beobachteten Partikelgeschwindigkeiten zu erklären. Der Ummagnetisierungsprozess stellt auf mikroskopischer Ebene einen komplexen Vorgang dar, welcher abhängig von der energetischen Struktur des Systems auf unterschiedliche Weise realisiert werden kann. Die drei grundlegenden Mechanismen sind Domänenwandbewegung, Nukleation von Domänen und kohärente Rotation. Die Struktur des Systems bestimmt, welcher Prozess energetisch bevorzugt wird und die Ummagnetisierung dominiert. Die Domänenwandbewegung kann durch einen räumlich gerichteten Umklappprozess der Magnetisierung beschrieben werden. Besteht hingegen eine feste Phasenbeziehung während der Rotation zwischen den magnetischen Momenten einer Domäne, so ist von kohärenter Rotation die Rede. Nukleation bezeichnet das kohärente Drehen der Magnetisierung eines Teilbereichs, was zur Ausbildung neuer, magne-

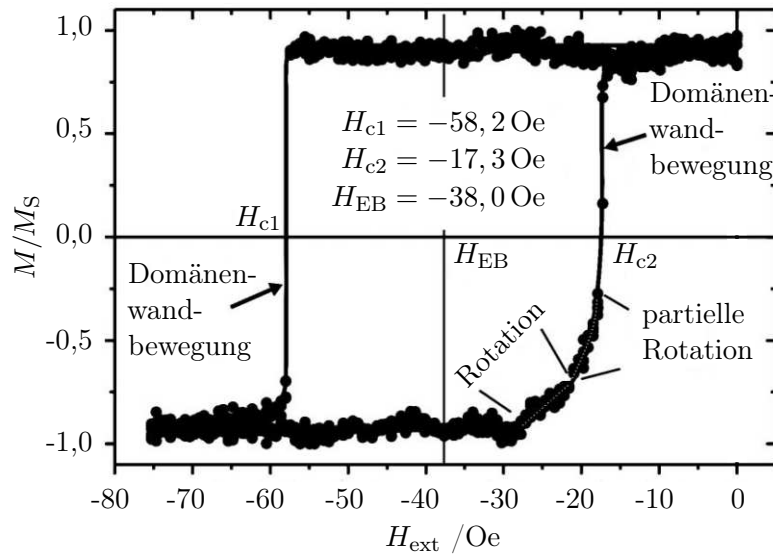


Abbildung 2.10: Beispiel für eine asymmetrische Hysteresekurve gemessen an einem CoFe/IrMn-EB-System von MCCORD *et al.* (Grafik bearbeitet).^[MSM03] Die unterschiedlichen Ummagnetisierungsprozesse innerhalb des vor- und rückläufigen Astes sind gekennzeichnet.

tischer Domänen führt. Aufgrund der unterschiedlichen, zeitlichen Dynamik der Prozesse kann eine qualitative Unterscheidung anhand der gemessenen Hysteresekurve erfolgen.

Ein Beispiel für eine asymmetrische Hysterese eines CoFe/IrMn-EB-Systems ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass in dem „Ast Richtung positiver Sättigung“ die Ummagnetisierung über Domänenwandbewegung und im anderen Ast über eine Mischung aus kohärenter Rotation und Domänenwandbewegung verläuft. Wird davon ausgegangen, dass die Domänenwandbewegung der für die Translation der SPP verantwortliche Prozess ist, so kann mit Hilfe der Hysterese erklärt werden, warum die Partikel beim Abstellen des Magnetfelds nicht wieder an ihre Ursprungsposition bewegt werden. Im Hinblick auf die magnetische Streifenstruktur muss jedoch zusätzlich berücksichtigt werden, dass zwei energetisch entartete Domänenwandtypen vorliegen (*head-to-head-* und *tail-to-tail-*Wände) und *a priori* nicht klar ist, welche der Domänenwände sich bewegt, da beide gleichberechtigt sind. Wird jedoch zusätzlich eine z -Komponente $H(z)$ zum externen Feld addiert, so kann die Entartung durch die Superposition von $H(z)$ mit den Streufeldern aufgehoben werden, da die Flussrichtung der Domänenwandtypen eine entgegengesetzte Orientierung aufweist, was zu einer Stabilisierung bei paralleler und einer Destabilisierung bei antiparalleler Orientierung führt. Auf Grundlage dessen kann durch eine geeignete Kombination von $H(x)$ und $H(z)$ die Transportrichtung der SPP vorgegeben werden. Der Mechanismus ist zusammenfassend in Abbildung 2.11 dargestellt. Der Ausgangszustand (a) lässt das magnetisch strukturierte EB-System mit zwei benachbarten Partikeln erkennen (rot und blau), die eine antiparallele Ausrichtung der magnetischen Momente zueinander aufweisen, entsprechend den Streufeldern der *head-to-head-* bzw. *tail-to-tail-*Wände. Wird ein äußeres Magnetfeld in positive x -Richtung (n. rechts) und parallel zur *tail-to-tail-*Wand (in die Blatt-Ebene) angelegt, so wird die *tail-to-tail-*Wand energetisch stabilisiert und bewegt sich während der Ummagnetisierung

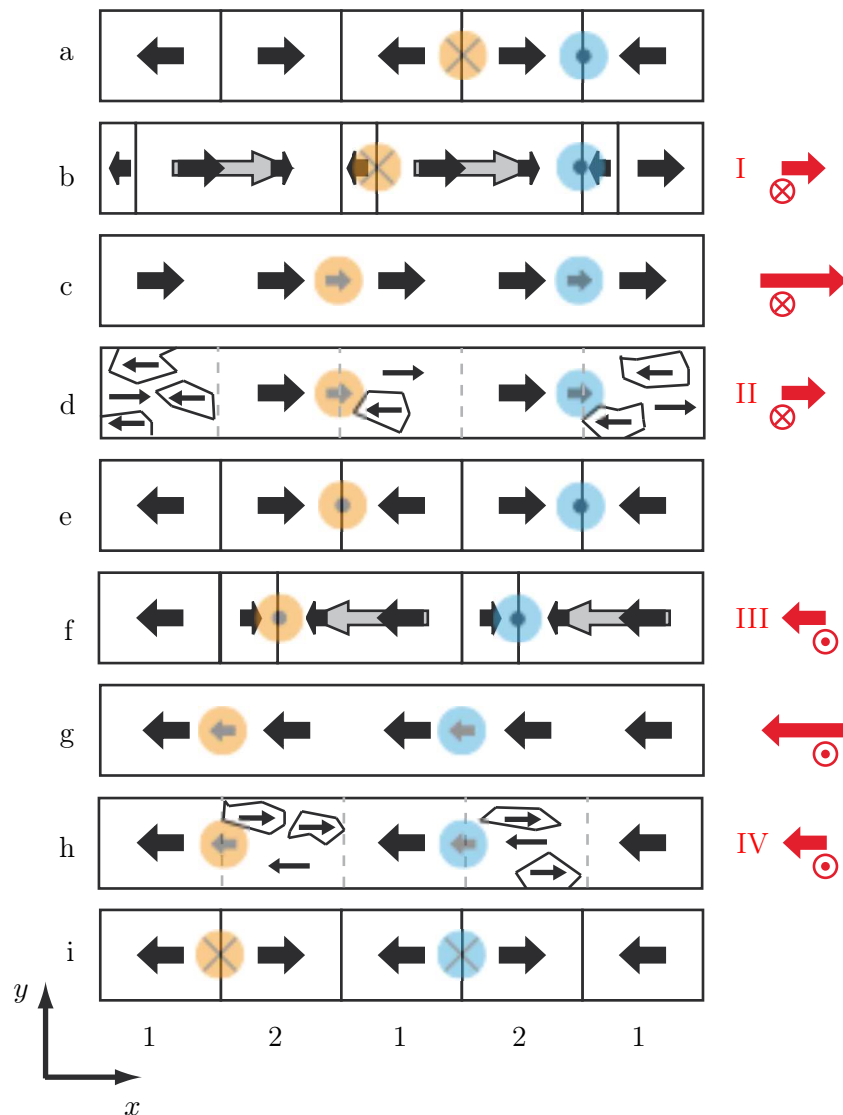


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung zum derzeitigen Konzept des *DOWMAT* von SPP. Die z -Achse verläuft senkrecht zur Blattebene. Der Anfangszustand (a) zeigt zwei benachbarte Partikel mit antiparalleler Ausrichtung der magnetischen Momente, entsprechend der darunter befindlichen *head-to-head*- respektive *tail-to-tail*-Wände. Werden nun in (I) ein positives x - und z -Feld angelegt, so wird die *tail-to-tail*-Wand energetisch stabilisiert, wodurch sich die Domäne während der Ummagnetisierung ausbreitet und die darauf befindlichen Partikel mit bewegt werden. Durch eine geeignete Kombination von $H(x)$ und $H(z)$ können die Partikel in nachfolgenden Pulssequenzen in definierten Schrittweiten von $1 \times$ Streifenbreite mit vorgegebener Richtung transportiert werden (aus EHRESMANN *et al.*).^[ELW11]

entlang der Domäne, wohingegen die *head-to-head*-Wand destabilisiert und folglich nicht bewegt wird. Der x -Abstand der Partikel wird von ursprünglich $1\times$ auf $2\times$ Streifenbreite vergrößert. In Sättigung (c) verschwinden die durch die magnetische Strukturierung hervorgerufenen Streufelder der Probe und die magnetischen Momente der SPP richten sich entlang des betragsgrößeren x -Feldes aus. Wird anschließend das Feld auf Null zurückgefahren (d), so bewegen sich die SPPs nicht, da die Ummagnetisierung in diesem Ast der Hysterese hauptsächlich über Nukleation und kohärente Rotation stattfindet und keine durchgehende Domänenwandbewegung vorliegt. In (e) ist zu erkennen, dass nach dem ersten Bewegungsschritt eine parallele Ausrichtung der magnetischen Momente der SPP in Remanenz vorliegt, d.h. alle Partikel auf identischen Domänenwänden positioniert sind und somit nun prinzipiell bei jedem Transportschritt die Gesamtheit der Partikel adressiert werden kann. In den anschließenden Schritten f)-i) werden $H(x)$ und $H(z)$ in entgegengesetzte Richtung durchgefahren, und die Partikel unter entsprechender Stabilisierung der *head-to-head*-Wände nach links bewegt. Der Abstand der Partikel bleibt für alle nachfolgenden Translationsschritte gleich.

Offen bleibt an dieser Stelle noch die Beurteilung, inwiefern die Partikelgeschwindigkeit mit der Geschwindigkeit der Domänenwandbewegung korreliert, d.h. bewegen sich Domänenwand und Partikel in Phase, oder wird ein starker Impuls durch die sehr schnelle Domänenwandbewegung und die starken Streufelder vermittelt, sodass sich die Partikel mit einer zeitlichen Verzögerung zu dieser bewegen. In der Literatur liegen z.B. für Systeme mit NiFe unterschiedliche Werte für die Geschwindigkeit der Domänenwandbewegung vor, welche über mehrere Größenordnungen voneinander abweichen und daher kein allgemeingültiger Wert existiert.^[Wei09] Darüber hinaus müssten die Messungen der Geschwindigkeit der Domänenwandbewegung *in situ* erfolgen, um zusätzliche Einflüsse durch das Lösemittel und die Partikel zu berücksichtigen. Für zukünftige Untersuchungen bedarf es daher einer apparativen Weiterentwicklung zeitaufgelöster Kerrmagnetometer, um die experimentellen Anforderungen zu erfüllen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass bislang für eine optimale Funktionalität des Partikeltransports ein inhomogenes Magnetfeld entlang der x -Richtung benötigt wird, da bei der Verwendung von homogenen x - und z -Feldern eine geringere Anzahl von Partikeln adressiert wird (experimenteller Befund). Der Einfluss des inhomogenen Magnetfeldes auf den Ummagnetisierungsprozess und den Impulsübertrag auf die Partikel ist Gegenstand aktueller Forschung und der Weiterentwicklung des Konzepts zur Fernsteuerung von SPPs.

2.5 Mikrofluidsysteme

In diesem Abschnitt wird eine Einführung in das Themengebiet der Mikrofluidik gegeben; unter besonderer Berücksichtigung des Mischprozesses zweier flüssiger, chemischer Agenzien als zentrale Komponente in diversen Anwendungen. Allgemein umfasst der Begriff der Mikrofluidik die Handhabung kleinster Flüssigkeitsmengen, unterhalb einer oberen Grenze von wenigen Mikrolitern. Damit einher gehen technisches Design, Fabrikation, Simulation des Flüssigkeitsverhaltens, sowie die Herstellung von Komponenten zum Transport, Mischen und Trennen der Flüssigkeiten. Die Mikrofluidik ist damit eine wesentliche wissenschaftliche Grundlage für Konzepte wie *Lab-on-a-chip* Anwendungen (LOC), *micro-electrical mechanical systems* (MEMS) und *micro*

total analysis systems (μ TAS).^[AC07] Diese Konzepte verfolgen im wesentlichen den Ansatz, die Strukturgröße konventioneller Labor- und Analyseverfahren soweit zu reduzieren, dass diese auf einen *chip* mit lateralen Dimensionen von nur wenigen Zentimetern aufgebracht werden können und dabei geringste Mengen an Substanz benötigen.^[AG07] Mit zunehmender Miniaturisierung treten neue physikalische Aspekte in den Vordergrund, welche bei ihren makroskopischen Vertretern geringere Bedeutung besitzen. Der Einfluss der Grenzfläche wird durch das steigende Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis bei kleineren Flüssigkeitsvolumina dominant, sodass Oberflächenspannungseffekte in miniaturisierten Systemen effektiv dazu genutzt werden können, Flüssigkeiten gezielt zu manipulieren. Für den Mischvorgang werden bei einer zunehmenden Miniaturisierung ebenfalls neue Konzepte benötigt, da sich auf der Mikrometerskala zum einen das Strömungsverhalten ändert und zum anderen eine Verschiebung in der Priorität der Massetransportprozesse stattfindet.^[OW04] Im Folgenden werden daher zunächst die für den Mischvorgang elementaren Prozesse behandelt, um im Anschluss daran das in dieser Arbeit verfolgte Konzept, in Abgrenzung zu bisherigen Ansätzen, vorzustellen. Darauf aufbauend wird eine Einführung in die Quantifizierung von Mischprozessen gegeben, welche die Grundlage für die in dieser Arbeit verwendeten Auswertungsverfahren darstellen.

Der Prozess des Mischens und dessen Quantifizierung stellt bis Heute einen wissenschaftlich anspruchsvollen Themenkomplex dar. Von einem kinematischen Standpunkt aus betrachtet, beschreibt der Mischvorgang eine effektive Streckung und Faltung von Materiallinien und Grenzflächen, sodass eine Homogenisierung im Sinne einer Gleichverteilung der Massekomponenten stattfindet. Mit Streckung und Faltung geht häufig ein chaotisches Verhalten einher, weshalb die Quantifizierung ein Problem darstellt.^[Ott89] Eine abstrakte Formulierung des Mischens erfolgt anhand eines mathematischen Modells auf Grundlage der elementaren Prinzipien der Mengenlehre, worauf anschließend durch die Einführung der physikalischen bzw. chemischen Kenngrößen des Systems eine Konkretisierung erfolgen kann.^[SOW06] Der Bezug wird durch die Messung μ der betrachteten Menge hergestellt, d.h. der Zuweisung einer Zahl, deren Bedeutung eine Wahrscheinlichkeit, Konzentration oder Volumen sein kann. Für die Dynamik wird eine räumlich invertierbare Transformation f benötigt, um die Komponenten einer Menge innerhalb des Raums bewegen zu können. Als einfaches Beispiel wird eine quadratische Fläche M als Mischkammer betrachtet, bestehend aus einer Menge von 10×10 Elementen, welche sinnbildlich für die Flüssigkeitselemente stehen. Innerhalb von M beschreibt die Menge A die Menge schwarz gefärbter Elemente und B eine Teilmenge von M , welche den Beobachtungsbereich darstellt (vgl. Abbildung 2.12). Die Messung μ ordnet den Mengen A , B und M die entsprechende Anzahl von Kästchen zu. In Abbildung 2.12 wäre z.B.

$$\mu(A) = 4 \qquad \mu(B) = 25 \qquad \mu(M) = 100. \qquad (2.5.1)$$

Während des Mischens werden die Komponenten von A nach Anwenden von n Transformativschritten f^n innerhalb von M verteilt. Die Anzahl von A innerhalb von B kann über die Messung der Schnittmenge

$$\mu[f^n(A) \cap B] \qquad (2.5.2)$$

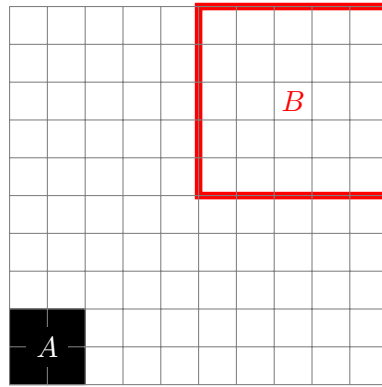


Abbildung 2.12: Schemazeichnung zur Illustration des Mischprinzips: Innerhalb von M befindet sich eine Menge schwarz gefärbter Kästchen A , welche sich zu Beginn alle in einer Ecke von M befinden. B beschreibt eine Teilmenge von M und stellt den gewählten Beobachtungsraum während der Durchmischung dar.

definiert werden. Der relative Anteil x_A von A in B ist somit gegeben durch:

$$x_A = \frac{\mu[f^n(A) \cap B]}{\mu(B)}. \quad (2.5.3)$$

Eine intuitive Betrachtung des Mischens kommt zu der Schlussfolgerung, dass mit zunehmender Anzahl der Transformationen, d.h. $n \rightarrow \infty$, ein Zustand erreicht wird, in welchem der relative Anteil von A in jeder beliebigen Menge B ($B \subset M$) dem relativen Anteil von A in M entspricht. Dieser Zustand wird dann als homogene Mischung bezeichnet, es gilt:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\mu[f^n(A) \cap B]}{\mu(B)} - \frac{\mu(A)}{\mu(M)} = 0. \quad (2.5.4)$$

Im obigen Beispiel ist der Zustand einer homogenen Durchmischung somit erreicht, wenn sich die vier schwarz gefärbten Kästchen jeweils auf eine Fläche von 5×5 Kästchen verteilt haben, was der Fläche von B entspricht, sodass der relative Anteil von A in B ($1/25$) gleich dem relativen Anteil von A in M ist ($4/100$).

Die räumliche Transformation im mathematischen Modell wird in der Realität durch die unterschiedlichen Formen des Massetransports verkörpert. Die grundlegenden Transportprozesse sind Diffusion, Konvektion, Migration und BROWNSche Bewegung, wobei letztere für den ungeordneten Massetransport steht. Mit Migration ist die Bewegung von geladenen Teilchen in einem angelegten elektrischen Feld gemeint. Diffusion bezeichnet den gerichteten Transport entlang eines Konzentrationsgradienten $\vec{\nabla}c$ und die Konvektion den Stofftransport unter Einwirkung mechanischer Kräfte, z.B. durch einen Rührer, beschreibt.^[Hol98] Während der Mischvorgang bei makroskopischen Anwendungen hauptsächlich über konvektiven Massetransport stattfindet, steigt der Einfluss der Diffusion mit zunehmender Miniaturisierung der Längenskala an. Die Dif-

fusionszeit t_D wird über die Penetrationslänge δ_x und den Diffusionskoeffizienten D wie folgt beschrieben:^[OW04]

$$t_D = \frac{\delta_x^2}{D}. \quad (2.5.5)$$

Die Penetrationslänge beschreibt die Strecke, die das diffundierende Teilchen in der Zeit t_D zurücklegt und wird bei der Beschreibung von mikrofluidalen Anwendungen mit den geometrischen Ausmaßen der Flüssigkeitskanäle gleichgesetzt, um so typische Zeiten für die diffusive Verteilung der Teilchen entlang des Kanalquerschnitts zu erhalten. Nach Gleichung (2.5.5) sinkt die Diffusionszeit quadratisch mit der Verringerung der lateralen Dimensionen und reicht bei einer Penetrationslänge von $\delta_x = 100 \mu\text{m}$ von einigen Sekunden bis hin zu mehreren Minuten, abhängig von der Größe des Diffusionskoeffizienten ($D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$).^[OW04] Der Diffusionskoeffizient ist eine temperaturabhängige Größe und kann für Flüssigkeiten über die STOKES-EINSTEIN-Gleichung, der Form:^[AP06]

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_L \cdot r_D}, \quad (2.5.6)$$

mit dem hydrodynamischen Radius des diffundierenden Teilchens r_D und der Viskosität des Lösemittels η_L , dargestellt werden. Im Bezug auf den Mischprozess wird deutlich, dass die Diffusion der entscheidende Massetransport für eine vollständige Homogenisierung und dem Erreichen einer idealen Durchmischung ist, da nur so letzte Konzentrationsunterschiede ausgeglichen werden können.^[Dan52] Mittels Konvektion wird demnach zunächst eine räumliche Verteilung der anfangs getrennten Substanzen realisiert, deren ideale Homogenisierung im Anschluss durch Diffusion erfolgt. Wird durch die Konvektion nur eine verbesserte Verteilung der Komponenten bewirkt, so ist von distributivem Mischen die Rede. Demgegenüber wird unter dem Ausdruck des dispersiven Mischens neben dem Verteilen auch das Zerteilen und Inschwebehalten von Teilchen unterschiedlicher Dichte zusammengefasst. In makroskopischen Mischern ist der Einfluss der Konvektion dominierend, da mit Hilfe von Rührvorrichtungen komplexe Strömungsmuster erzeugt werden können, wodurch die verbleibenden Konzentrationsunterschiede häufig sehr gering sind. Für eine Beurteilung des Strömungsverhaltens wird üblicherweise die für das System charakteristische REYNOLDS-Zahl \mathcal{R}_e angegeben, welche über das Verhältnis aus der kinetischen Energie des Strömungskörpers E_{kin} und dessen Reibungsenergie E_R wie folgt definiert ist:^[SA06]

$$\mathcal{R}_e = \frac{E_{\text{kin}}}{E_R} = \left(\frac{\varrho_L}{\eta_L} \right) \cdot d \cdot v, \quad (2.5.7)$$

mit der Viskosität η_L , Dichte ϱ_L und Strömungsgeschwindigkeit v des Fluids und der charakteristischen Länge d des Strömungskörpers (z.B. Rohrdurchmesser bei Rohrströmungen). Anhand der Größe der REYNOLDS-Zahl kann für ein System abgeschätzt werden, ob die Strömung laminar oder turbulent ist, d.h. über Schichtenströmung respektive chaotische Strömung und Ausbildung von Wirbeln verläuft. Unterhalb einer kritischen REYNOLDS-Zahl ist die Strömung laminar und für darüber liegende Werte turbulent. Da \mathcal{R}_e proportional zu d ist, wird *a priori* mit der Miniaturisierung ein geringer Wert für \mathcal{R}_e erhalten, wodurch die Strömung selbst für höhere Geschwindigkeiten häufig laminar bleibt. Um in Mikrofluidsystemen dennoch eine erhöhte Durchmischung zu

erzielen wird in der Regel versucht, die Grenzfläche zwischen den Lamellen zweier Flüssigkeiten A und B, entweder durch aktive Streckung und Stauchung oder mittels komplexer Kanalformen, zu vergrößern, sodass die Rate der Diffusion erhöht wird.

In der Literatur sind bisher schon mehrere Verfahren beschrieben, um die Kontaktfläche zwischen zwei Flüssigkeiten zu vergrößern. Sie lassen sich in aktive und passive Mischsysteme einteilen.^[HLS05] In aktiven Mischern wird externe Energie über elektrische oder magnetische Felder, Ultraschall, miniaturisierte Rührer oder aber auch durch den Einsatz von Mikrodüsen realisiert.^[HLS05,MLE93,RSG04] Darüber hinaus erscheint der Einsatz von SPP als aktive Mischkomponente sehr viel versprechend, insofern eine definierte und kontrollierbare Bewegung dieser ermöglicht wird, um im Bezug auf die Durchmischung große Reproduzierbarkeit zu erzielen. In Arbeiten anderer Gruppen konnte bereits gezeigt werden, dass durch magnetfeldgetriebene Bewegung von SPPs in Flüssigkeiten eine erhöhte Durchmischung, d.h. eine gesteigerte Mischgeschwindigkeit erzielt werden kann.^[Gij04,WZC07] TIERNO *et al.* haben in Arbeiten zum Transport von SPP auf Granatfilmen mit natürlichen Domänen demonstriert, dass die kontrollierte Bewegung der Partikel auch für den Einsatz als aktiver Mikrorührer genutzt werden kann.^[TJF07,TSJ09] Im Gegensatz dazu wird in passiven Mischern mit Hilfe von komplexen Kanalverläufen und chemisch modifizierten Oberflächen versucht, lamellares Chaos zu induzieren, um so den Grad der Durchmischung zu erhöhen.^[SaSA04] Einige der passiven Geometrien basieren auf der Nutzung des COANDA-Effekts, d.h. einer Beeinflussung des Geschwindigkeitsprofils aufgrund von adhäsiven Wechselwirkungen mit den Kanalwänden.^[HCA04]

Neben der Beeinflussung des Mischvorgangs durch gesteigerten Massetransport, ist eine thermodynamische Betrachtung der zu vermischenden Komponenten unerlässlich, da nur so abgeschätzt werden kann, ob die Ausbildung einer Mischphase energetisch präferiert wird, oder das System in einem phasenseparierten Zustand verbleibt, d.h. lediglich die räumliche Struktur der Dispersion manipuliert werden kann. Die Energetik der Durchmischung wird über die Änderung in der GIBBSschen freien Enthalpie ΔG_M in Abhängigkeit von der Temperatur wie folgt beschrieben:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M, \quad (2.5.8)$$

mit der Änderung der Mischungsenthalpie ΔH_M , welche mit den intermolekularen Wechselwirkungen der Moleküle korreliert und der Änderung der Mischungsentropie ΔS_M , welche eine Änderung der Mikrozustände des Systems beschreibt. Relevant hierfür sind der hydrophobe Effekt und konzentrationsabhängige Phasenzustände bei der Durchmischung von Makromolekülen (Polymere).^[Dör02] Für die Durchmischung folgt aus der Änderung der GIBBSschen freien Enthalpie: Ist ΔG_M negativ, so ist die Ausbildung einer Mischphase energetisch begünstigt.

2.6 Konzept des Mischers

Das in dieser Arbeit vorgestellte Konzept eines aktiven Mischers basiert auf dem unter Abschnitt 2.4 vorgestellten Mechanismus der Fernsteuerung superparamagnetischer Partikel über bewegte

Domänenwände. Eine schematische Darstellung der Funktionsweise ist in Abbildung 2.13 gezeigt. Bedingt durch die periodische Bewegung der Partikel, deren Translation in x -Richtung $x(t)$ über

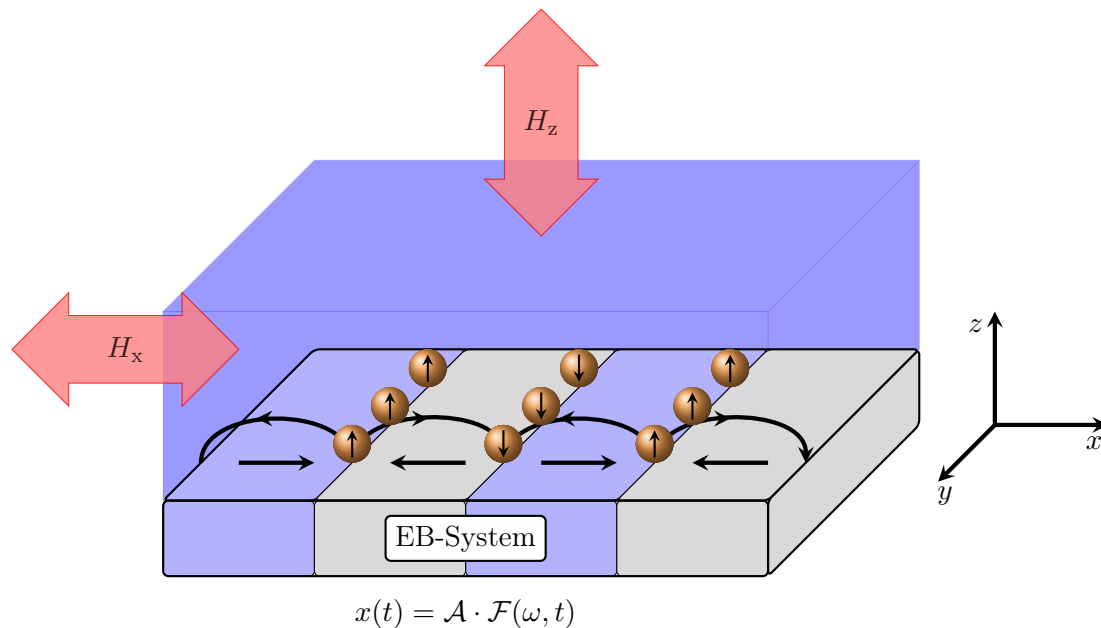


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit untersuchten Mischerkonzepts: Auf Basis der Fernsteuerung der SPPs wird durch die periodische Bewegung der Partikel, deren Auslenkung $x(t)$ über die Amplitude \mathcal{A} und eine Funktion $\mathcal{F}(\omega, t)$ mit Frequenz ω dargestellt werden kann (vgl. Abschnitt 4.2), Energie auf die Flüssigkeitslamellen übertragen, was zu einer erhöhten Kontaktfläche und einer gesteigerten Diffusionsrate führt. Die externen Magnetfelder H_x und H_z , welche für den Transport der Partikel benötigt werden, sind durch die roten Pfeile angedeutet (siehe Abschnitt 4.3). Das blaue Volumen oberhalb des EB-Systems symbolisiert die Flüssigkeitszelle.

eine Funktion $\mathcal{A} \cdot \mathcal{F}(\omega, t)$ beschrieben werden kann, mit der Amplitude \mathcal{A} , der Schrittfrequenz ω und der Zeit t , wird kinetische Energie auf die Flüssigkeitslamellen übertragen, wodurch diese aus ihrer Ruhelage ausgelenkt werden und die Grenzfläche (parallel zur yz -Ebene), im Falle zweier unterschiedlicher Flüssigkeiten, vergrößert wird und zu einer Steigerung der Diffusionsrate respektive der Mischeffizienz führt.

Eine Beschreibung des zu erwartenden Geschwindigkeitsprofils innerhalb der Flüssigkeitslamellen kann mit Hilfe von Modellen instationärer Schichtenströmungen an inkompressiblen Fluiden (wie hier Wasser) erfolgen.^[SA06] In diesem vereinfachten Schema wird von zwei unendlich ausgedehnten Platten im Abstand h (was der Kanalhöhe entspricht) ausgegangen. Eine der Platten vollzieht eine periodische Bewegung der Frequenz ω , sodass sich die Wandgeschwindigkeit v_W in komplexer Schreibweise durch:

$$v_W(t) = v_{\max} \cdot \exp[i\omega t], \quad (2.6.1)$$

mit der Maximalgeschwindigkeit v_{\max} , darstellen lässt, deren physikalische Bedeutung dem Realteil entspricht. Die Geschwindigkeit in x -Richtung ist abhängig von der Höhe z oberhalb der bewegten Platte, sodass $v_x = f(z, t)$ ist und alle weiteren Geschwindigkeitskomponenten vernachlässigt werden können, d.h. $v_y = v_z = 0$. Die Kontinuitätsgleichung vereinfacht sich damit zu:

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_L} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu_L \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}, \quad (2.6.2)$$

mit der Dichte ρ_L und der kinematischen Viskosität $\nu_L = \eta_L / \rho_L$ der Flüssigkeit. Des Weiteren kann die laterale Änderung des Drucks $\partial p / \partial x$ ebenfalls vernachlässigt werden, da die Strömung ausschließlich durch die Bewegung der Wand, d.h. ohne äußere Druckeinflüsse, aufrecht gehalten wird. Als Randbedingung gilt ferner, dass v_x an der bewegten Wand gleich v_W ist und an der gegenüberliegenden, unbewegten Wand Null wird:

$$v_x(0, t) = v_W \quad v_x(h, t) = 0. \quad (2.6.3)$$

Das Geschwindigkeitsprofil kann folglich über einen Produktansatz der Form:

$$v_x(z, t) = v_{\max} \cdot \exp[i\omega t] \cdot g(z), \quad (2.6.4)$$

dargestellt werden, wobei die Funktion $g(z)$ die Randbedingungen $g(0) = 1$ und $g(h) = 0$ genügen muss. Mit Gleichung (2.6.4) als Ansatz für das Geschwindigkeitsprofil wird durch Einsetzen in die Kontinuitäts-Differentialgleichung der folgende Ausdruck erhalten:

$$g'' - \frac{i\omega}{\nu_L} g = 0, \quad (2.6.5)$$

dessen Lösung für $g(z)$ mit dem Ansatz einer Exponentialfunktion der Form $g(z) = \exp[\lambda \cdot z]$ erfolgt. Durch Einsetzen in Gleichung (2.6.5) wird für λ

$$\lambda = \pm (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2 \cdot \nu_L}}. \quad (2.6.6)$$

erhalten. Darauf basierend können zwei Grenzfälle unterschieden werden: Für $\omega \cdot h^2 / \nu_L \ll 1$ bedingt die thermische Diffusion, dass sich zu jedem Zeitpunkt das Geschwindigkeitsprofil einstellen kann und der Zustand einer quasistationären Strömung vorliegt. Daraus folgt für $v_x(z, t)$:

$$v_x(z, t) = v_W(t) \cdot \left[1 - \frac{z}{h}\right], \quad (2.6.7)$$

d.h. dass die Geschwindigkeit mit zunehmendem Abstand z von der bewegten Platte linear abnimmt und für $z = h$ verschwindet. Der so erhaltene Verlauf korreliert direkt mit einem geringen Maß an Trägheit in dem untersuchten Fluidsystem. Dieser Grenzfall wird ebenfalls erhalten, wenn die Viskosität η_L als konstant angenommen wird und die Dichte $\rho_L \rightarrow 0$ strebt und so $\nu_L \rightarrow \infty$ verläuft.

Der zweite Fall wird für $\omega \cdot h^2/\nu_L \gg 1$ erhalten, d.h. bedingt durch die Trägheit des Systems kann sich das Geschwindigkeitsprofil nicht mehr instantan einstellen, wodurch v_x mit zunehmendem Abstand z von der bewegten Platte exponentiell abklingt. Zusätzlich wird die Geschwindigkeit mit einer periodischen Funktion moduliert, sodass:

$$v_x(z, t) = v_{\max} \cdot \exp[-\lambda \cdot z] \cdot \cos[\omega \cdot t - \lambda \cdot z]. \quad (2.6.8)$$

Aus Gleichung (2.6.8) geht hervor, dass v_x nicht mehr von der Kanalhöhe, sondern von den Parametern der bewegten Platte abhängig ist. Die erhaltenen Lösungen für v_x werden auch als Scherwellen der Wellenlänge λ bezeichnet. Im Bezug auf ein System wässriger Lösungen, wie es in dieser Arbeit verwendet wird, mit den typischen experimentellen Parametern (vgl. Kapitel 5) von: $h = 500 \mu\text{m}$, $\eta_L(20^\circ\text{C}) = 1,002 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, $\rho_L = 0,998 \text{ kg/m}^3$ und $\omega \geq 0,01 \text{ Hz}$ (entspricht der Minimalfrequenz in den durchgeführten Experimenten), kann zunächst eingeschätzt werden, welcher der zuvor diskutierten Grenzfälle bezüglich des Geschwindigkeitsprofils vorliegt.^[AP06] Eingesetzt resultiert für $\omega \cdot h^2/\nu_L \geq 5$ und für $\lambda \approx 80 \text{ m}^{-1}$, d.h. es sollte eine exponentielle Abnahme für $v_x(z, t)$ zu erwarten sein. Der aus den berechneten Werten erhaltene Verlauf für $v_x(z)$ ohne Festlegung der Amplitude (hier als eins angenommen mit beliebiger Größenordnung der Geschwindigkeit) ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass innerhalb des für die

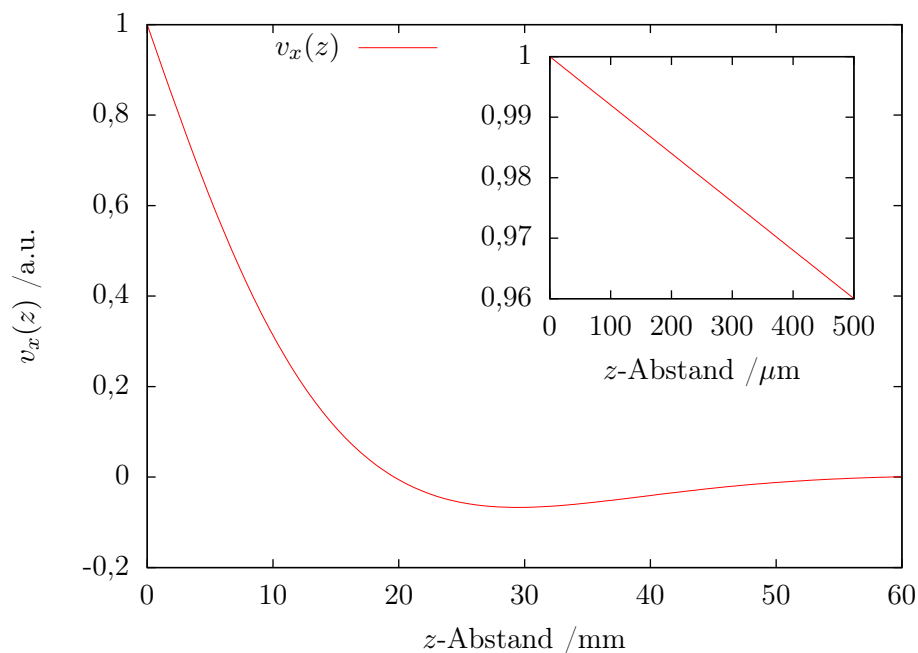


Abbildung 2.14: Graphischer Verlauf der Geschwindigkeit v_x in Abhängigkeit von der Höhe z oberhalb der bewegten Wand. Die zeitliche Dynamik wird in diesem Fall nicht berücksichtigt.

nachfolgend beschriebenen Experimente relevanten Bereichs von $z = 0$ bis $z = h = 500 \mu\text{m}$ nur eine geringfügige Abnahme der Geschwindigkeit stattfindet (siehe Vergrößerung in Abbildung 2.14). Für den tatsächlichen Sachverhalt kann allerdings von einer sehr viel größeren Dämpfung ausgegangen werden, da einerseits an Stelle einer bewegten Platte SPPs auf einer ruhenden Oberfläche

verwendet werden, d.h. kein bewegter Körper homogener Masse vorliegt, und andererseits der daraus resultierende Energieübertrag auf die Flüssigkeit einen zusätzlichen Verlustterm darstellt. Darüber hinaus müssen die adhäsiven Wechselwirkungen, welche im Sinne einer Haftreibung zwischen Flüssigkeit und Oberfläche wirken, berücksichtigt werden und mit großer Wahrscheinlichkeit von einer deutlich stärkeren exponentiellen Abnahme bereits innerhalb der betrachteten Flüssigkeitshöhe von $500\ \mu\text{m}$ ausgegangen werden kann. Darüber hinaus müsste für die Simulation der SPP Transportschritte eine Änderung in der Geschwindigkeitsfunktion vorgenommen werden, da diese besser durch eine Stufenfunktion approximiert wird. Dessen ungeachtet liefert diese einfache Modellbetrachtung einen Einblick in den qualitativ zu erwartenden Verlauf von $v_x(z)$.

Neben dem zu erwartenden Geschwindigkeitsprofil auf Grundlage des Transports der SPP, stellt der theoretische Verlauf der thermischen Diffusion in Abwesenheit einer induzierten Bewegung der Flüssigkeitslamellen, einen weiteren Aspekt dar. Um anschließend den Einfluss der SPP auf die Bewegung der Lamellen zu untersuchen, wird in dieser Arbeit stets von einem ruhenden System ausgegangen, anhand dessen der Verlauf der Diffusion im folgendem beschrieben werden soll. Die zeitliche Änderung eines räumlichen Konzentrationsprofils $c(x, t)$ (hier entlang der x -Achse) kann mit dem 2. FICK'schen Gesetz, auch als Diffusionsgleichung bezeichnet, über die räumliche Änderung der Teilchenstromdichte und den Diffusionskoeffizienten D der diffundierenden Moleküle wie folgt beschrieben werden:^[BF80]

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}. \quad (2.6.9)$$

Bei der Diffusionsgleichung handelt es sich um eine partielle Differentialgleichung, für deren Lösung, abhängig von der Wahl der Randbedingungen, analytische und/oder numerische Lösungsansätze in der Literatur existieren. In der Regel kann eine Lösung mit Hilfe der LAPLACE-Transformation als Zwischenschritt erfolgen, durch welche die partielle Differentialgleichung im spektralen Raum in eine gewöhnliche Differentialgleichung transformiert wird, d.h. die Anzahl der Variablen auf eins reduziert wird. Durch anschließende Rücktransformation wird die Lösung vervollständigt. Für den hier betrachteten Fall zweier zu Beginn ($t = 0$) ideal getrennter Flüssigkeiten A und B kann als Randbedingung eine Stufenfunktion (HEAVISIDE-Funktion) $\theta(x)$ für das Konzentrationsprofil verwendet werden. Es ist:

$$c(x, t = 0) = c_{A,0} \cdot \theta(x), \quad \theta(x) = \begin{cases} 0 & : x < 0 \\ 1 & : x \geq 0 \end{cases} \quad (2.6.10)$$

mit der Ausgangskonzentration $c_{A,0}$ von Flüssigkeit A, d.h. für $x \geq 0$ liegt nur Komponente A vor und für $x < 0$ Komponente B. Die Lösung der Diffusionsgleichung (Gleichung (2.6.9)) wird in Form der GAUSS'schen Fehlerfunktion erhalten, es ist:

$$c(x, t) = \frac{c_{0,A}}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right] \right). \quad (2.6.11)$$

Die Konzentrationen von A und B stehen in dieser Arbeit für die Konzentrationen der verwendeten *Tracer*-Farbstoffe Coomassie Brillant Blau G250 und Titangelb, welche in Form von Volumenbrüchen x_A , x_B als relative Größen verwendet werden. Die Diffusionskoeffizienten der Farbstoffe können mit Hilfe von Gleichung (2.5.6) abgeschätzt werden. Beide Farbstoffen weisen partiell planare Substrukturen auf, d.h. die reale geometrische Struktur weicht von der einer Kugel ab, was jedoch für eine erste Näherung vernachlässigt wird. Die molekularen Durchmesser, d_B (Coomassie Brillant Blau G-250) und d_G (Titangelb) konnten mit der Software CHEMBIO-DRAW zu $d_B = 19,7 \pm 0,2 \text{ \AA}$ und $d_G = 21,6 \pm 0,2 \text{ \AA}$ bestimmt werden. Da beide Moleküle einen ähnlichen Durchmesser aufweisen wird der hydrodynamische Radius in beiden Fällen mit $r_B = r_G = 1,5 \text{ nm}$ angenähert. Durch Einsetzen in Gleichung (2.5.6), folgt bei $T = 293 \text{ K}$ und der Viskosität von Wasser für die Diffusionskoeffizienten D_B , D_G :

$$D_B = D_G \approx 1,5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} = 1,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}. \quad (2.6.12)$$

Der erhaltene Wert für die Diffusionskoeffizienten liegt damit in einem Bereich zwischen den Erwartungswerten für Makromoleküle wie Hämoglobin ($10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) und kleinen Molekülen wie Ethanol ($10^{-5} \text{ cm}^2/2$).^[AP06,OW04] Folglich kann durch Einsetzen in Gleichung (2.6.11) die zeitliche Änderung des Konzentrationsprofils auf Basis der molekularen Diffusion simuliert werden. Die zu unterschiedlichen Zeitpunkten t erhaltenen Kurven sind in Abbildung 2.15 gezeigt. Es ist zu

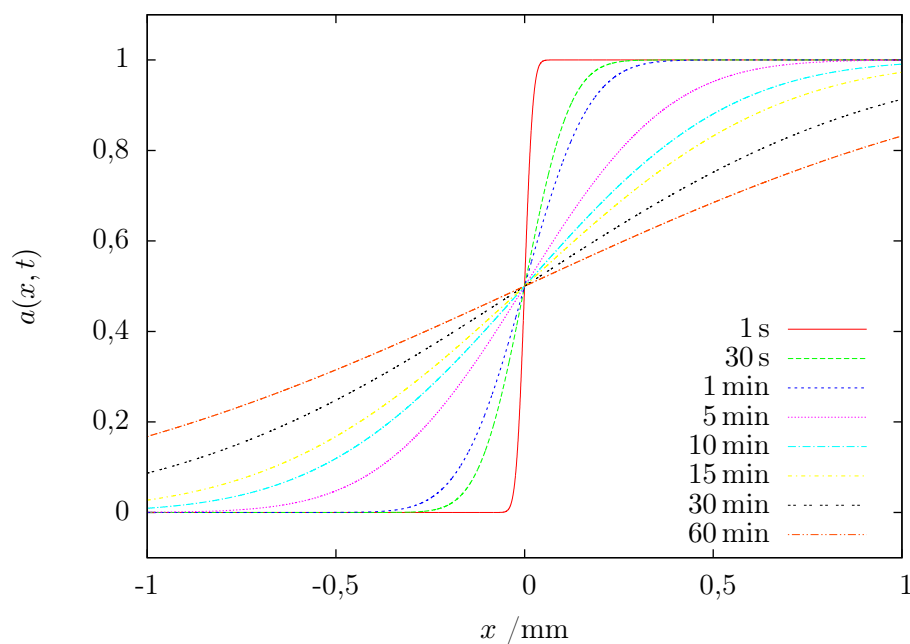


Abbildung 2.15: Simulation der zeitlichen Änderung des Volumenbruchs $a(x, t)$ auf Basis der molekularen Diffusion bei RT. Zu sehen ist das räumliche Profil $a(x)$ bei unterschiedlichen Zeiten t .

erkennen, dass innerhalb der Zeitspanne von einer Stunde, für einen gewählten x -Analysebereich von 2 mm, noch keine vollständige Homogenisierung im Sinne einer örtlichen Gleichverteilung der Konzentration erreicht wird. Findet durch den gerichteten Transport der SPP eine aktive

Vergrößerung der Grenzfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten statt, so sollte sich dies in einer gesteigerten Diffusionsrate widerspiegeln. Einerseits kann so aus einer Ruhemessung die Größe des realen Diffusionskoeffizienten mit dem theoretisch berechneten Wert verglichen werden und andererseits bei aktiver Durchmischung die Steigerung der Diffusion ermittelt werden.

2.7 Quantifizierung von Mischvorgängen

Das in dieser Arbeit verwendete Modell zur Quantifizierung des Mischvorgangs basiert auf DANCKWERTS Arbeit über die Definition und Messung von Mischungseigenschaften.^[Dan52] Die Auswertung gründet auf der Einführung zweier statistischer Größen, der Intensität I_S und Skala I_K der Segregation, mit deren Hilfe einerseits eine Aussage über den Grad der Durchmischung bzw. der Mischgeschwindigkeit und andererseits über den vorliegenden Maßstab der verbleibenden Segregation d.h. der Mischgüte, getroffen werden kann. Ausgehend von einem räumlichen

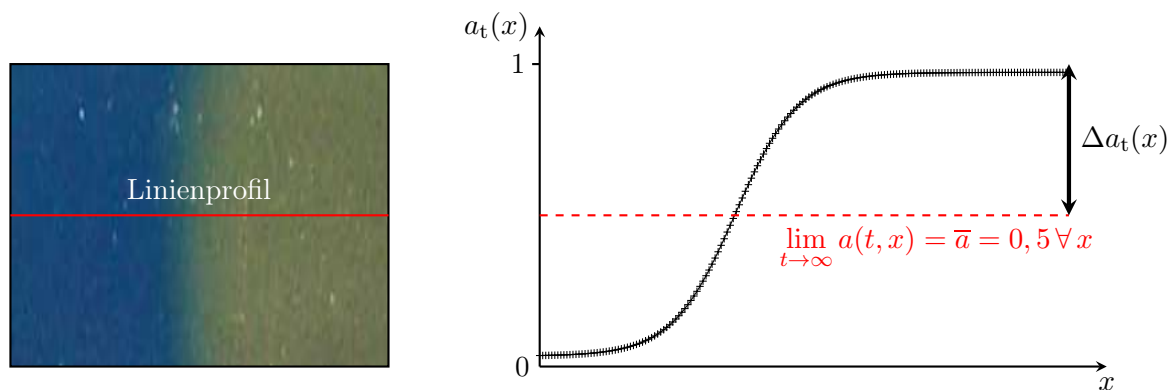


Abbildung 2.16: Links: Beispielaufnahme der eingefärbten Flüssigkeiten A und B zu Beginn eines Experiments. Das eingezeichnete Linienprofil ist rechts für den roten Farbkanal des Digitalbilds gezeigt (nach vorheriger Normierung und nicht linearem Fit der Daten). Die dargestellten Größen sind im Text erläutert.

Konzentrationsprofil, das exemplarisch in Abbildung 2.16 dargestellt ist, kann mittels der Varianz, als stochastisches Maß für die Abweichung der lokalen Konzentrationen $a_t(x)$ von einem Erwartungswert \bar{a} im Zustand homogener Durchmischung, eine Aussage über die Mischgüte zum Zeitpunkt t , durch Vergleich mit der für das System maximalen Varianz, getroffen werden. Üblicherweise ist die Verwendung von Volumenbrüchen als relative Größenangabe eine geeignete Vorgehensweise, was sich jedoch insbesondere in dynamischen Systemen häufig als schwierig erweist, da ein allgemein gültiger Maximalwert der Konzentration nicht existent ist.^[BW07] Um dieses Problem zu Umgehen, wird in der Regel als Maximalkonzentration der Wert zu Beginn der Vermischung bzw. der Wert am Eingang eines Reaktorzulaufs gewählt. Die Volumenbrüche $a(x, t)$, $b(x, t)$ zweier Flüssigkeiten A und B sind über die relativen Volumenanteile von $V_A(x, t)$, $V_B(x, t)$ im Bezug auf das Gesamtvolumen wie folgt festgelegt:

$$a(x, t) = \frac{V_A(x, t)}{V_A(x, t) + V_B(x, t)}, \quad b(x, t) = \frac{V_B(x, t)}{V_A(x, t) + V_B(x, t)}. \quad (2.7.1)$$

Für einen ideal getrennten Zustand, wie in Abbildung 2.15 zum Zeitpunkt $t = 1$ s dargestellt, werden für nachfolgende Berechnungen die folgenden Annahmen zum Zeitpunkt $t = 0$ getroffen:

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow \infty} a(x, t) &= 1 & \lim_{x \rightarrow \infty} b(x, t) &= 0 \\ \lim_{x \rightarrow -\infty} a(x, t) &= 0 & \lim_{x \rightarrow -\infty} b(x, t) &= 1 \end{aligned}$$

wobei $\pm\infty$ weit von der Grenzfläche entfernt bedeutet. In einer homogenen Durchmischung von A und B existiert für $t \rightarrow \infty$ ferner an jedem Ort x ein mittlerer Volumenbruch \bar{a} , \bar{b} , sodass im Falle identischer Volumina V_A , V_B gilt:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} a(x, t) = \bar{a} = 0,5 \forall x, \quad \lim_{t \rightarrow \infty} b(x, t) = \bar{b} = 0,5 \forall x. \quad (2.7.2)$$

Weiterhin gilt zu jedem Zeitpunkt t die Bedingung, dass die Summe von $a(x, t)$ und $b(x, t)$, sowie \bar{a} und \bar{b} , gleich eins ist, um der Erhaltung der Masse bzw. des Volumens zu genügen. Die Varianz von $a(x, t)$, $b(x, t)$ zum Zeitpunkt t kann entsprechend dem Mittelwert der Abweichungsquadrate wie folgt definiert werden:^[Kre88]

$$\sigma_a^2(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [a(x_i, t) - \bar{a}]^2, \quad \sigma_b^2(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [b(x_i, t) - \bar{b}]^2. \quad (2.7.3)$$

Darauf basierend lässt sich die Intensität der Segregation zum Zeitpunkt t nach DANCKWERTS durch:^[Dan52]

$$I_S(t) = \frac{\sigma_a^2(t)}{\bar{a} \cdot \bar{b}} \equiv \frac{\sigma_b^2(t)}{\bar{a} \cdot \bar{b}} \equiv 4\sigma_a^2(t) \equiv 4\sigma_b^2(t) \quad (2.7.4)$$

definieren. Anhand von Gleichung (2.7.4) können zwei Grenzfälle unterschieden werden: Bei maximaler Varianz $\sigma_a^2(t) = \sigma_b^2(t) = 0.25$ ist die Intensität der Segregation $I_S(t) = 1$, d.h. die beiden Flüssigkeiten sind ideal separiert. Im Falle einer homogenen Durchmischung ist $a(x, t) = \bar{a}$, sodass der Wert der Varianz und folglich $I_S(t) = 0$ wird. Auf Grundlage der Intensität der Segregation lässt sich mit der Intensität des Mischens I_M eine weitere Größe einführen, welche direkt mit der Mischgüte des Systems korreliert, es gilt:^[BW07]

$$I_M(t) = 1 - \sqrt{I_S(t)}, \quad (2.7.5)$$

wobei $I_M(t)$ entsprechend der Normierung von $I_S(t)$ ebenfalls Werte zwischen 0 (ideal segregiert) und 1 (homogene Durchmischung) annimmt. Grundsätzlich muss für eine erfolgreiche Bestimmung der Intensität der Segregation eine zeit- und orts aufgelöste Messungen der Konzentration einer Flüssigkeit erfolgen. Da in dieser Arbeit der Mischverlauf mit Hilfe der beiden *Tracer*-Farbstoffe optisch visualisiert wird, erfolgt die zeit- und orts aufgelöste Messung mit Hilfe einer Digitalkamera. Entsprechend der Farbkodierung der Kamera sind die Bildinformationen in einem dreidimensionalen *Array* gespeichert, wobei die ersten beiden Dimensionen den Ort wiedergeben und die dritte Dimension für die Farbinformation, d.h. für die Intensität des roten, grünen und blauen Farbwerts, steht. Die Farbkanalinformationen für ein typisches Linienprofil (vgl. Abbildung 2.16:links), nach zuvor erfolgter Normierung der Daten, ist in Abbildung 2.17 gezeigt. Es ist

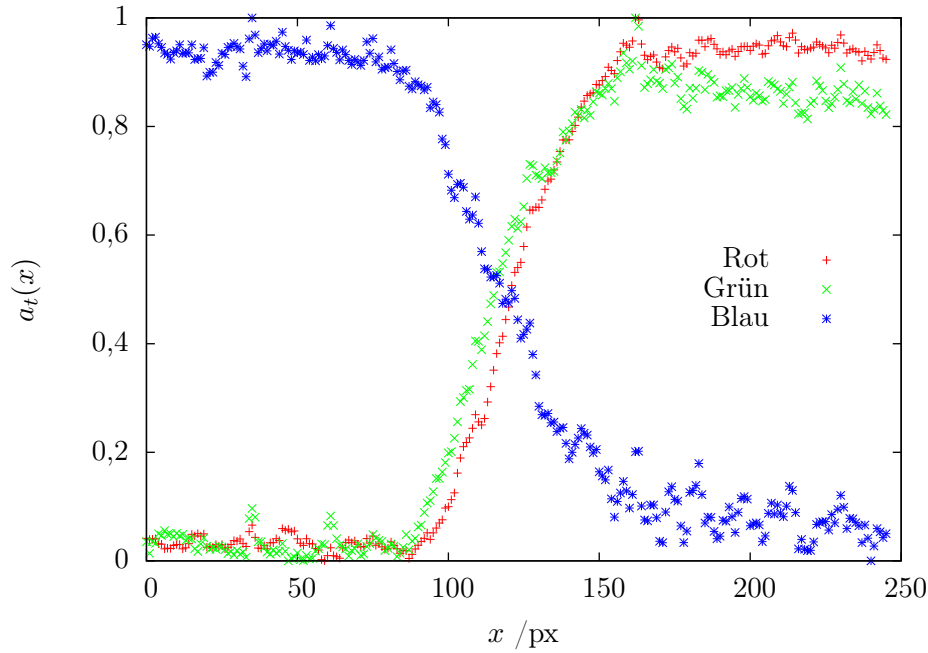


Abbildung 2.17: Verlauf der relativen Farbintensitäten der einzelnen Farbkanäle (rot, grün und blau), entsprechend der digitalen Bildinformationen eines aufgenommenen Fotos nach zunächst erfolgter Normierung der Daten.

deutlich zu erkennen, dass der Verlauf des roten Farbkanals die Bedingungen für einen ideal segregierten Ausgangszustand, d.h. einer steilen Flanke im Übergangsbereich, sowie $a_t(x \rightarrow -\infty) = 0$ und $a_t(x \rightarrow \infty) = 1$, am besten erfüllt. Aufgrund dessen werden in den späteren Auswertungen hauptsächlich die Bildinformationen des roten Farbkanals verwendet. Des Weiteren wird die relative Farbintensität in Korrelation zu den zuvor verwendeten Volumenbrüchen gesetzt, sodass diese beiden Ausdrücke in ihrer Verwendung als äquivalent angesehen werden können.

2.7.1 Zeitlicher Verlauf der Intensität der Segregation

Eine Beschreibung des zeitlich zu erwartenden Verlaufs der Intensität der Segregation kann auf Grundlage unterschiedlicher Reaktormodelle erfolgen.^[Ing07] Da die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente von einem statischen Ansatz ausgehen, d.h. die Fluidbewegung ausschließlich durch die sequenzielle Fernsteuerung der SPP beeinflusst wird (*batch reactor*), können zusätzliche Terme, die den Fluss in- und aus der Mischzelle beschreiben, vernachlässigt werden. In erster Näherung kann der zeitliche Verlauf daher, in Analogie zur chemischen Kinetik, über eine Reaktion erster Ordnung beschrieben werden. D.h. die Reaktionsgeschwindigkeit, welche in diesem Fall die Geschwindigkeit der Durchmischung darstellt, ist ausschließlich von der Konzentration des Stoffes selbst abhängig. Übertragen auf das Modell der Intensität der Segregation folgt, dass die zeitliche Änderung der Varianz von Flüssigkeit A (B) über einen Geschwindigkeitskoeffizienten $k_a = 1/\tau_a$ bzw. $k_b = 1/\tau_b$ wie folgt beschrieben werden kann:^[Ing07]

$$\frac{d[\sigma_a^2(t)]}{dt} = -k\sigma_a^2(t), \quad \frac{d[\sigma_b^2(t)]}{dt} = -k\sigma_b^2(t). \quad (2.7.6)$$

Durch Umformung und anschließende Integration werden die beiden folgenden Ausdrücke erhalten:

$$\frac{\sigma_a^2(t)}{\sigma_{a,\max}^2(t)} = I_S(t) = \exp[-k_a \cdot t], \quad \frac{\sigma_b^2(t)}{\sigma_{b,\max}^2(t)} = I_S(t) = \exp[-k_b \cdot t], \quad (2.7.7)$$

mit den Maximalwerten der Varianz $\sigma_{a,\max}^2(t)$, $\sigma_{b,\max}^2(t)$. Aus Gleichung (2.7.7) geht hervor, dass die Intensität der Segregation in diesem Modell exponentiell mit der Zeit abnimmt. Anhand des exponentiellen Zerfalls kann mit der Halbwertszeit eine weitere Größe dazu verwendet werden, um Mischgeschwindigkeiten zu vergleichen, da typischerweise ein asymptotisches Verhalten der Varianz im Hinblick auf eine vollständige Homogenisierung der Mischung beobachtet wird.^[BW07] Die Zeit $t_{1/n}$, nach der die Intensität der Segregation auf das $1/n$ -fache abgefallen ist, kann entsprechend dem Logarithmusgesetz wie folgt ermittelt werden:

$$t_{1/n} = \ln(n) \cdot \tau_a, \quad t_{1/n} = \ln(n) \cdot \tau_b, \quad (2.7.8)$$

mit $n \in \mathbb{N}$. Eine modifizierte Darstellung von Gleichung (2.7.8) ist in Abschnitt 5.4 zu finden.

2.7.2 Skala der Segregation

Wie bereits erwähnt wurde, dient die Intensität der Segregation der zeitlichen Quantifizierung der Mischeffizienz (Mischgeschwindigkeit), sie ist jedoch nicht sensitiv gegenüber der lokalen Längenskala, auf welcher die Trennung zwischen den Mischkomponenten vorliegt (z.B. im Fall von distributiven Mischen), da die Varianz ausschließlich die globale Differenz zum Mittelwert erfasst. Es besteht somit keine Aussage über die Größe der Grenzfläche und das damit korrelierende Diffusionspotential. Aufgrund dessen wird die Skala der Segregation als Ergänzungsgröße dazu verwendet, um die lokale, räumliche Struktur des Konzentrationsprofils zu beschreiben. Sie erfasst folglich die lokale Größenordnung von Bereichen mit gleicher Konzentration. Allgemein wird die Skala der Segregation über die Autokorrelation des Konzentrationsfeldes definiert. Nach DANCKWERTS existieren mehrere Formalismen für eine Ermittlung der Skala der Segregation, wobei im folgendem aufgrund des besseren experimentellen Zugangs, näher auf die Bestimmung über den Flächeninhalt $J_{y,t}$ von $a_t(x)$ eingegangen wird. Der Flächeninhalt wird für ein gegebenes Linienprofil, d.h. bei konstantem y , durch Integration von $a_t(x)$ über x erhalten, es ist:

$$J(y, t) = \int_{x=0}^X a_t(x) dx, \quad (2.7.9)$$

mit der Länge X des Linienprofils. Wird $J(y, t)$ für eine große Anzahl von Linienprofilen ermittelt, so kann die entsprechende Varianz $\sigma_J^2(t)$ um den Erwartungswert $\mu = \bar{a} \cdot X$ wie folgt dargestellt werden:

$$\sigma_J^2(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [J(y_i, t) - \bar{a} \cdot X]^2. \quad (2.7.10)$$

Die Skala der Segregation $I_K(t)$ lässt sich dann über die Varianz des Flächeninhalts und des Konzentrationsprofils definieren, es ist:

$$I_K(t) = \frac{\sigma_j^2(t)}{2 \cdot X \cdot \sigma_a^2(t)}. \quad (2.7.11)$$

Im Hinblick auf die Auswertung der Daten ist die Skala der Segregation jedoch insbesondere für komplexere, dreidimensionale Systeme, eine schwer zugängliche Größe, da die numerische Auswertung der Autokorrelation mit hohem Rechenaufwand verbunden ist.^[Ste06] Eine weitere

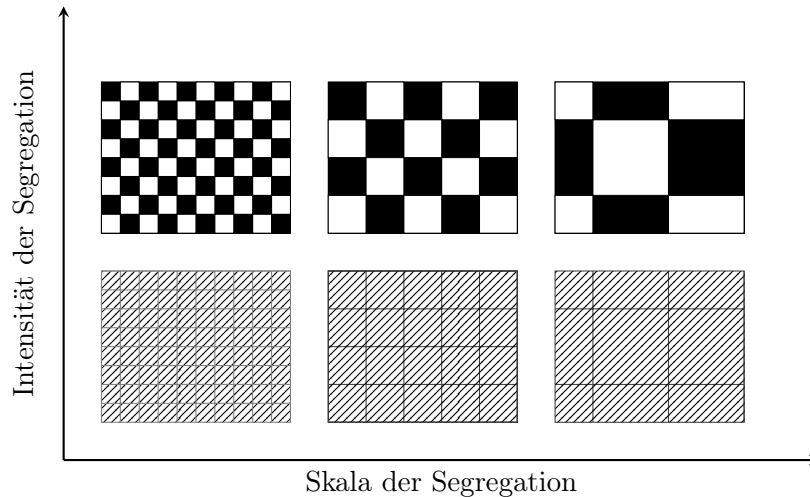


Abbildung 2.18: Zusammenfassende Darstellung der Intensität und Skala der Segregation und deren wechselseitige Bedeutung im Bezug auf den Mischprozess. Die Grafiken stellen einen Blick aus der Vogelperspektive dar, wobei die Schwarz-Weiß-Werte mit den relativen Anteilen der Mischkomponenten korrelieren (Abbildung nach GREBE).^[Gre04]

Möglichkeit besteht in der Ermittlung der mittleren Lamellenschichtdicke, welche wiederum mit der Grenzfläche innerhalb des betrachteten Volumens korreliert, sodass mit dem Diffusionspotential $\Phi(t)$ eine Größe zur Beschreibung der aktiven Grenzfläche vorliegt.^[BW07] Des Weiteren kann aus dem reziproken Wert eine Aussage über die lokale Skala der Segregation getroffen werden. Diese Methode ist jedoch nur dann geeignet, wenn lamellare Strukturen über die Messung direkt zugänglich sind. Da in dieser Arbeit die lamellare Bewegung parallel zur xy -Ebene verläuft ist eine darauf basierende Auswertung nicht geeignet. Ein umfassendes Bild der Durchmischung wird in einer zusammenfassenden Darstellung der Intensität und Skala der Segregation erhalten. Eine schematische Übersicht ist in Abbildung 2.18 gezeigt. Deutlich zu erkennen ist die Relevanz der Skala der Segregation bei der Beurteilung von Mischsystemen mit identischen Werten für die Intensität der Segregation, da zum Teil deutliche Unterschiede im Bezug auf die Größenordnung der räumlichen Konzentrationsunterschiede vorliegen können. Da über die zeitliche Änderung der Intensität der Segregation nur eine Aussage über die Mischgeschwindigkeit getroffen werden kann, muss die Skala der Segregation zur Beurteilung der Mischgüte mit angegeben werden.

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden zur Charakterisierung der Probeneigenschaften vorgestellt. Ausgehend von einer Beschreibung des Vibrationsmagnetometers zur Messung der Probenmagnetisierungskurven wird daran anschließend das verwendete Rasterkraftmikroskop mit den entsprechenden Betriebsmodi zur Charakterisierung sowohl von Topographie als auch der magnetischen Streufeldlandschaft senkrecht zur Probenoberfläche dargestellt.

3.1 Vibrationsmagnetometer

Die Vibrationsmagnetometrie ist eine integrale Messmethode zur Bestimmung der Magnetisierung, deren Entwicklung auf Arbeiten von FONER zurückgeht.^[Fon59] Das Messprinzip basiert auf der magnetfeldabhängigen Messung einer zum magnetischen Moment der Probe proportionalen Induktionsspannung. Der Messaufbau ist Abbildung 3.1 skizziert. Es ist zu erkennen, dass der verwendete Probenhalter senkrecht auf der Oberfläche eines Lautsprechers verankert ist. Der Probenhalter selbst ist ein Glasrohr, über das ein Unterdruck an die Auflagefläche der Probe angelegt werden kann, um diese für die Messung zu befestigen. Die Probe befindet sich sowohl in der Mitte zwischen den Polschuhen des Elektromagneten, welcher der Erzeugung des Magnetfeldes beim Durchfahren der Magnetisierungskurve dient, als auch mittig zwischen den Aufnahmespulen. Wird der Lautsprecher mit einer gegebenen Frequenz ω und einer Amplitude A in Schwingung versetzt, so oszilliert die Probe in x -Richtung innerhalb des Bereichs der Aufnahmespulen. Das externe Magnetfeld erzeugt einen Gleichspannungsanteil in den Aufnahmespulen, da der magnetische Fluss während der Aufnahme eines Messpunktes konstant ist. Die Probe selbst weist in einem externen Magnetfeld ein magnetisches Moment auf, d.h. ist Ursache magnetischer Streufelder. Bedingt durch die periodische Bewegung entlang der x -Achse ändert sich der magnetische Fluss pro Fläche in den Aufnahmespulen, sodass ein oszillierendes Spannungssignal gemessen wird. Die induzierte Spannung U_M ist proportional zum magnetischen Moment $m(H)$ der Probe, der erzwungenen Schwingung $A \cdot \cos(\omega \cdot t)$ und einer charakteristischen Gerätefunktion \mathcal{G} , wel-

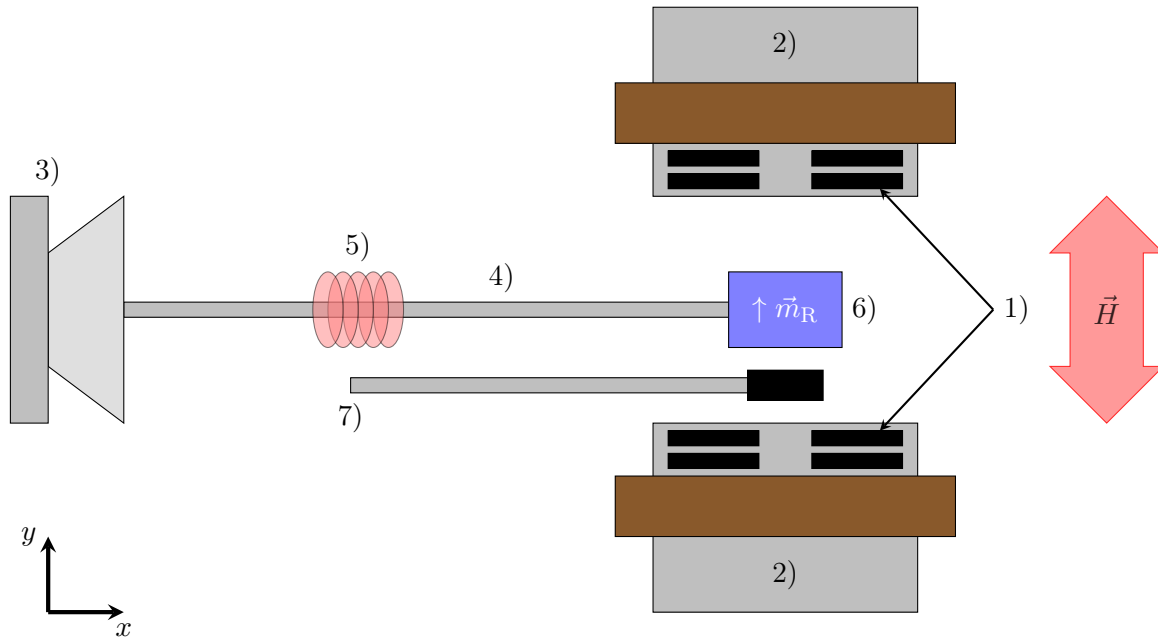


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des verwendeten Vibrationsmagnetometers zur Bestimmung der Magnetisierungskurven der untersuchten Proben. Die einzelnen Komponenten sind: 1) Aufnahmespulen, 2) Polschuhe des Elektromagneten zum Feldaufbau, 3) Lautsprecher, 4) Probenhalter mit Unterdruck zur Probenbefestigung, 5) Referenzspule, 6) Probe und 7) Hall-Sonde (nach WEIS).^[Wei09]

che die Form der Aufnahmespulen und die relative Position der Probe zu diesen beschreibt; es ist:^[ZF82]

$$U_M = \mathcal{G} \cdot m(H) \cdot A \cdot \cos(\omega \cdot t). \quad (3.1.1)$$

Da magnetische Dünnschichtsysteme nur ein geringes Volumen magnetischen Materials besitzen, sind die resultierenden Induktionsspannungen gering. Um diese messen zu können ist im Inneren des Probenhalters ein magnetischer Kern angebracht, der mit der Lautsprecherfrequenz zwischen zwei Spulen oszilliert und eine Induktionsspannung U_R als Referenzsignal erhalten wird. Die beiden Signale U_M und U_R sind mit den Eingängen eines *Lock-In* Verstärkers verbunden. Der *Lock-In* Verstärker sorgt für die Verstärkung eines elektrischen Wechselsignals über die mathematische Operation der Kreuzkorrelation. Die Kreuzkorrelation stellt formal eine Faltung zwischen dem Mess- und Referenzsignal bei einer festen Phasenverschiebung $\Delta\phi$ dar. Das Messsignal ist im Bezug auf das Referenzsignal lediglich in seiner Amplitude moduliert, besitzt jedoch die gleiche Frequenz. Durch Anpassung der Phaseneinstellung am *Lock-In* Verstärker muss vor der Messung das Signal maximiert werden. Die erhaltenen Messkurven liefern zunächst keine absoluten Werte für das magnetische Moment der Probe, sondern lediglich einen feldabhängigen Verlauf der Induktionsspannung. Durch die Vermessung von Kalibrierstandards mit bekannter Magnetisierung kann jedoch eine Kalibrierung des Geräts vorgenommen werden. Anschließend können die gemessenen Induktionsspannungen in die entsprechenden Magnetisierungswerte umgerechnet werden.

3.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie ist ein erweitertes Verfahren zur Rastertunnelmikroskopie, deren Methodik auf den attraktiven und repulsiven Kräften zwischen einer Messsonde und der Probenoberfläche basiert. Die wesentlichen Vorteile von Rasterkraftmikroskopen im Vergleich zu den zuvor entwickelten Rastertunnelmikroskopen bestehen darin, dass zum einen keine Einschränkung auf leitfähige Proben gegeben ist, d.h. dass insbesondere eine aufwendige Präparation der Proben entfällt, und zum anderen die Messung unter Atmosphärendruck erfolgen kann, das zu einem hohen Maß an Flexibilität bezüglich der Probenvermessung führt. Zudem ist es durch geeignete Wahl der Messsonde möglich, nicht nur topographische, sondern auch magnetische, elastische, kapazitive und weitere Probeneigenschaften zu vermessen. Die Messung selbst ist immer eine Faltung zwischen der Spitzegeometrie \mathcal{S} der Sonde und der topographischen Struktur der Probe \mathcal{P} und stellt den auflösungslimitierenden Faktor dar, es ist:

$$\text{Mess-Signal} = \mathcal{S}_{x,y,z} \otimes \mathcal{P}_{x,y,z}. \quad (3.2.1)$$

Das in dieser Arbeit verwendete Gerät ist ein Rasterkraftmikroskop (*Atomic Force Microscope* AFM) der Firma SURFACE IMAGING SYSTEMS GMBH (SIS) mit einem *ULTRA*Objective Messsystem. Bei diesem Verfahren ist der Messkopf des Rasterkraftmikroskops in die Form eines Mikroskopobjektivs eingepasst, das über einen Adapter in ein optisches Mikroskop der Firma ZEISS (Typ: *Axiotech*) integriert wurde. Diese Integration bietet den Vorteil, dass mit dem Mikroskop zunächst eine Orientierung auf der Probenoberfläche erfolgen und, nach entsprechend vorheriger Kalibrierung, direkt im Anschluss durch Wechsel auf das *ULTRA*Objective der interessante Bereich rasterkraftmikroskopisch vermessen werden kann. Die Messsonde selbst besteht aus einem dünnen *Chip* (auch als *Cantilever-Chip* bezeichnet), an dessen Ende ein *Cantilever* (auch Biegebalken oder Blattfeder) mit lateralen Dimensionen im Mikrometerbereich angebracht ist. Die für eine gute Auflösung möglichst dünne Messspitze befindet sich am Ende des *Cantilevers*. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Auf der Rückseite des *Cantilevers* befindet sich im Abstand von ca. 50 μm ein optisches Glasfaserkabel, das Teil einer interferometrischen Optik zur Bestimmung der *Cantilever*-Auslenkung ist. Über einen der Glasfaserkanäle wird schmalbandiges Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 790 \text{ nm}$ eingekoppelt, das an zwei unterschiedlichen Ebenen reflektiert wird:^[Sur06] Der Referenzstrahl entsteht durch direkte Reflexion am Ende der Glasfaser. Der Detektionsstrahl wird an der reflektiven Rückseite des *Cantilevers* reflektiert. Da die optische Weglänge innerhalb der Kohärenzlänge des Laserlichts liegt, interferieren die beiden reflektierten Strahlen und das entstehende Signal wird über den zweiten Kanal der Glasfaser auf eine Photodiode geleitet und dort detektiert. Die Glasfaser gekoppelte Detektion bietet den entscheidenden Vorteil, dass eine Kompaktierung der Messsonde in ein Mikroskopobjektiv möglich ist, da konventionelle Laserdeflektionstechniken wesentlich mehr Platz benötigen. Der *Scan*-Vorgang der Messung wird über Piezoaktuatoren realisiert, welche sich im Probentisch (*xy*-Rasterung) bzw. oberhalb des *Cantilevers* (*z*-Position) befinden.

Wie bereits erwähnt wurde, basiert die Rasterkraftmikroskopie auf den attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe. Bei einer Annäherung der Spitze an

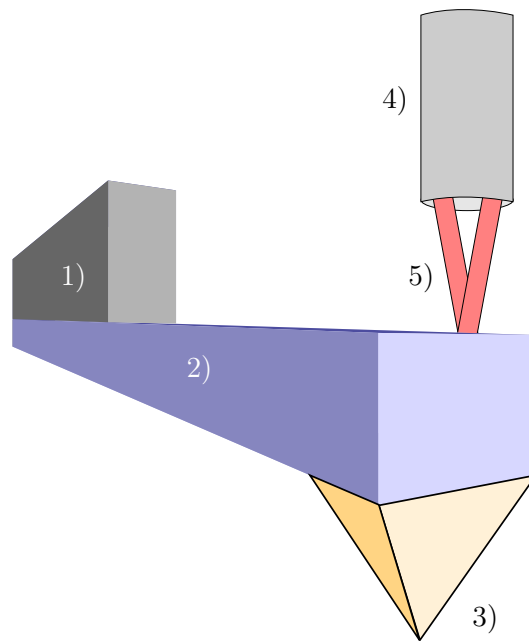


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Messsonde des verwendeten Rasterkraftmikroskops: 1) *Cantilever*-Piezo, 2) *Cantilever*, 3) Spitze, 4) Glasfaser (Interferometer) und 5) Laserlicht.

die Probenoberfläche findet zunächst eine attraktive Wechselwirkung aufgrund der VAN-DER-WAALS-Kräfte statt. Bedingt durch die attraktive Kraft wird der *Cantilever* aus seiner Ruhelage ausgelenkt, wobei die Auslenkung mit der Federkonstante k gemäß dem HOOK'schen Gesetz korreliert. Bei einer Annäherung der Spitze über die atomare Gleichgewichtslage hinaus, d.h. die Spitze befindet sich im Kontakt mit der Probenoberfläche, erfolgt eine repulsive Wechselwirkung aufgrund des PAULI-Prinzips. Eine abstandsabhängige Darstellung der Energie kann anhand des LENNARD-JONES-Potentials erfolgen. Da der Abstand zwischen Spitze und Probe klein im Vergleich zur lateralen Ausdehnung der Spitze ist, muss in der Regel ein Ensemble von Atomen betrachtet werden, die zur VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung beitragen, sodass effektiv eine weitreichendere Kraft erhalten wird. Eine typische Kraft-Abstands-Kurve ist in Abbildung 3.3 gezeigt, in der zwei Betriebsmodi unterschieden werden können: Im *Contact Mode* (CM) befindet sich die Spitze im direkten, mechanischen Kontakt mit der Probe. Die Höhe des *Cantilevers* wird so reguliert, sodass die Auflagekraft während der Messung gleich bleibt (*Constant-Force* Modus). Der z -Piezo regelt die Höhe des *Cantilevers* so nach, dass die Auflagekraft immer dem Sollwert entspricht. Im *Non Contact Mode* (NC) befindet sich die Spitze in einem Abstand zur Probe, bei dem die attraktiven Kräfte zu gering sind, um eine Auslenkung des *Cantilevers* detektieren zu können. Aufgrund dessen wird der *Cantilever* während der Messung über einen zusätzlichen Piezokristall in Schwingung versetzt. Durch die Überlagerung des harmonischen Potentials des *Cantilevers* mit dem attraktiven VAN-DER-WAALS-Potential der Probe geht eine Änderung der Resonanzfrequenz hin zu kleineren Frequenzen einher. Wird vor der Messung die Frequenz knapp über der Resonanz des *Cantilevers* festgelegt, so können selbst schwache Wechselwirkungen in

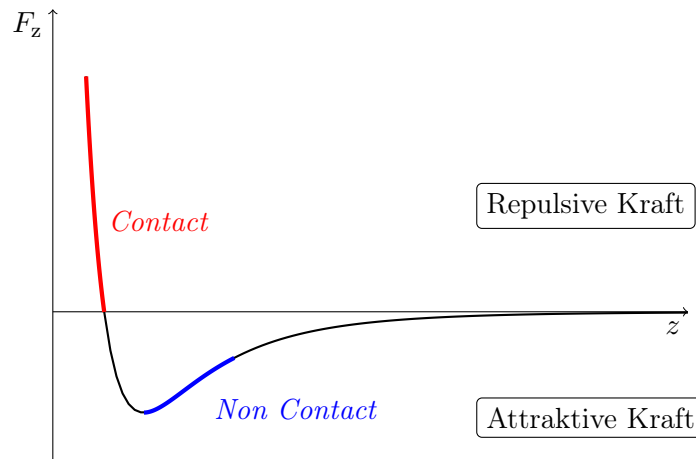


Abbildung 3.3: Qualitative Kraft-Abstands-Kurve, welche aus der Ableitung des LENNARD-JONES-Potentials erhalten wird. Die für die Betriebsmodi relevanten Bereiche sind entsprechend gekennzeichnet.

Form einer Amplitudenänderung detektiert werden.

Für die Vermessung der Topographie und Streufelder der in dieser Arbeit verwendeten Proben findet die Messung im so genannten *Field Contrast Modus* (FC Modus) statt.^[Kru02] Die Spitze ist mit einem ferromagnetischen Material beschichtet und wird vor der Messung mit einem Stabmagnet aufmagnetisiert. Der FC Modus ist eine Form des NC Modus, bei dem jede Messzeile zunächst in einem Abstand innerhalb der Reichweite des VAN-DER-WAALS Potentials für die Bestimmung der Topographie vermessen wird. Anschließend wird der Abstand zwischen Spitze und Probe auf einen Wert von ≥ 100 nm vergrößert, sodass der Einfluss der VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung nicht mehr relevant ist. Das zuvor bestimmte Topographiesignal wird verwendet, um den Abstand zwischen Spitze und Probe konstant zu halten. Da die magnetischen Streufelder der Probe eine sehr viel größere Reichweite als die VAN-DER-WAALS-Kräfte besitzen (vgl. Abschnitt 2.3), können diese für den Messabstand zwischen Sonde und Probe von ≥ 100 nm vernachlässigt werden. Die Vermessung der magnetischen Eigenschaften der Probe wird in diesem Zusammenhang auch als Magnetkraftmikroskopie (MFM) bezeichnet. Die erhaltenen MFM-Signale stellen jedoch keine absoluten Werte der magnetischen Streufelder über der Probenoberfläche dar und können daher nur qualitativ interpretiert werden. Die Messsignale können jedoch Informationen über die Domänenwandtypen einer Probe enthalten.

Dieses Kapitel behandelt den apparativen Teil dieser Arbeit. Zunächst wird der Herstellungsprozess der magnetisch strukturierten Proben dargelegt und anschließend der experimentelle Aufbau zur Fernsteuerung der SPP und Quantifizierung des Mischprozesses, sowie die zur Steuerung verwendete Software MAGNEX vorgestellt. Abschließend wird die Präparation der verwendeten Mischzelle, die Zusammensetzung der verwendeten Flüssigkeiten und das Protokoll für die Probenreinigung beschrieben.

4.1 Herstellung der magnetisch strukturierten Proben

Die Fertigung der verwendeten Proben beginnt in einem *Bottom-Up*-Prozess mit dem Wachstum des magnetischen Dünnschichtsystems auf einem Siliziumsubstrat über das Verfahren der Kathodenzerstäubung (*Sputterdeposition*). Für die später gezeigten Experimente wurden zwei unterschiedliche Schichtsysteme verwendet, welche schematisch in Abbildung 4.1 zusammengefasst sind. Typ a) (Abbildung 4.1 (links)) ist eine von der Firma SINGULUS bereitgestellte Probe (Probenbezeichnung: SINGULUS-1543), bestehend aus 12 nm IrMn (AF) und 7,5 nm NiFe (F), eingebettet in eine BUFFER LAYER Materialkombination aus 5 nm Ta und 2 nm Ru und eine 5 nm Ta Deckschicht. Das Dünnschichtsystem wurde mittels einer DC Magnetron Sputteranlage auf ein natürlich oxidiertes Silizium Substrat aufgewachsen. Die nachfolgend beschriebenen Prozessierungsschritte wurden in analoger Weise mit entsprechend modifizierten Parametern für dieses Materialsystem durchgeführt. Das für den Großteil der Experimente verwendete Materialsystem vom Typ b) (Abbildung 4.1 (rechts)) ist ein EB-System, bestehend aus 10 nm IrMn (AF) und 6,5 nm CoFe (F) eingebettet zwischen einem darunter liegenden *Buffer-Layer* von 50 nm Kupfer und einer 15 nm Ta-Deckschicht. Die dafür verwendete Anlage ist eine HF-Dioden Sputteranlage vom Typ Z400 der Firma LEYBOLD-HERAEUS. Die typischen lateralen Abmessungen der verwendeten Proben entsprechen einer quadratischen Form der Größe 15 mm × 15 mm. Die verwendeten Siliziumsubstrate wurden im Vorfeld mit *iso*-Propanol und destilliertem Wasser im Ultraschallbad für jeweils fünf Minuten gereinigt, in einem Stickstoffstrom getrocknet und im Anschluss über die Schleuse der Sputteranlage in den Rezipienten transferiert. Während des Wachstumsprozesses wird *in situ* durch ein homogenes Magnetfeld von $H_W = 2 - 3 \text{ kA/m}$ (Wachstumsfeld) paral-

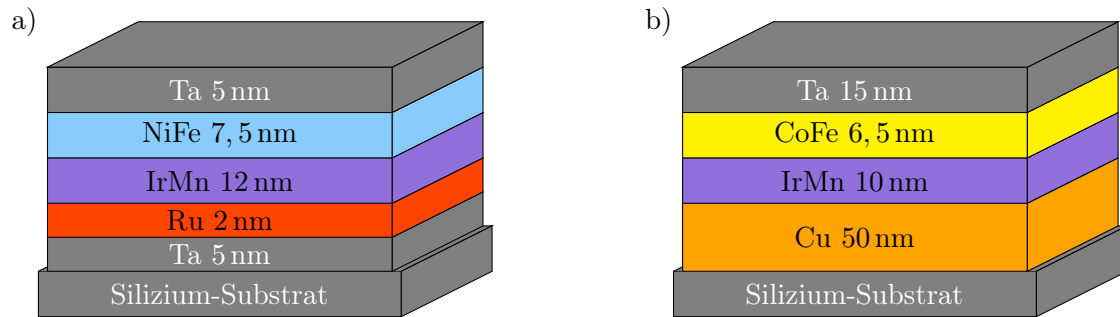


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Materialsysteme. a) SINGULUS-1543 Schichtsystem: Siliziumsubstrat, Ta/Ru (*Buffer Layer*), IrMn (AF), NiFe (F), Ta (Deckschicht). b) Siliziumsubstrat, Cu (*Buffer Layer*), IrMn (AF), CoFe (F), Ta (Deckschicht).

lel zur Substratebene, das von zwei Permanentmagneten (Hartferrite) im Probenhalter erzeugt wird, eine uniaxiale Anisotropie in den Ferromagnet induziert (induzierte Anisotropie).^[Pae02] Vor der eigentlichen Herstellung der Proben wurden die Beschichtungsraten der Targets bei den verwendeten Betriebsparametern bestimmt. Die erhaltenen Werte, sowie weitere typische Prozessparameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Zur Erzeugung des Plasmas wird als Prozessgas hochreines Argon eingesetzt, da das Edelgas zusätzlich einen Oxidationsschutz für die empfindlichen Proben darstellt. Der Arbeitsdruck im Rezipient betrug während der Herstellung der Schichten $1 \cdot 10^{-2}$ mbar mit einem Basisdruck unterhalb von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar (vor der Argonbefüllung). Vor

Target-material	Ar-Fluss [sccm]	DC-Potential [V]	Kathodenstrom [mA]	Sputter-Rate [nm/min]
Cu	80	800	60	$5,9 \pm 0,2$
IrMn	80	800	60	$2,9 \pm 0,1$
CoFe	80	600	40	$1,4 \pm 0,1$
Ta	80	800	60	$2,4 \pm 0,1$

Tabelle 4.1: Betriebsparameter und ermittelte Beschichtungsraten für die jeweiligen Targets zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Proben.

der Beschichtung der Substrate wurden die Targetoberflächen jeweils für eine Vorsputterzeit von 2 min behandelt, um vorhandene Verunreinigungen bzw. Adsorbate auf den Targetoberflächen vor der Beschichtung zu entfernen. Nach der Herstellung wurden die Magnetisierungskurven der Proben im VSM vermessen, die bereits ein *Exchange-Bias* Feld aufwiesen. Im Anschluss an die Beschichtung wurden die Proben im Temperstand einem Feldkühlprozess unterzogen, wobei die Proben über die Blockingtemperatur des Schichtsystems erhitzt wurden, die im Vorfeld durch temperaturabhängige VSM-Messungen auf $T_B \approx 250^\circ\text{C}$ bestimmt werden konnte. Die Proben wurden so positioniert, dass die vorhandene unidirektionale Anisotropie parallel zum externen Magnetfeld orientiert war. Das externe Magnetfeld wird durch einen Permanentmagnet erzeugt und beträgt $H = 70 \text{ kA/m}$. Die Proben wurden mit der Deckschicht nach unten platziert, sodass ein guter Wärmeübertrag auf das Schichtsystem gewährleistet werden konnte. Nach Evakuierung auf einen Basisdruck von $3 \cdot 10^{-6}$ mbar wurden die Proben zunächst auf eine Plateautemperatur

von $T_P = 300^\circ\text{C}$, d.h. $T_P > T_B$, für einen Zeitraum von einer Stunde erhitzt und anschließend im externen Magnetfeld mit einer Rate von $5^\circ\text{C}/\text{min}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden die Proben erneut im VSM vermessen. Typische Magnetisierungskurven des Systems vor und nach der Feldkühlung sind in Abbildung 4.2 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich einerseits

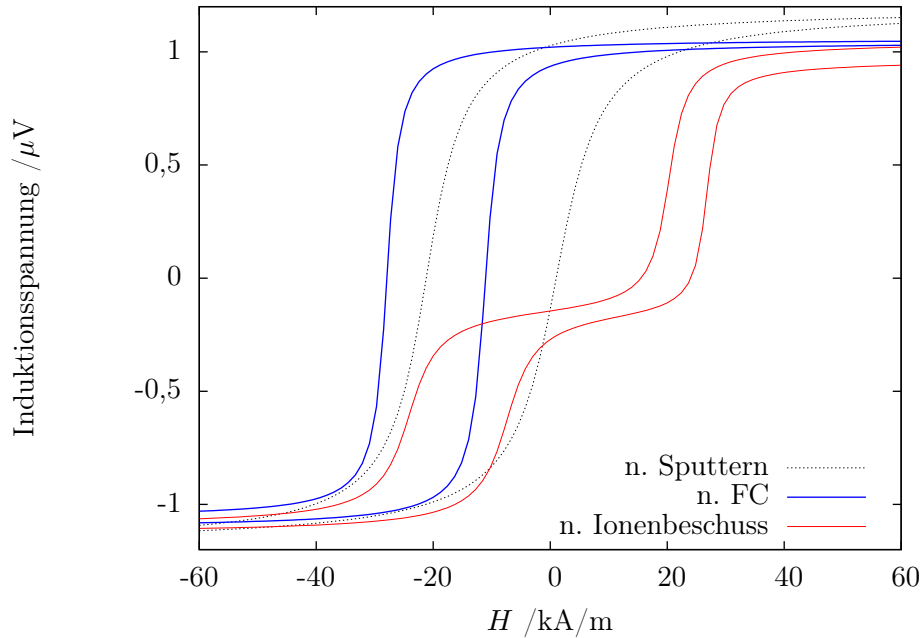


Abbildung 4.2: Typische VSM-Messung einer Probe nach dem Herstellungsprozess und im Vergleich dazu nach der Feldkühlung und dem Ionenbeschuss (gezeigt sind die Fitfunktionen der Datensätze). Die Zunahme in der unidirektionalen Anisotropie H_{EB} sowie eine Verringerung in der Koerzitivität H_C nach der Feldkühlung sind deutlich zu erkennen. Nach der magnetischen Strukturierung mittels IBMP wird eine charakteristische Doppelhysterese mit einer reduzierten Koerzitivität in der invertierten Hysterese erhalten.

der Betrag des EB-Felds vergrößert und andererseits die Koerzitivität verringert. Die erhaltenen Werte für H_{EB} und H_C liegen typischerweise für einen Umfang von zehn Proben innerhalb eines Intervalls von:

$$H_{EB} = -(20 \pm 3) \text{ kA/m} \qquad H_C = (6, 4 \pm 1, 6) \text{ kA/m.}$$

Im nächsten Schritt wurden die Proben zunächst im O_2 -Plasmaverascher für 12 min bei einer Leistung von 250 W behandelt, daran anschließend mit dem Positivresist *AZ-1505* belackt (Schichtdicke 700 nm) und mittels einer Lithographiemaske ein Streifenmuster mit einer Streifenbreite von $5 \mu\text{m}$ und einer Periodizität von $10 \mu\text{m}$ erzeugt.^[Alb08] Für die Erzeugung der magnetischen Streifenstruktur wurden die Proben in einer Ionenstahlanlage prozessiert (Beschreibung der verwendeten Ionenstahlanlage vgl. LENGEMANN^[Len09]), was in der Literatur unter dem Begriff des *Ion bombardment induced magnetic patterning* (IBMP) beschrieben wird.^[Ehr04a] Die Proben werden dabei so positioniert, dass die unidirektionale Anisotropie antiparallel zum Magnetfeld des Probenhalters ($H = 80 \text{ kA/m}$) orientiert ist. Innerhalb der Anlage wird ein Helium-Plasma geziün-

det und die He-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV auf die Probe beschleunigt. Der Photolack erfüllt die Aufgabe, die Helium-Ionen abzubremesen, um so einen Energieübertrag auf das Schichtsystem innerhalb der belackten Bereiche zu verhindern. Aufgrund des Energieübertrags auf das Schichtsystem in den anderen Bereichen kann bei der gegebenen Konfiguration ein Vorzeichenwechsel des *Exchange-Bias*-Feldes erzeugt werden, was anhand des erweiterten Modells von EHRESMANN *et al.* auf Basis von FULCOMER und CHARAP beschrieben werden kann.^[ESW11] Der Betrag des EB-Feldes ist abhängig von der verwendeten Ionendosis, wobei mit zunehmender Dosis die Defektformation im AF und an der AF/F Grenzfläche zunimmt und den EB-Effekt abschwächt.^[Ehr04a] Die maximale Verschiebung der Hysterese hin zu positiven Feldwerten konnte in einer Dosisabhängigkeit zu $I_D = 5 \cdot 10^{15}$ Ionen/cm² bestimmt werden und ist gleichzeitig die für dieses Schichtsystem verwendete Ionendosis.

In einem abschließenden Prozessierungsschritt wird die Resiststruktur der Probe mittels Behandlung in einer 3%igen KOH-Lösung im Ultraschallbad entfernt. Organische Reste werden anschließend mit Aceton und *iso*-Propanol beseitigt. Die nach dem IBMP erhaltene, für das System charakteristische Doppelhysterese, ist zum Vergleich ebenfalls in Abbildung 4.2 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Koerzitivität des beschossenen Hysteresebereichs im Vergleich zur ursprünglichen Form deutlich reduziert ist. Mit dem Rasterkraftmikroskop wurden die topographischen und magnetischen Eigenschaften (im Hinblick auf die magnetischen Streufelder der Probe) vermessen und charakterisiert. Das für die Proben typische FC-Messsignal ist nach zuvor erfolgter Auswertung mit der Software GWYDDION exemplarisch in Abbildung 4.3 gezeigt.^[YK11] Das

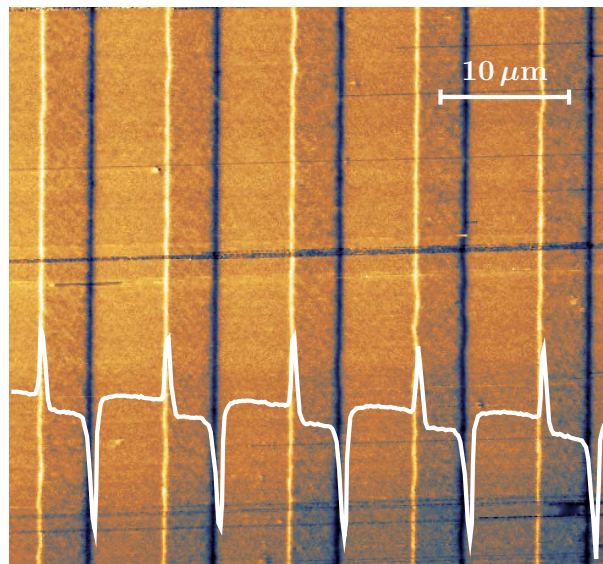


Abbildung 4.3: Exemplarische magnetkraftmikroskopische Messung (FC-Modus) einer magnetisch strukturierten Probe mit einer Streifenbreite von $5 \mu\text{m}$. Eingezeichnet ist das mittlere Höhenprofil des MFM-Signals.

Profil des MFM-Signals weist eine periodische Abfolge von spitz zulaufenden Signalpeaks über den Domänenwänden mit alternierendem Vorzeichen der Amplitude, entsprechend der Orientierung des remanenten Magnetisierungszustands der Domänen auf. Ein Vergleich mit mikroma-

gnetischen Simulationen lässt darauf schließen, dass es sich bei den vorliegenden Domänenwänden um BLOCH-Wände handelt.^[Har99] Das Signalprofil von NÉEL-Wänden gleicht dagegen der Form eines stark gestauchten Sinuspulses.^[Har99] Die Oberflächenrauigkeit der Proben geht aus dem Topographiesignal hervor und ist über das Mittel der Abweichungsquadrate (RMS-Rauigkeit: *root-mean-squared roughness*) wie folgt definiert:

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{M \cdot N} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N [z(x_m, y_n) - \bar{z}]^2}, \quad (4.1.1)$$

mit der mittleren Höhe \bar{z} und der Höhe am Ort $z(x_m, y_n)$. Für die Proben werden typischerweise Rauigkeiten im Bereich von $\text{RMS} = (0,6 \pm 0,4) \text{ nm}$ erhalten, d.h. die Oberfläche kann in erster Näherung als topographisch eben angesehen werden.

4.2 Experimenteller Aufbau

In diesem Abschnitt wird der experimentelle Aufbau zur Fernsteuerung der SPP, der zeitlichen Quantifizierung des Partikeltransports und der Untersuchung des Mischprozesses vorgestellt. Originalaufnahmen zur Visualisierung sind in Abbildung 4.4 gezeigt. Der Versuchsaufbau lässt sich grundsätzlich in verschiedene Subfunktionalitäten unterteilen: Statischer Aufbau und Schwingungsdämpfung, Probenhalter, optische Elemente, Magnetfelderzeugung und Steuerungssoftware, die im Folgendem kurz vorgestellt werden.

Der statische Aufbau umfasst das mechanische Gerüst, auf dem die weiteren Komponenten aufgebracht sind. Wichtig bei der Konstruktion war, dass das Mikroskop sowohl von Gebäudevibrationen, als auch von Schwingungen, welche durch die Magnete hervorgerufen werden, entkoppelt ist. Letztere entstehen dadurch, dass die Spulenkörper nicht mechanisch verankert sind, sodass im gemeinsamen Betrieb mit den Luftspulen eine oszillierende Bewegung registriert werden konnte. Aufgrund dessen wurde für den Aufbau ein Wägetisch verwendet, auf dessen äußeren Rahmen die Halterung für die Magnete aufgebaut ist. Das innere Gestell, das mit einer Granitplatte beschwert wurde, stellt das Fundament für das Mikroskop dar. Zwischen Mikroskop und Granitplatte wurde zusätzlich ein dämpfendes Element eingebracht, das aus einem eingebettetem Luftreifen zwischen zwei Holzplatten besteht, die über vier Gewindestangen miteinander verbunden sind. Das Mikroskop wurde auf einen in xy -Richtung beweglichen Verschiebetisch montiert, sodass eine Bewegung des auf dem Mikroskoptisch verankerten Probenhalters ermöglicht wird. Die Halterung für die Magnete besteht aus einer Holzplatte, welche im Zentrum eine Bohrung als Durchlass für den Probenhalter aufweist. Im Randbereich sind senkrecht zur Platte Stützelemente angebracht, auf welche der xy -Magnet aufgelegt wird (weitere Beschreibung des xy -Magnets vgl. GÖLLNER).^[Göll11]

Im inneren Bereich sind in rechteckiger Anordnung vier Gewindestangen verankert, die das Gerüst für die Luftspulen bereit stellen und deren Höhe mittels gekonterter Muttern justiert werden kann. Die Magnethalterung befindet sich auf einem aus ITEM-Profilstangen gefertigtem Rahmen, mit dem eine Höhenjustage der Magnethalterung möglich ist und somit neben der xy -Bewegung

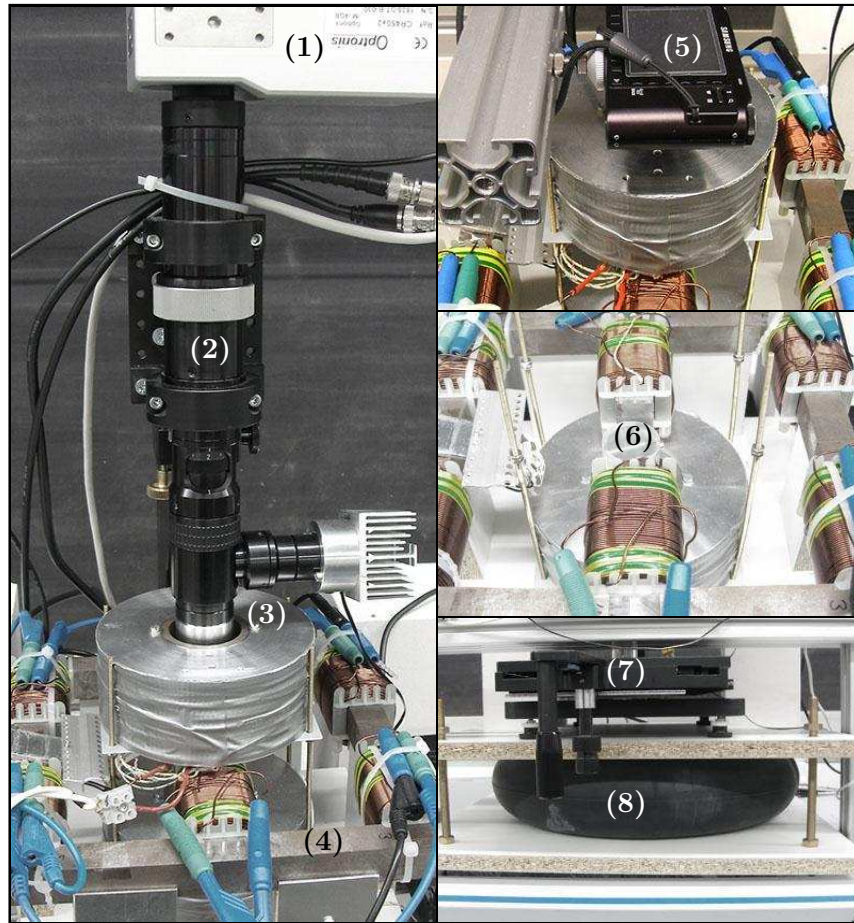


Abbildung 4.4: Fotoaufnahmen des verwendeten Versuchsaufbaus, welcher im wesentlichen aus den nachfolgenden Komponenten besteht: (1) *High-Speed* Kamera, (2) Mikroskop, (3) Luftspulen (z -Spulen), (4) xy -Magnet, (5) Digitalkamera, (6) Probenhalter, (7) xy -Verschiebetisch und (8) Schwingungsdämpfung.

einen Freiheitsgrad in z -Richtung darstellt. Am ITEM-Gerüst ist eine variable Profilstange angebracht, an deren Ende die für die Mischquantifizierung verwendete Digitalkamera befestigt wird, die durch Justage der Profilstange an die Position des Mikroskopobjektivs gebracht werden kann (vgl. Abbildung 4.4 rechts oben).

Der verwendete Probenhalter ist ein aus Plexiglas geformter Zylinder, der auf dem Tisch des Mikroskops befestigt ist. Auf der Oberseite befinden sich am äußeren Rand zwei gegenüberliegende Gewindebohrungen zum Befestigen und Zusammenpressen der Mischzelle. Das Gegenstück bildet ein aus Aluminium gefertigtes, quaderförmiges Werkstück mit zwei Lochbohrungen für die Verschraubung mit dem Probenhalter und einer zentralen Senkbohrung (Durchlass) mit einem Innendurchmesser von ca. 1 cm, um den Inhalt der Mischzelle beobachten zu können. Die optischen Elemente des Aufbaus sind zum einen das Mikroskop und die darauf installierte *High-Speed* Kamera der Firma OPTRONIS, mit einer maximalen Aufnahme Frequenz von 2000 Bilder pro Sekunde bei einer Auflösung von $640 \text{ px} \times 480 \text{ px}$ und zum anderen die verwendete SAMSUNG Digitalkamera, mit einer Auflösung von 8,1 Mpx. Der Abbildungsmaßstab des Mikroskops kann mittels eines

Zooms im Mikroskop variiert werden. Neben der Belichtung durch das Mikroskop wurde seitlich am xy -Magnet eine LED befestigt, die den Innenraum des Magnetaufbaus konstant ausleuchtet und deren Leistung über ein Labornetzteil eingestellt werden kann.

Die Steuerung des xy -Elektromagneten und der Luftspulen erfolgt mittels zweier Bipolarnetzeile der Firma KEPCO vom Typ *BOP*, die eine Ausgangsspannung von ± 36 V und einen Ausgangsstrom von ± 12 A bei einer Maximalleistung von 400 W besitzen.^[Kep11] Die Verschaltung der Spulen des xy -Magnet ist so gewählt, dass eine der Polschuhspulen (vgl. Abbildung 4.4 oberhalb von (6)) der Flussrichtung der restlichen fünf Spulen entgegen gerichtet ist, sodass zwischen den Polschuhen ein inhomogenes Magnetfeld erzeugt wird. Die elektronische Grundschaltung entspricht einer Parallelschaltung von jeweils drei in Reihe geschalteter Spulen (vgl. Abbildung 4.4: Reihen oben und unten). Die Ansteuerung der Netzteile erfolgt über die in LABVIEW konzipierte Software MAGNEX (vgl. Abbildung 4.5), deren Funktionalitäten im Folgenden kurz vorgestellt werden.^[Nat09] Grundsätzlich kann eine Unterscheidung in zwei Funktionsweisen getroffen werden: Messvorrichtung und Magnetsteuerung. Die Messsignale sind zum einen die Temperatursignale der verwendeten Magnete, die jeweils über ein in den Spulenkern integriertes Thermoelement ausgelesen werden und zum anderen der von den Magneten erzeugte magnetische Fluss, der mittels einer HALL-Sonde registriert wird. Die Position der Sonde kann manuell variiert werden, um den magnetischen Fluss in verschiedenen Arealen zu vermessen. Ferner besteht die Möglichkeit, das gemessene Magnetfeld während der Pulsung aufzuzeichnen und die gespeicherten Dateien unter dem Reiter *Datei Öffnen* anzuzeigen. Ein Bildschirmabbild des Programms ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Die Magnete werden separat über die programmierbaren KEPCO Netzteile, durch Ausgabe entsprechender Spannungssignale, angesteuert, die anhand der resultierenden Ströme (Eingabefelder xy -Strom [A] und z -Strom [A]) kalibriert wurden. Die Signalerzeugung erfolgt nach dem in Abschnitt 2.4 vorgestellten Konzept des gerichteten Partikeltransports. Ein Rechteckpuls mit einem Signal von $\pm H_x / \pm H_z$ wird angelegt, wobei die Transportrichtung in $+x(-x)$ -Richtung festgelegt ist. Die räumlich absolute Richtung von $\pm x$ ist von der zu Grunde liegenden Definition des Koordinatensystems abhängig und die resultierende Schrittweite pro Puls ist demnach die doppelte Streifenbreite ($\Delta x = 10 \mu\text{m}$). Die Phasenbeziehung zwischen H_x und H_z kann über den Schalter *Umpolen* ($0/\pi$) und die Pulsform im Kombinationsfeld *Pulsauswahl* geändert werden (Rechteck-, Sinus und Dreieckfunktion), wobei in dieser Arbeit ausschließlich der Rechteckpuls benutzt wurde. Die (halbe) Periodendauer eines Pulses kann über das Eingabefeld *Pulslänge* [s] eingestellt werden. Eine Visualisierung der Ausgangssignale wird über die x - und z -Pulsanzeigeelemente erhalten.

Der Programmablauf wurde für die Mischerexperimente so konfiguriert, dass jede Wiederholungseinheit aus je Λ Pulsen mit gleichläufigen und anschließend gegenläufigen Magnetfeldern H_x und H_z besteht, wobei die Anzahl Λ über das Eingabefeld *Pulszahl* festgelegt werden kann. Die Zahl der Wiederholungen wird aus der Dauer des Experiments (Eingabefeld *Dauer* [s]) und der Pulslänge automatisch berechnet. Die resultierende Translationsamplitude \mathcal{A} und Frequenz ω

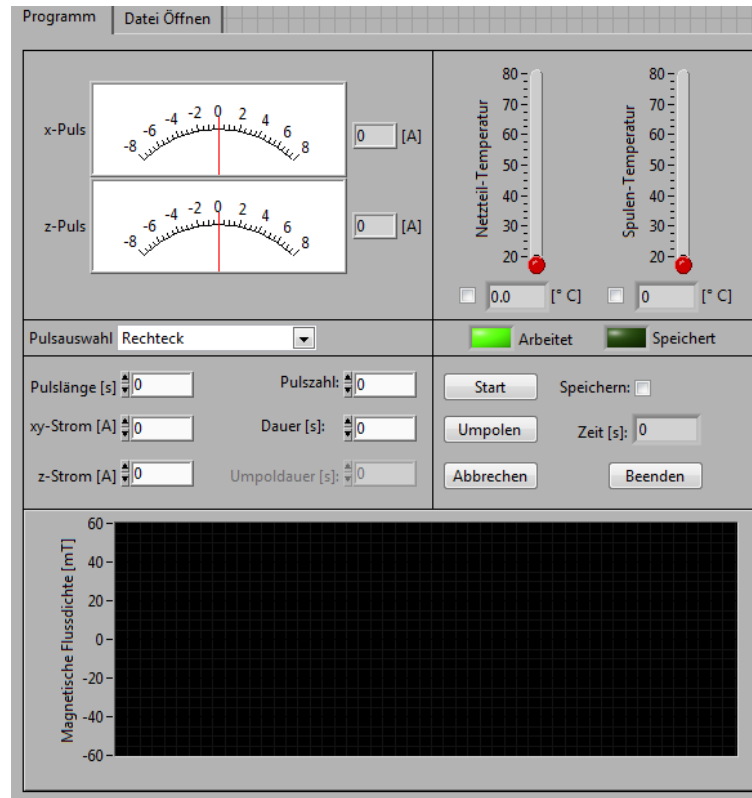


Abbildung 4.5: Screenshot der für die Experimente konzipierten Software MAGNEX.

der Partikelbewegung kann über die Schrittzahl Λ , die Schrittweite Δx und die Doppelpulslänge t_{dp} wie folgt dargestellt werden:

$$\mathcal{A} = \Lambda \cdot \Delta x \quad (4.2.1)$$

$$\omega = \frac{2 \cdot \pi}{2 \cdot \Lambda \cdot t_{dp}} = \frac{\pi}{\Lambda \cdot t_{dp}}. \quad (4.2.2)$$

4.3 Präparation der Mischzelle und Durchführung

Die Fertigung der für die Mischexperimente verwendeten Zellen erfolgt nach den in Abbildung 4.6 dargestellten Schritten. Ausgangspunkt jedes Experiments ist die magnetisch strukturierte Probe (a). Die Herstellung der Silikonmaske (b) erfolgte durch Strukturierung einer $500 \mu\text{m}$ dicken Silikonmatte der Firma DICHTUNGSTECHNIK V. LEHMANN GMBH. Die gefertigten Teile wurden mit Hilfe einer Pinzette auf die Probe aufgebracht und die Adhäsion auf der Probenoberfläche durch leichtes Anpressen erhöht. Die Silikonform stellt die Kanalstruktur der Mischzelle dar, wobei die beiden rechts gezeigten Öffnungen die Injektionskanäle und die linke Öffnung den Abfluss bildet, sodass während der Befüllung die in den Kanälen befindliche Luft entweichen konnte. Danach wurde die Zelle mit einem Deckglas abgeschlossen (c) und anschließend auf dem Probenhalter mechanisch mit dem Aluminiumgegenstück kompaktiert (d). Eine aus Polyethylen gefertigte Plastikschur mit einem Durchmesser von $300 \mu\text{m}$ wurde seitlich über den Abfluss eingeführt und in der gegenüberliegenden Kerbe stabilisiert. Die Schur besaß die Funktion einer Begrenzungslinie für die Flüssigkeiten, sodass während der Injektion Verwirbelungen an der Grenzfläche weitest-

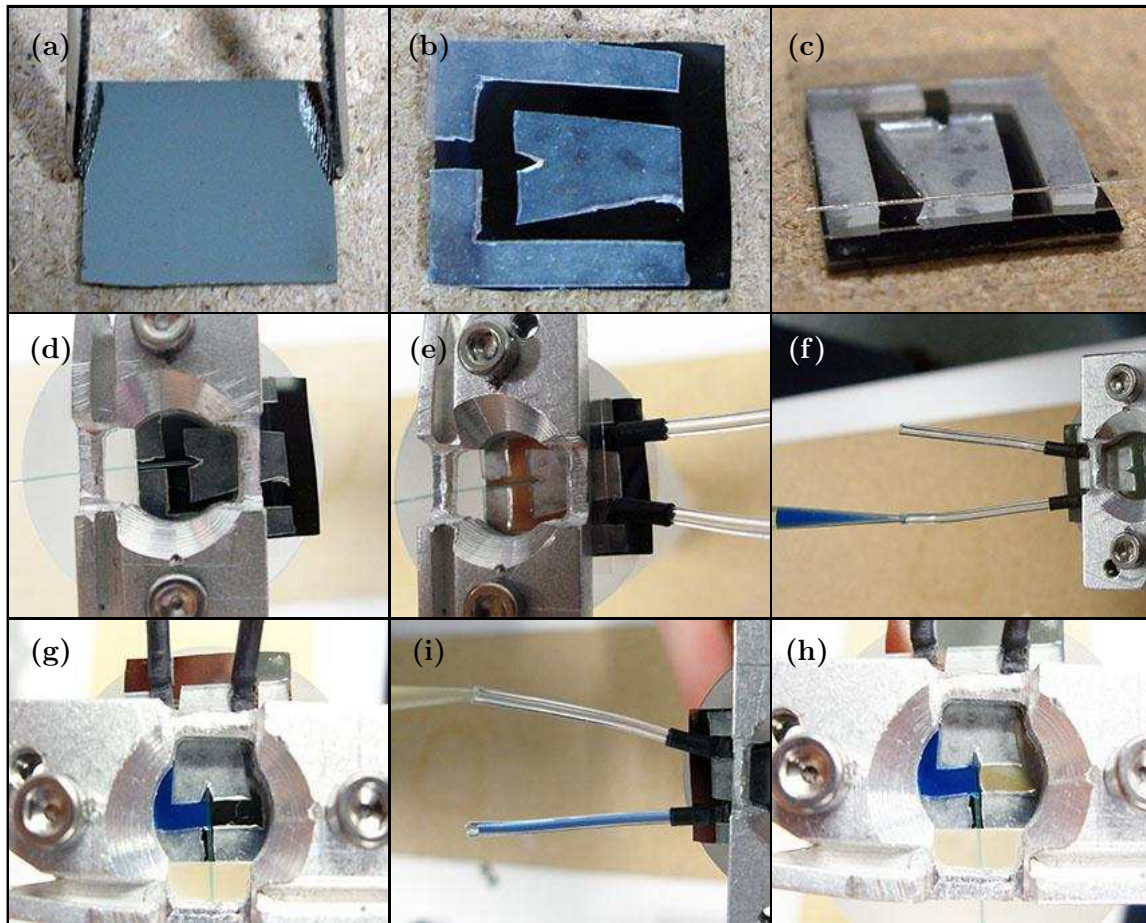


Abbildung 4.6: Zusammenfassende Darstellung der für die Konstruktion und anschließende Befüllung der Mischzelle erforderlichen Arbeitsschritte (a)-(i) (einzelne Beschreibung siehe Text).

gehend unterdrückt werden konnten. Als nächstes wurden die Injektionsschläuche an den beiden Einlässen montiert (e), deren Durchmesser am einen Ende mit Schrumpfschläuchen verringert wurde, da diese sonst zu groß für die Dimensionen der Zellstruktur gewesen wären. Mit Hilfe einer $100\ \mu\text{L}$ EPPENDORF-Pipette wurde zunächst langsam die obere Kanalhälfte mit der blau gefärbten Flüssigkeit befüllt (f+g) und anschließend die untere Hälfte mit der gelben Flüssigkeit (h), sodass eine vollständig befüllte Zelle erhalten wurde (i). Das für die Befüllung benötigte Flüssigkeitsvolumen betrug jeweils $30\ \mu\text{L}$. Anschließend wurde für weitere zwei Minuten gewartet und vor Beginn des Experiments die Schnur vorsichtig über den Abflusskanal entfernt. Die Wartezeit diente einerseits der Partikelsedimentation und andererseits der Dämpfung der während der Injektion erzeugten Lamellenbewegung. Des Weiteren wurde die LED-Lichtquelle für die Beleuchtung des Innenraums zwischen den Magneten aktiviert und die Digitalkamera zentral oberhalb der Luftspulenapertur platziert. Die Durchführung der Mischexperimente erfolgte dabei in Analogie zu einem sequenziellen Reaktor (*batch reactor*), da während des Magnetbetriebs eine Beeinflussung der Digitalkamera registriert wird, was sich in einer periodischen Bewegung des Bildes auf dem LCD-Display bemerkbar macht und währenddessen keine Bilder aufgezeichnet werden können. Für die Aufnahme der Bilder wurde aufgrund dessen die Pulsung für jeweils 10

Sekunden unterbrochen, ein Bild aufgenommen, und anschließend wieder fortgesetzt.

Der zeitliche Verlauf der erzeugten Magnetfelder (H_x und H_z) wurde mittels einer HALL-Sonde vermessen und ist in Abbildung 4.7 exemplarisch für die verwendeten Stromwerte gezeigt. Für eine Unterscheidung der generierten Feldverläufe wird mit der Flankenanstiegszeit Δt_R eine charakteristische Größe eingeführt, die das zeitliche Intervall zum Aufbau der aus den eingestellten Stromwerten resultierenden Magnetfelder beschreibt. Die Änderungen der Feldwerte innerhalb des Zeitraums Δt_R sind in Abbildung 4.7 mit ΔH_x respektive ΔH_z gekennzeichnet. Die Flanken-

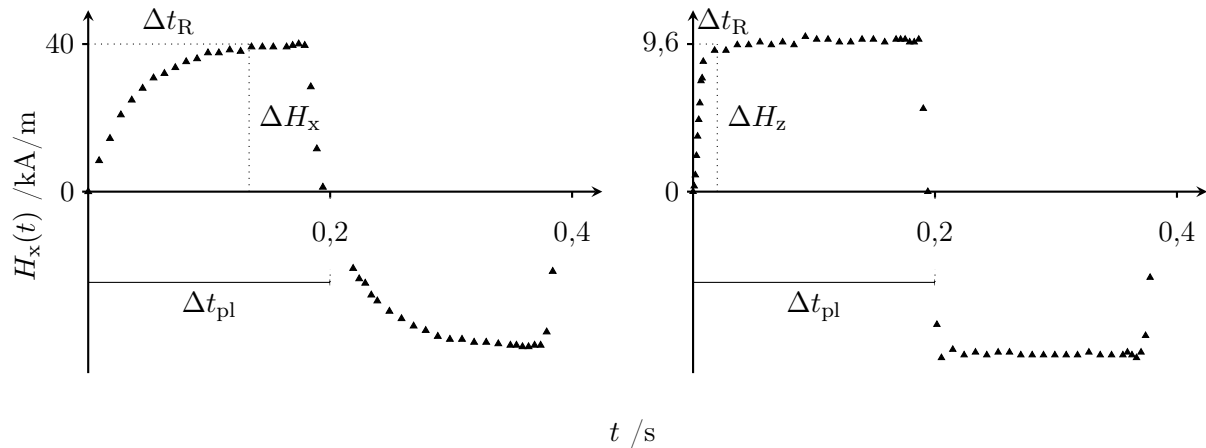


Abbildung 4.7: Zeitlicher Verlauf der erzeugten Magnetfelder $H_x(t)$ und $H_z(t)$ während eines Doppelpulses. Die Zeit Δt_{pl} bezeichnet die Dauer eines Einzelpulses und Δt_R die Flankenanstiegszeit, innerhalb der sich das Magnetfeld um den Betrag des eingestellten Feldwertes ändert, d.h. ΔH_x bzw. ΔH_z .

kenanstiegszeit wurde über die zeitliche Änderungsrate der Feldwerte $\partial H_{x/y}/\partial t$ bestimmt. Nach der gewählten Festlegung entspricht $\Delta t_{R,x/y}$ der Zeit, ab der $\partial H_{x/y}/\partial t \leq 0.4 \text{ kA/m}$ ist. Aus den erhaltenen Messungen konnten für H_x und H_y die folgenden Flankenanstiegszeiten ermittelt werden:

$$\Delta t_{R,x} = 0,13 \text{ s}$$

$$\Delta t_{R,z} = 0,02 \text{ s.}$$

Ein Vergleich der beiden Werte zeigt, dass der Aufbau des x -Feldes etwa um eine Größenordnung langsamer als der des z -Feldes ist. Der Grund für die zeitliche Verzögerung ist durch den Aufbau der Magnete begründet: Der Rahmen, auf welchem die Spulen des xy -Magnetens aufgebracht sind, besteht zum einen aus Stahl und zum anderen aus einem magnetfeldverstärkenden Eisenkern, der für den Aufbau des Magnetfeldes ebenfalls aufmagnetisiert werden muss, wodurch ein im Vergleich zum Feldaufbau einer Luftspule (hier: z -Spulen) längerer Zeitraum benötigt wird.

4.4 Verwendete Flüssigkeiten

Für die Herstellung der mit den *Tracer*-Farbstoffen eingefärbten, wässrigen Partikellösungen, wurde zunächst für die jeweiligen Komponenten eine Stammlösung angesetzt. Die beiden Farbstoffe

lagen jeweils als Feststoff vor, wohingegen die Partikel in Form einer wässrigen Suspension, der Konzentration $c = 50 \text{ mg/mL}$, geliefert wurden.^[Mic11] Das verwendete Volumen an SPP-Lösung für die Herstellung der Stammlösung betrug $V = 30 \mu\text{L}$, was bei gegebener Konzentration einer Menge von $m = 1,5 \text{ mg}$ entsprach. Die jeweilige Menge an Farbstoff, d.h. Titangelb und Coomassie Brillant Blau G250, betrug $m = 1 \text{ mg}$. Die für die Herstellung der Stammlösungen verwendeten Mengen, sowie die Volumina an bidestilliertem Wasser (ddH₂O) sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst dargestellt. Die Stammlösungen wurden anschließend dazu verwendet, um

	S(Partikel)	S(Coomassie)	S(Titangelb)
Menge [mg]	1,5	1	1
V (ddH ₂ O) [mL]	4	1	1
Konzentration [mg/mL]	0,375	1	1

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der für die Herstellung der Stammlösungen verwendeten Komponenten unter Angabe der entsprechenden Mengen, Volumina an Lösungsmittel und den resultierenden Konzentrationen.

die mit Farbstoff markierten Partikellösungen herzustellen. Zur Findung der optimalen Mengenkombinationen von Farbstoff- und Partikellösung wurden experimentelle Voruntersuchungen durchgeführt, da geringe Farbstoffkonzentrationen einen zu schlechten Farbkontrast in den Fotoaufnahmen aufweisen und bei hohen Konzentrationen die resultierenden Farbänderungen in den Fotoaufnahmen zu gering sind. Daher stellen die verwendeten Mengen einen Mittelweg zwischen den kompetitiven Effekten dar. Die beiden Farbstoffpartikellösungen wurden unter Verwendung gleicher Volumina an Farbstoff- und Partikellösung angesetzt. Diese, sowie die resultierenden Konzentrationen sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

	L(SPP/Coomassie)	L(SPP/Titangelb)
V [S(Partikel)] [μL]	600	600
V [S(Coomassie)] [μL]	90	-
V [S(Titangelb)] [μL]	-	90
Konzentration(F) [mg/mL]	0,13	0,13
Konzentration(P) [mg/mL]	0,33	0,33

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der für die Herstellung der *Tracer*-Partikellösungen verwendeten Mengen an Stammlösung, sowie den daraus resultierenden Farbstoff- und Partikelkonzentrationen in Lösung. Konzentration(F) bezeichnet die Konzentration an Farbstoff und Konzentration(P) die an Partikeln.

4.5 Probenreinigung

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Reinigung der Proben zwischen und nach der Durchführung der Experimente. Die Reinigung der Proben stellt insofern einen wichtigen Aspekt dar, weil ohne eine adäquate Säuberung der Proben ein geringes Maß an Reproduzierbarkeit, im Bezug auf den prozentualen Anteil steuerbarer Partikel und eine geringe Wiederholungszahl durchführbarer Experimente einer Probe gegeben ist. Für die Probenreinigung ein neues Verfahren entwickelt werden, da mit konventionellen Reinigungstechniken wie einer Ultraschallbehandlung mit organischen Solvenzien wie Aceton und *iso*-Propanol oder mit destilliertem Wasser, aufgrund der hohen Adhäsion der Partikel- und Farbstoffrückstände auf der Probenoberfläche, keine hohe Reinheit erzielt werden kann. Andererseits sind Reinigungsverfahren aus der Halbleiterindustrie, wie bspw. die Behandlung mit Oxidationsmitteln wie Schwefelsäure oder Wasserstoffperoxid, aufgrund der hohen Oxidationsempfindlichkeit der Proben keine Alternative. Das für diese Arbeit entwickelte Verfahren basiert auf grundsätzlichen Ideen und Aspekten von MATTOX zur Reinigung von Oberflächen.^[Mat78] Da es sich bei den verwendeten Proben um nicht poröse Materialsysteme mit glatten Oberflächen handelt wird von einer Ultraschallbehandlung grundsätzlich abgesehen. Nach MATTOX die mechanische Reinigung ein geeignetes Verfahren für glatte Oberflächen, da so eine unterstützende Entfernung von Rückständen erfolgt. Die durch Ultraschallbehandlung entstehenden, lokalen Kavitäten verursachen eher eine Beschädigung des Schichtsystems, als eine reinigungsunterstützende Wirkung, was sich bei rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen in einer partiellen Ablösung des Schichtsystems bemerkbar machte.

Das entwickelte Reinigungsverfahren besteht aus den nachfolgenden Behandlungsschritten. Der erste Schritt sieht eine mechanische Behandlung der Probe mit einer Detergenzlösung, bestehend aus einer wässrigen HELLMANEX[®]II Spezial-Reinigungskonzentratlösung (1 Vol.-%), vor:^[Hel08] Die Probe wird zunächst mit der Detergenzlösung benetzt, mechanisch mittels eines staubfreien Reinigungstuchs gesäubert und anschließend mit bidestilliertem Wasser abgespült. Im zweiten Schritt wird die Probe mechanisch (ebenfalls mit einem staubfreien Reinigungstuch) mit Chloroform gereinigt. Der Grund für die Verwendung von Chloroform liegt in der laut Hersteller angegebenen Instabilität der Partikel gegenüber halogenierten Kohlenwasserstoffverbindungen.^[Mic11] Anschließend werden organische Rückstände durch Abspülen mit Aceton und *iso*-Propanol entfernt. Im letzten Schritt wird die Probe gründlich mit destilliertem Wasser abgespült und in einem Stickstoffstrom getrocknet. Die Behandlung mit destilliertem Wasser ist wichtig für anschließende Experimente, da durch Rückstände organischer Solvenzien Oberflächenspannungseffekte auftreten, die die Benetzbarkeit durch die Farbstoff-Partikellösungen beeinflussen. Vibrationsmagnetometrische Untersuchungen zeigen, dass die magnetischen Eigenschaften der Probe nicht durch die Reinigung beeinflusst werden. AFM-Messungen legen im Vergleich zu den konventionellen Verfahren (Aceton und *iso*-Propanol) eine deutlich verbesserte Reinigung der Probenoberfläche, mit einer geringen Anzahl von Kontaminationsrückständen dar.

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse auf die Eingangs gestellte Frage einer möglichen Steigerung der Mischeffizienz (Mischgeschwindigkeit) auf Basis der kontrollierten Fernsteuerung von SPPs auf magnetisch strukturierten EB-Systemen vorgestellt. Dazu wird zunächst eine ausführlichere Beschreibung der Datenauswertung und den daraus abgeleiteten Größen zur Quantifizierung des Mischprozesses gegeben, deren Berechnung auf Basis der in MATLAB entwickelten Software MIXMATH automatisiert wurde.^[The09] Anschließend wird anhand eines ersten Experiments erläutert, ob eine Steigerung der Mischgeschwindigkeit im Vergleich zur Durchmischung durch thermische Diffusion unter den gegebenen, experimentellen Bedingungen möglich ist. Darüber hinaus wird die Gültigkeit der aus den Messdaten abgeleiteten Größen überprüft und herausgestellt, inwieweit die erhaltenen Daten für eine quantitative Diskussion der Durchmischung geeignet sind. In weiteren Experimenten wurde zudem der zeitliche Verlauf sowie die Manipulation der Mischeffizienz über die Änderung der Pulsparameter untersucht.

5.1 Auswertungssoftware MIXMATH

Für die automatisierte Auswertung der aus den Fotos erhaltenen Messdaten und die darauf gründende Berechnung der charakteristischen Mischgrößen wurde die auf einer MATLAB-Umgebung basierende Software MIXMATH entwickelt. Eine Übersicht des Programms ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Über den Schalter *Bild Öffnen* kann zunächst ein Ordner ausgewählt werden, in dem die aufgenommenen Fotos einer Messreihe abgelegt wurden. Das erste Foto wird anschließend im linken Graphen angezeigt und über die *Zoom*-Funktion kann eine geeignete Vergrößerungsstufe des interessierenden Bereichs eingestellt werden. Über den Schalter *Auswählen* wird der Analysebereich der Form $x \times y$ innerhalb der vergrößerten Aufnahme festgelegt. Die Auswahl erfolgt über die Angabe der Begrenzungspunkte (links oben, rechts unten) per Mausklick. Die Größe des ausgewählten Pixelbereichs wird unterhalb des Schalters *Berechnen* angezeigt, sodass mit Hilfe eines vergleichbaren Maßstabs innerhalb des Fotos direkt auf die absolute Größe des Analysebereichs geschlossen werden kann. Zur optischen Unterstützung kann zusätzlich der ausgewählte Bereich über den Schalter *Einzeichnen* in den gezeigten Bildausschnitt integriert werden. Des Weiteren kann über das darunter befindliche *Kombinationsfeld* zwischen den drei Farbkanälen der Fotos:

Rot, *Grün* und *Blau* für die Datenanalyse gewählt werden. Die eigentliche Auswertung der Fotos wird über den Schalter *Berechnen* gestartet. Dazu werden zunächst die bereits im Speicher befindlichen Bilder auf die zuvor ausgewählte Größe des Auswertungsbereichs und den im Kombinationsfeld eingestellten Farbkanal reduziert, sodass für jedes Foto eine $x_t \times y_t$ Matrix zum Zeitpunkt t erhalten wird. Anschließend wird der Mittelwert entlang der y -Richtung gebildet, die erhaltenen Zeilenvektoren in einer Matrix zusammengefasst und die darin befindlichen Werte normiert, um die normierten Farbtintensitäten mit den unter Abschnitt 2.7 eingeführten Volumenbrüchen korrelieren zu können. Die erhaltene Matrix \mathcal{N} entspricht somit der Zusammenfassung von zeilenweisen Datensätzen der Form $a(x, t)$, es ist:

$$\mathcal{N} = \begin{pmatrix} a(x_1, t_1) & a(x_2, t_1) & \cdots & a(x_n, t_1) \\ a(x_1, t_2) & a(x_2, t_2) & \cdots & a(x_n, t_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a(x_1, t_m) & a(x_2, t_m) & \cdots & a(x_n, t_m) \end{pmatrix}. \quad (5.1.1)$$

Die Dimension n entspricht der x -Länge des ausgewählten Pixelbereichs und m der Anzahl der im Ordner befindlichen Fotos. Die Datensätze $a(x, t)$ werden im unteren Graphen (vgl. Abbildung 5.1) in Abhängigkeit von den Ortskoordinaten x für die unterschiedlichen Aufnahmezeiten t dargestellt. Im nächsten Schritt wird die zusammenfassende Matrix N wieder zeilenweise in die jeweiligen Datensätze $a(x, t_m)$ aufgeteilt und die Zeilenvektoren mit einer BOLTZMANN-Funktion der Form:

$$a_{f,t}(x) = \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp [(x - x_0)/\Delta u]} + A_2 \quad (5.1.2)$$

approximiert. Die Fit-Parameter A_1 , A_2 stehen für den asymptotischen Minimal- und Maximalwert, x_0 für den zentralen Punkt der Funktion, d.h. dem x -Wert, bei dem der Funktionswert der halben Höhe $f(x) = (A_1 + A_2)/2$ entspricht und Δu für die Breite des Übergangsbereichs. Unter Verwendung von Gleichung (5.1.2) und den für jeden Datensatz individuell berechneten Fitparametern wird für jeden Datensatz zum Zeitpunkt t ein Datensatz mit den enthaltenen Fitwerten generiert. Anschließend wird für die Roh- und Fitdaten die Intensität der Segregation $I_S(t)$ nach Gleichung (2.7.4) berechnet. Als Referenz wird wiederum der Fall einer idealen Durchmischung mit mittleren Volumenbrüchen von $\bar{a} = \bar{b} = 0.5$ angenommen. Die erhaltenen Werte werden in einem Vektor zusammengefasst und im rechten Graphen dargestellt. Die Skala der Segregation wird entsprechend nach der unter Abschnitt 2.7.2 vorgestellten Methode über die Streuung des Integrals von $a(x, t)$ berechnet. Die erhaltenen Datensätze können abschließend über den Schalter *Daten Speichern* in einem Ordner getrennt abgelegt werden. Für eine schnelle Übersichtsanzeige des ausgewerteten Areals und dem Verlauf der Intensität der Segregation wurde der Schalter *Screenshot* integriert, um einen Bildschirmabdruck des Programms zu speichern, was für einen optischen Vergleich der Auswertungsareale bei mehrfachen Analysen eines Datensatzes geeignet ist. Eine zusammenfassende Darstellung der programmierten *callback*-Funktionen mit kommentiertem Quellcode ist im Anhang des Dokuments beigefügt. Für die nachfolgenden Auswertungen wurden die Rohdaten der aufgenommenen Bilder und nicht die approximierten Datensätze verwendet.

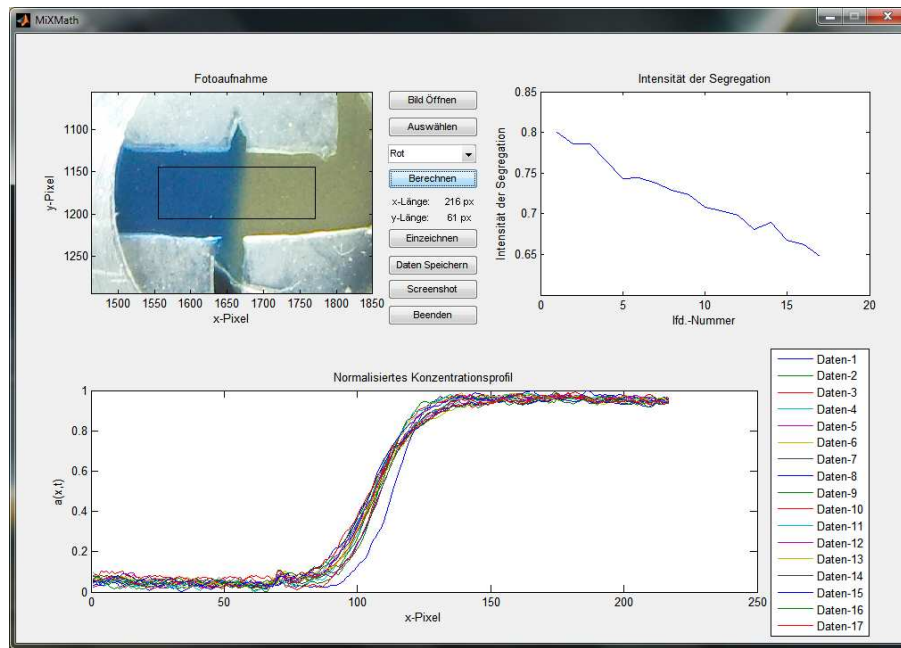


Abbildung 5.1: Programmübersicht der programmierten Auswertungssoftware MIXMATH.

5.2 Erste Untersuchungen zur Funktionalität

In einem ersten Experiment sollte untersucht werden, ob in dem bestehenden experimentellen Setup mit einer Kanalhöhe von $500\ \mu\text{m}$, eine im Vergleich zur thermischen Diffusion erhöhte Durchmischung über den kontrollierten Transport superparamagnetischer Partikel (Durchmesser $2\ \mu\text{m}$) auf einem magnetisch strukturiertem EB-System beobachtet werden kann. Für das hier beschriebene Experiment wurde die unter Abschnitt 4.1 vorgestellte SINGULUS-Probe verwendet. Zu Beginn erfolgte zunächst eine Analyse der Durchmischung durch thermische Diffusion, d.h. in Abwesenheit äußerer Magnetfelder. Dazu wurden von dem ruhendem System jeweils in gleichmäßigen Abständen von 30 s Fotos aufgenommen. Im direkten Vergleich dazu wurde nach zwei Minuten die Beeinflussung der Durchmischung durch den kontrollierten Transports der SPPs untersucht. Der Ablauf des Experiments ist schematisch in Abbildung 5.2 zusammengefasst. Die Dauer einer Pulssequenz wurde auf zwei Minuten festgelegt und jeweils im Anschluss daran ein Foto aufgenommen. Der Ablauf wurde insgesamt drei mal wiederholt, sodass das Experiment eine Dauer von insgesamt acht Minuten umfasste. Der so gewählte Ablauf gewährleistet, dass zusätzliche Fehler, die beim Vergleich zwischen separat durchgeführten Experimenten auftreten können, minimiert werden. Eine Steigerung der Mischgeschwindigkeit sollte direkt bei einer zeitlichen Auftragung der Intensität der Segregation zu erkennen sein. Die für die aktive Durchmischung verwendete Pulsung wurde mit einer Schrittzahl von $\Lambda = 50$, einer Doppelpulslänge von $t_{dp} = 400\ \text{ms}$ und Stromstärken für die Erzeugung der Magnetfelder von $I_x = 2\ \text{A}$ und $I_z = 1\ \text{A}$, konfiguriert (siehe Abschnitt 4.2).

Die während der Messung aufgenommenen Bilder wurden anschließend mit der Software MIXMATH ausgewertet. Der Auswertungsbereich umfasst eine reduzierte Pixelfläche von $A = 150\ \text{px} \times 70\ \text{px}$, was bei einem Maßstab von $61\ \text{px} \hat{=} 1\ \text{mm}$ einer Fläche von $A = (2,5 \pm 0,1\ \text{mm}) \times$

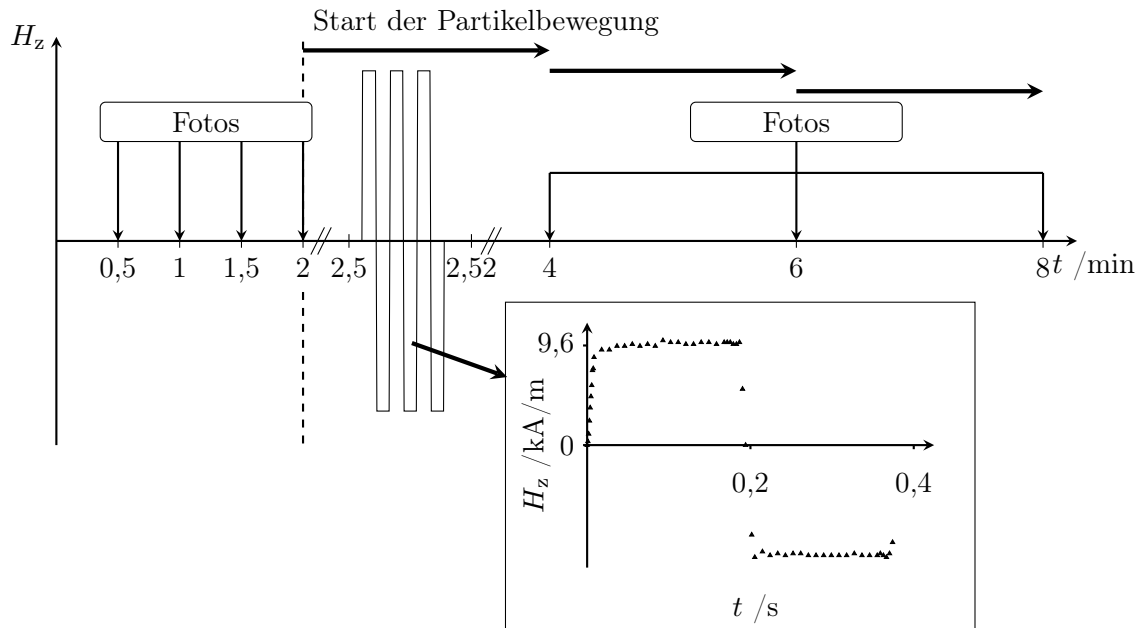


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des experimentellen Ablaufs. Aufgrund der hohen Frequenz der Magnetfeldpulsung ist diese nur exemplarisch für einen zeitlichen Bereich $t = 2,5 - 2,52$ min mit eingefügter Magnetfeldmessung von H_z gezeigt (vgl. Abschnitt 4.3). Die horizontalen Pfeile stehen für den sequenziellen Ablauf der Partikelbewegung. Eine detailliertere Beschreibung ist im Text zu finden.

$(1,2 \pm 0,1 \text{ mm}) = 2,8 \pm 0,1 \text{ mm}^2$ entspricht. Der Maßstab wurde durch Vergleich mit der gemessenen Länge des Silikonkanals festgelegt. Daraus resultiert mit einer Höhe der Mischzelle von $h = 500 \mu\text{m}$ für das untersuchte Flüssigkeitsvolumen V :

$$\begin{aligned} V &= A \times h = 2,8 \text{ mm}^2 \times 0,5 \text{ mm} \\ &= 1,4 \pm 0,1 \mu\text{L}. \end{aligned}$$

Der Fehler für das Flüssigkeitsvolumen wurde auf $\Delta V = 0,1 \mu\text{L}$ abgeschätzt, da beim Anpressen der Flüssigkeitszelle eine Abweichung von der nominellen Dicke des Silikons stattfindet, die jedoch nicht exakt bestimmt werden konnte. Eine Auftragung der Intensität der Segregation I_S gegen die Aufnahmezeit t ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die zeitliche Abnahme der Intensität der Segregation innerhalb der ersten zwei Minuten deutlich geringer ist, als nach den darauf folgenden, jeweils zweiminütigen Mischsequenzen. Daraus folgt, dass im direkten Vergleich zur thermischen Diffusion eine aktive Unterstützung der Durchmischung über die Bewegung der SPP erzielt werden konnte. Zur Quantifizierung der zeitlichen Änderung wurden die erhaltenen Daten mittels linearer Regression approximiert. Die allgemeine Fitfunktion ist eine Geradengleichung der Form:

$$I_S(t) = I_0 + \frac{dI_S(t)}{dt} \cdot t, \quad (5.2.1)$$

wobei die differentielle Änderung $dI_S(t)/dt$ den entscheidenden Faktor für einen Vergleich der Durchmischungsgeschwindigkeiten innerhalb des gegebenen Intervalls darstellt. Der von $I_0 = 1$

abweichende Wert für die Verschiebung auf der Ordinatenachse ist dadurch begründet, dass die Intensität der Segregation auf die maximale Varianz und nicht auf den jeweiligen Anfangswert zu Beginn der Messung normiert wurde, sodass ein besserer Vergleich in Form von absoluten

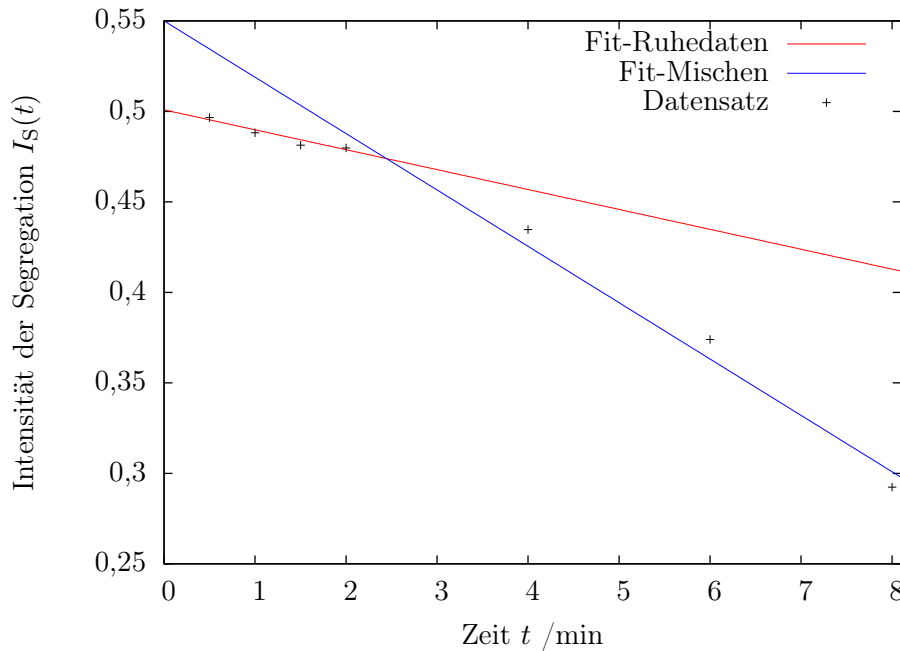


Abbildung 5.3: Zeitlicher Verlauf der Intensität der Segregation $I_S(t)$, berechnet aus den experimentellen Daten entsprechend der Beschreibung im Text. Ebenfalls beigefügt sind die linearen Regressionen für das ruhende und aktiv durchmischte Zeitintervall. Die Steigungen der Regressionsgeraden wurden zu $dI_{S,R}(t)/dt = -(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ und $dI_{S,M}(d)/dt = -(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ bestimmt.

Größen im Hinblick auf die Durchmischung möglich ist. Für eine separate Regression des aus der Fotoauswertung erhaltenen Datensatzes für die Intensität der Segregation wurde dieser zunächst in zwei Datensätze, entsprechend den vorliegenden Werten mit und ohne Partikelbewegung, geteilt, wobei der erste Datensatz die Werte für $t = 0 - 2 \text{ min}$ (Ruhedaten) und der zweite für $t = 2 - 8 \text{ min}$ (Mischen) enthielt. Aus der anschließenden linearen Regression wurden die beiden folgenden Werte für die differentielle Änderung der Intensität der Segregation erhalten:

$$\frac{dI_{S,R}(t)}{dt} = -(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{dI_{S,M}(d)}{dt} = -(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1},$$

wobei $dI_{S,R}(t)/dt$ und $dI_{S,M}(t)/dt$ die zeitliche Änderungsrate im ruhenden respektive im aktiv gemischten Bereich bezeichnet. Anhand der erhaltenen Werte ist ersichtlich, dass durch die Bewegung der SPP eine im Vergleich zur thermischen Diffusion dreifach schnellere Abnahme der Intensität der Segregation innerhalb des betrachteten Zeitintervalls erzielt wurde. Als weitere Nenngröße der Durchmischung wird im folgenden die unter Abschnitt 2.7 definierte Größe der Intensität des Mischens $I_M(t)$ analysiert, deren zeitlicher Verlauf nach Gleichung (2.7.5) direkt

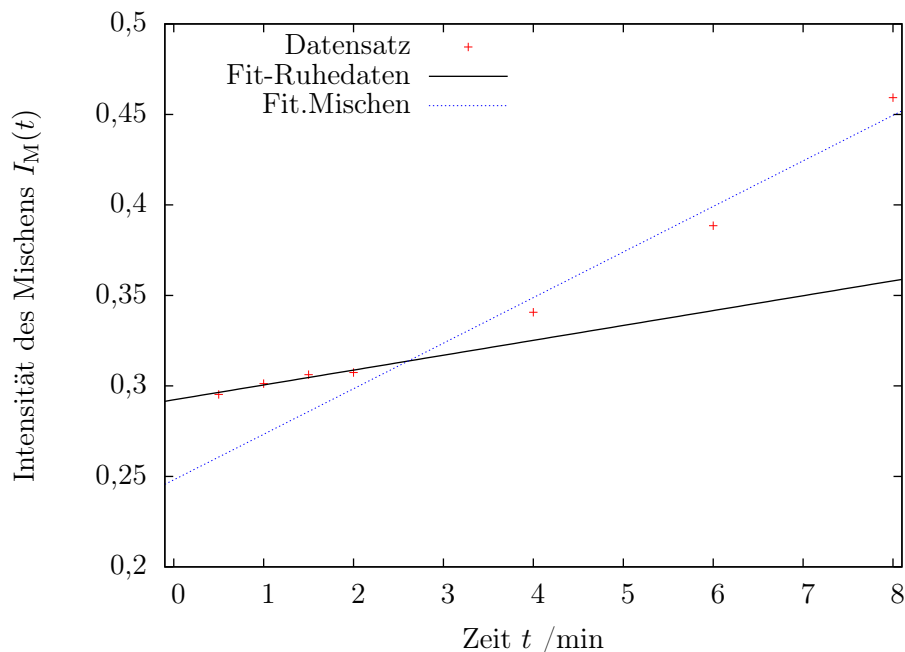


Abbildung 5.4: Zeitlicher Verlauf der nach Gleichung (2.7.5) berechneten Intensität des Mischens I_M . Die erhaltenen Daten wurden mittels linearer Regression für den ruhenden und aktiv gemischten Bereich approximiert. Die Steigungen der Regressionsgeraden wurden zu $dI_{M,R}(t)/dt = (0,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ und $dI_{M,M}(t)/dt = (2,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ bestimmt.

aus den ermittelten Werten für Intensität der Segregation bestimmt werden kann. Eine graphische Darstellung der Intensität des Mischens in Abhängigkeit von der Aufnahmezeit der Fotos ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Die bereits in Abbildung 5.3 deutlich sichtbaren Unterschiede zwischen dem thermisch diffusiven und aktiv gemischten Bereich fallen bei dieser Auftragsung noch stärker ins Gewicht. Die Abnahme der Intensität der Segregation durch thermische Diffusion bedingt lediglich eine marginale Änderung von $I_M(t)$, wohingegen die im aktiv gemischten Bereich erhaltenen Werte eine im Vergleich dazu deutliche Zunahme der Mischintensität hervorrufen. Die Daten wurden analog zur Intensität der Segregation für die beiden Mischbereiche (diffusiv und aktiv gemischt) mittels linearer Regression approximiert und die folgenden Werte für die differentielle Änderung der Mischintensität erhalten:

$$dI_{M,R}(t)/dt = (0,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$dI_{M,M}(t)/dt = (2,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

Aus den erhaltenen Steigungen ist ersichtlich, dass innerhalb der Fehlergrenzen die relative Zunahme in der Mischintensität im aktiv gemischten Bereich, verglichen mit der relativen Änderung in der Intensität der Segregation, deutlicher ausfällt. Ein detaillierteres Bild von der Mischintensität wird durch die Analyse der Datenpunkte erhalten. Die Werte für I_M liegen im zeitlichen Intervall von $t = 0 - 2 \text{ min}$ in einem relativ schmalen Bereich, mit einer oberen Schranke von $\varepsilon \leq 0,01$, um den Funktionswert des Achsenabschnitts der Regressionsgerade. Im Gegensatz dazu führt die aktive Durchmischung im Bereich von $t = 2 - 8 \text{ min}$ zu einer Gesamtänderung der Intensität des

Mischens von $\Delta I_M \approx 0,15$, was bezüglich einer zweiminütigen Sequenz eine Steigerung um den Faktor fünf darstellt. Im Hinblick auf den Betrag der Mischintensität ist auffällig, dass trotz einer bereits relativ geringen Intensität der Segregation mit $I_S = 0,28$ (zum Zeitpunkt $t = 8$ min), mit $I_M = 0,46$ lediglich die Hälfte der maximalen Mischintensität erreicht wurde. Dieser Sachverhalt ist jedoch darauf zurückzuführen, dass die Intensität der Segregation per Definition proportional zur Varianz und die Intensität des Mischens proportional zur Standardabweichung des örtlichen Konzentrationsprofils ist, d.h. es werden *a priori* erst für Werte der Intensität der Segregation mit $I_S \leq 0,25$ Mischintensitäten mit $I_M \geq 0,5$ erhalten. Nach den bisherigen Erkenntnissen stellt die Umrechnung von der Intensität der Segregation in die Mischintensität eine geeignete Methode dar, um Unterschiede in der Mischgeschwindigkeit besser zu visualisieren.

5.2.1 Skala der Segregation

In diesem Abschnitt wird auf die Auswertung der Skala der Segregation aus den erhaltenen Fotoaufnahmen eingegangen. Bevor eine systematische Auswertung erfolgen kann, muss zunächst anhand der vorliegenden Daten eingeschätzt werden, welche der unter Abschnitt 2.7.2 vorgestellten Berechnungswege ein adäquates Auswertungsverfahren darstellt. Für einen Vergleich der örtlichen Konzentrationsprofile (roter Farbkanal \rightarrow Titangelb) zu Beginn der Messreihe (während der thermischen Diffusion), d.h. bei $t = 0,5$ min und nach der aktiven Durchmischung bei $t = 8$ min, sind in Abbildung 5.5 die aus den Rohdaten erhaltenen Höhenbilder gezeigt (nach zuvor erfolgter Normierung der Bildmatrizen, vgl. Abschnitt 5.1). Die orange-gelb farbigen Bereiche kennzeichnen Gebiete hoher, die violett farbigen Bereiche Gebiete niedriger Konzentration. Es ist zu erkennen, dass bereits zu Beginn der Messreihe bei $t = 0,5$ min sowohl in Gebieten niedriger (x -Pixel: 0-40) als auch hoher Konzentration (x -Pixel: 90-120) deutliche Konzentrationsschwankungen entlang der sich in y -Richtung erschließenden Fläche auftreten und die Genauigkeit der verwendeten Messmethode widerspiegelt. Das Konzentrationsprofil der Aufnahme bei $t = 8$ min zeigt innerhalb der zuvor beschriebenen Areale ein ähnliches Bild, jedoch sind vor allem um den Bereich der ursprünglichen Trennlinie bei $x \approx 60$ px ($x \approx 1100 \mu\text{m}$) markante Unterschiede zu erkennen. Aus den anfangs noch eher großflächigen Bereichen ähnlicher Konzentration gehen nach einer teilweisen Durchmischung fadenartige, komplexe Strukturen gleicher Konzentration hervor, deren Strukturbreite im Bereich von 5 – 10 px liegt, was bei gegebenem Maßstab einer Breite von 80 – 160 μm entspricht. Die so erhaltene Textur stellt eine lokale Variation von Bereichen niedriger und hoher Konzentration in Bezug auf den ideal durchmischten Zustand der Konzentration \bar{a} dar und bedeutet gleichzeitig eine effektive Vergrößerung der Grenzfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten auf kleinstem Raum. Eine dreidimensionale Darstellung der Aufnahme bei $t = 8$ min ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Anhand der hier gezeigten Textur wird ersichtlich, dass durch die Überlagerung von Bildfehler und realem Konzentrationsprofil eine äußerst komplexe, dreidimensionale Struktur mit lokalen Schwankungen der Konzentration entsteht. Eine Berechnung der Skala der Segregation auf Basis von Gleichung (2.7.11) liefert aufgrund dessen keine zuverlässigen Werte für die lokale Größenordnung der Trennung, da die strukturellen Änderungen im Übergangsbereich durch die globalen Bildfehler überkompensiert werden. DANCKWERTS kommt bereits zu der Schlussfolgerung, dass eine Bestimmung von $I_K(t)$ dadurch erschwert wird, dass die Länge X des Auswertungsareals einen starken Einfluss auf die Größe der Fluktuationen

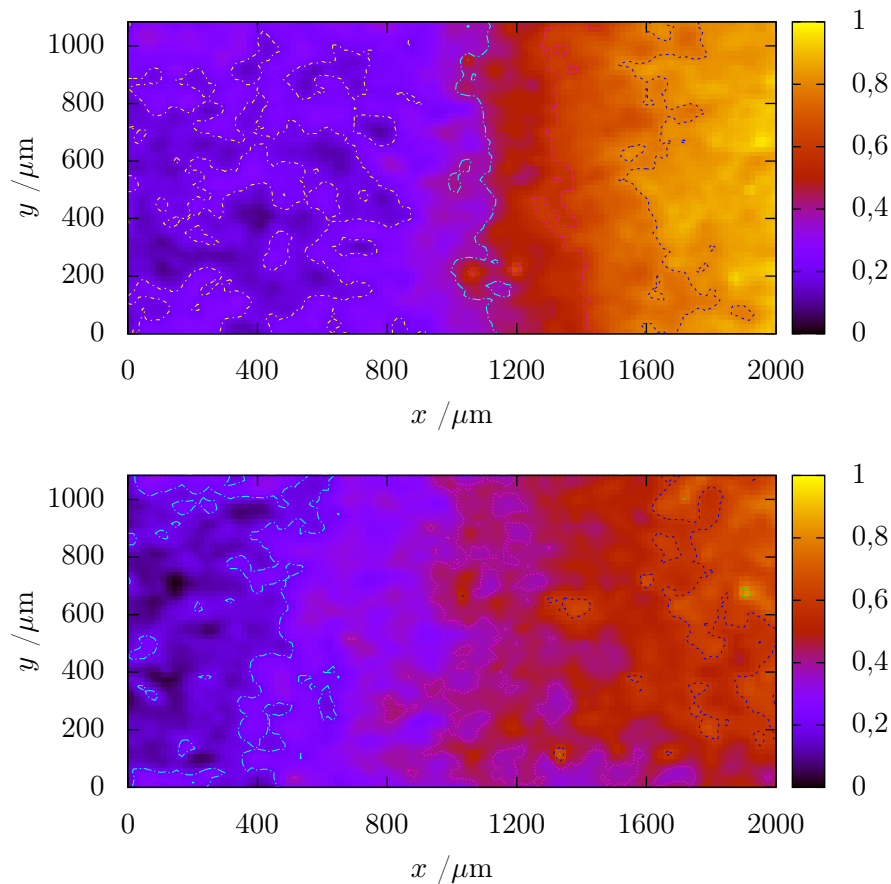


Abbildung 5.5: Falschfarbendarstellung der ortsaufgelösten Konzentrationsprofile $a(x, y, t)$ in Form von Höhenbildern (Konturplot). Oben ist das Profil der Aufnahme bei $t = 0,5$ min und darunter bei $t = 8$ min gezeigt. Die gezeigten Isolinien (Konturlinien) sind farbig unterlegt und kennzeichnen Orte mit gleicher Konzentration. Die Konzentrationsabstände der Isolinien entsprechen der gewählten Einteilung der Farbskala.

des Flächenintegrals $\sigma_j^2(t)$ ausübt und somit eine genaue Bestimmung von dessen Varianz als problematisch anzusehen ist. In gleicher Weise wird eine Bestimmung der vorliegenden Grenzfläche beeinträchtigt, sodass die Skala der Segregation auch hierüber nicht zugänglich ist. Als Folge dessen kann für die in dieser Arbeit verwendete Messmethode lediglich eine qualitative Abschätzung der Skala der Segregation erfolgen. Für das betrachtete Areal können auf Basis der obigen Diskussion die beiden folgenden Werte zu Beginn und nach der Durchmischung abgeschätzt werden, wobei sich letztere ausschließlich auf die deutlichen Änderungen im Übergangsbereich der ursprünglichen Grenzlinie bezieht:

$$\begin{aligned}
 I_K^{-1}(t = 0,5 \text{ min}) &= 35 \pm 5 \text{ px} & I_K^{-1}(t = 8 \text{ min}) &= 8 \pm 3 \text{ px} \\
 &= 570 \pm 80 \mu\text{m} & &= 130 \pm 50 \mu\text{m}.
 \end{aligned}$$

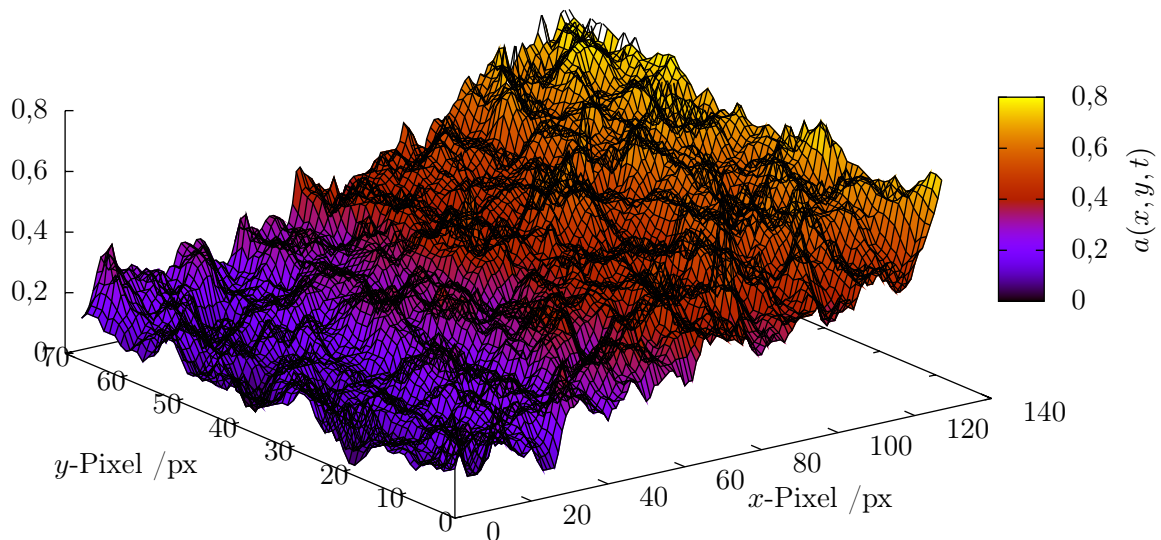


Abbildung 5.6: Dreidimensionale Darstellung des bei $t = 8$ min aufgenommenen Fotos.

5.2.2 Verifizierung des Modells

Zur Überprüfung der Gültigkeit der für die Datenauswertung verwendeten Methodik, im Hinblick auf die Berechnung der Intensität der Segregation aus den aufgenommenen Bildinformationen des roten Farbkanals, werden in diesem Abschnitt die weiteren Farbkanäle (grün und blau), sowie das resultierende Summensignal (Graustufenbild) auf deren Verlauf der Intensität der Segregation untersucht. Der rote Farbkanal wurde in der bisherigen Auswertung mit der Farbintensität des gelben *Tracer*-Farbstoffs Titangelb in Verbindung gesetzt. Nach den Gesetzen der additiven Farbmischung, welche die theoretische Grundlage für das Entstehen von Farbfotos bei der Aufnahme mit einer Digitalkamera bildet,^[BBS05] ist die Farbe Gelb anteilig aus den Intensitätswerten des roten und grünen Farbkanals zusammengesetzt,^[BNS04] wodurch der theoretische Rahmen für eine Korrelation zwischen der Intensität des Farbstoffs und den Bildinformationen aus den entsprechenden Farbkanälen gegeben ist. Die Berechnung der Intensität der Segregation erfolgt für die weiteren Farbkanäle in analoger Weise zur Auswertung des roten Farbkanals innerhalb des gleichen Analysebereichs. Der zeitliche Verlauf der Intensität der Segregation aus den Daten des grünen und blauen Farbkanals ist in Abbildung 5.7 zusammengefasst dargestellt. Die aus dem grünen Farbkanal erhaltenen Werte weisen grundsätzlich einen ähnlichen, zeitlichen Verlauf wie die Werte aus dem roten Farbkanal auf. Eine Unterscheidung des diffusiven und aktiv gemischten Zeitintervalls fällt jedoch weniger deutlich aus, was insbesondere bei den Werten aus dem blauen Farbkanal ins Gewicht fällt. Diese sollten theoretisch mit der Farbintensität des blauen *Tracer*-Farbstoffs Coomassie Brillant Blau G250 korrelieren, und eine Auswertung der Intensität der Segregation auf Grundlage dessen ermöglichen. Ein Vergleich mit den jeweils nach der Normierung erhaltenen Konzentrationsprofilen der drei Farbkanäle (vgl. Abbildung 2.17) zeigt jedoch, dass die Konzentrationsschwankungen innerhalb der Plateaubereiche, d.h. $a_t(x) \rightarrow 0$ respektive

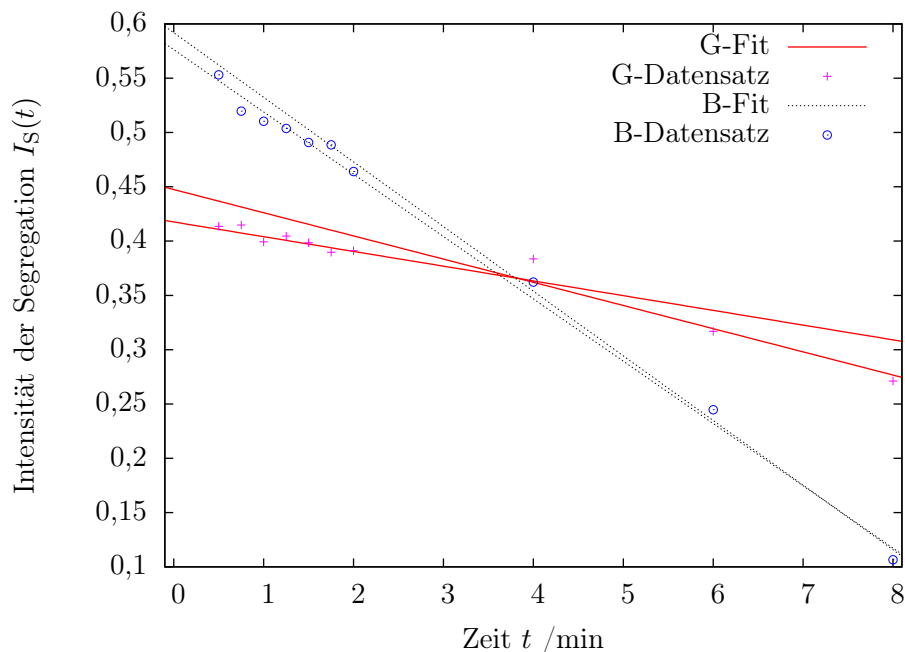


Abbildung 5.7: Graphische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Intensität der Segregation für die aus dem grünen (G-Datensatz) und blauen (B-Datensatz) Farbkanal erhaltenen Daten. Ebenfalls beigelegt sind die aus der linearen Regression erhaltenen Fitfunktionen (G-Fit und B-Fit).

$a_t(x) \rightarrow 1$, sowohl bei den Daten des grünen als auch bei denen des blauen Farbkanals deutlich größer sind, als die aus dem roten Farbkanal erhaltenen Daten. Für eine genauere Beurteilung der Fehlerquelle sind die absoluten Farbintensitäten in Abbildung 5.8 für die jeweiligen Farbkanäle gezeigt. Grundsätzlich ist zu erkennen, dass die maximalen Wertschwankungen in den Farbkanälen mit $\Delta_{F, \max} \approx \pm 4$ in einer ähnlichen Größenordnung liegen, d.h. der systematische Fehler ist für jeden Farbkanal in etwa gleich groß. Werden jedoch die maximalen Farbintensitäten innerhalb der Plateaubereiche miteinander verglichen, so lässt sich eine signifikante Abstufung von rot nach blau erkennen. Daraus folgt, dass der relative Messfehler im blauen Farbkanal am größten und im roten Farbkanal am geringsten ist. Es ist daher anzunehmen, dass der systematische Fehler, der bei der Auswertung der Intensität der Segregation aus den Messdaten des blauen Farbkanals auftritt, so groß ist, dass keine Unterscheidung zwischen der Mischgeschwindigkeit des diffusiven und aktiv gemischten Zeitintervalls möglich ist. Aus Abbildung 5.8 geht hervor, dass die Farbintensitäten entlang des gesamten Analysebereichs ungleich null sind und daher eine wechselseitige Beeinflussung im Summensignal zu erwarten ist. Auf Basis dieser Erkenntnisse sollte bei der Verwendung von farbintensiveren Flüssigkeiten eine reduzierte Störempfindlichkeit erhalten werden.

Für eine abschließende Beurteilung wird die Intensität der Segregation aus dem Graustufenbild, d.h. einer Überlagerung aller drei Farbkanäle eines Fotos, untersucht. Der erhaltene, zeitliche Verlauf der Intensität der Segregation ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die additive Wirkung des roten und grünen Farbkanals zu einer Unterscheidung zwischen dem

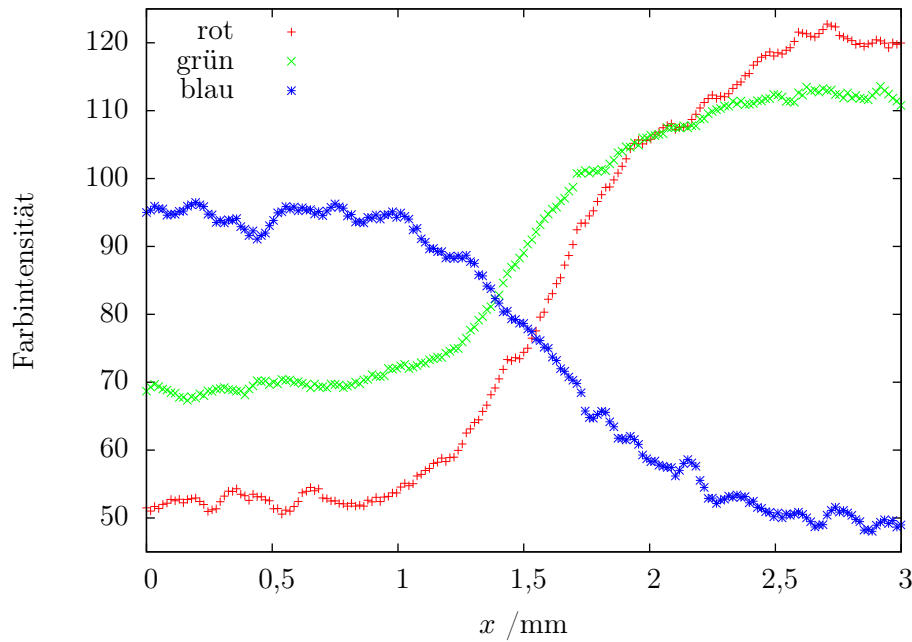


Abbildung 5.8: Zusammenfassende Darstellung der absoluten Farbintensitäten für die jeweiligen Farbkanäle (rot, grün, blau) einer Beispielaufnahme. Der Bildausschnitt des Fotos wurde zuvor auf den gezeigten x -Bereich reduziert und pro Pixel die mittlere Farbintensität entlang der y -Richtung berechnet.

diffusiven und aktiv gemischten Zeitintervall führt. Mittels linearer Regression konnten die beiden folgenden Werte für die differentielle Änderung der Intensität der Segregation bestimmt werden:

$$\frac{dI_{S,R}(t)}{dt} = -(0,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1},$$

$$\frac{dI_{S,M}(d)}{dt} = -(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

Die erhaltenen Werte zeigen, dass die Abnahme der Intensität der Segregation innerhalb des aktiv gemischten Bereichs ebenfalls ungefähr um einen Faktor drei schneller als durch thermische Diffusion erfolgt. Die relative Änderung der Mischgeschwindigkeiten steht damit im Einklang zu den erhaltenen Werten aus dem roten Farbkanal, jedoch ist ein Unterschied in den absoluten Werten zu verzeichnen. Zusammenfassend kann folglich die Gültigkeit der verwendeten Auswertungsmethode, mit Spezifizierung des roten Farbkanals, festgestellt werden. Da der rote Farbkanal die Konzentrationsunterschiede der hier verwendeten Flüssigkeiten am besten zeigt, wird dieser für die nachfolgenden Experimente weiterhin verwendet. Es ist zu berücksichtigen, dass dieser Umstand nur für die untersuchten Flüssigkeiten gültig ist und für andere Flüssigkeiten nicht in analoger Weise angewendet werden kann. Um einen geringen systematischen Fehler zu erhalten, ist die Auswertung demnach auf Basis eines möglichst störungsfreien, örtlichen Konzentrationsprofils mit hoher Farbintensität, das den unter Abschnitt 2.7 angeführten Randbedingungen genügt, durchzuführen. Die farbkanalreduzierte Auswertung der Daten stellt in diesem Zusammenhang eine mögliche Methode dar, um Störsignale aus der Messung herauszufiltern. Darüber hinaus ist bei der Angabe von absoluten Änderungen der Mischgeschwindigkeit immer eine detaillier-

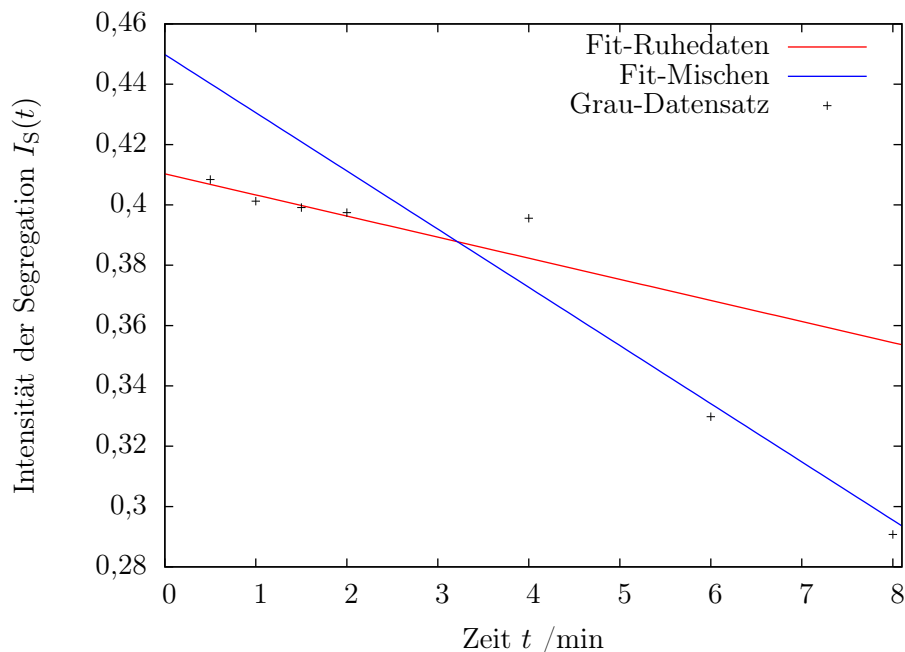


Abbildung 5.9: Zeitlicher Verlauf der Intensität der Segregation, basierend auf dem Summensignal der den Farbkanälen entsprechenden Intensitätswerte (Graustufenbild). Beigefügt sind die aus der linearen Regression erhaltenen Fitfunktionen.

te Beschreibung der verwendeten Messmethode und deren Genauigkeit von Bedeutung, da nur so ein quantitativer Vergleich der Mischgeschwindigkeiten zwischen verschiedenen Experimenten möglich ist.

5.3 Schrittzahlabhängige Untersuchungen

In den nachfolgenden Experimenten wurde die Intensität der Segregation in Abhängigkeit von der Schrittzahl Λ untersucht. Da die Bewegung der Partikel grundsätzlich eine periodische Abfolge einer Sequenz von Λ Schritten in $+x$ Richtung, gefolgt von Λ Schritten in $-x$ Richtung darstellt, wobei die Schrittweite der eines Doppelpulses von $\Delta x = 10 \mu\text{m}$ entspricht, geht mit der Änderung der Schrittzahl Λ eine Änderung der Translationsamplitude und der Frequenz einher (vgl. Gleichung (4.2.1) und (4.2.2)). Da die Partikelbewegung einen Energieübertrag auf die Flüssigkeitslamellen leistet und sich somit mit Λ die Bewegung der Flüssigkeit ändert, gibt es eine Auswirkung auf die resultierende Mischgeschwindigkeit. Aufgrund der Beeinflussung der Digitalkamera während der Magnetfeldpulsungen wurden die Experimente in der Art gestaltet, dass vor Beginn und nach Beendigung der Pulsung ein Foto aufgenommen wurde. Die Dauer der Experimente wurde auf einen Zeitraum von acht Minuten festgelegt, was nach bisherigen Beobachtungen innerhalb eines linearen Regimes der zeitlichen Abnahme der Intensität der Segregation liegt, sodass in erster Näherung eine konstante Mischgeschwindigkeit $dI_S(t)/dt$ angenommen werden kann.

Für die Durchführung der Experimente wurde das unter Abschnitt 4.1 vorgestellte IrMn/CoFe Schichtsystem verwendet, aufgrund der durch die 15 nm Ta erhöhten Stabilität der Proben. Zur Einschätzung der Reproduzierbarkeit und Fehlertoleranz wurden für die untersuchten Schrittzahlen jeweils zwei Experimente (Doppelbestimmung) durchgeführt. Die Größe der Auswertungsareale wurde so gewählt, dass vergleichbare Volumina mit einer möglichst geringen Streuung erhalten wurden. Die Partikelkonzentration wurde während der kompletten Messreihe gleich gehalten (vgl. Abschnitt 4.4). Der den Bildern zu Grunde liegende Maßstab entsprach: $50 \text{ px} \hat{=} 1 \text{ mm}$. Ausgangspunkt für die Festlegung der Areele war jeweils die Trennlinie, welche den Auswertungsbereich in ungefähr zwei gleich große Teilgebiete links und rechts davon halbierte. Die daraus resultierenden Volumina lagen innerhalb eines Bereichs von $V = 3,2 \pm 0,4 \mu\text{L}$. Die Pulsung wurde mit einer Doppelpulslänge von $t_{\text{dp}} = 500 \text{ ms}$ und Stromstärken von $I_x = 2 \text{ A}$ und $I_z = 1 \text{ A}$ für die Erzeugung der Magnetfelder konfiguriert. Die Schrittzahl Λ wurde für Werte von $\Lambda = 0, 1, 5, 10$ und $\Lambda = 50$ untersucht. Die experimentellen Parameter, sowie die aus der Auswertung erhaltenen Daten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die dargestellten Werte für die Mischgeschwindigkeiten $dI_S(t)/dt$ entsprechen den Mittelwerten aus der Doppelbestimmung und die angegebenen Fehler den Abweichungen zum Mittelwert. Anhand der bei einer Doppelbestimmung auftretenden

	Schrittzahl Λ				
	0	1	5	10	50
$\Delta x [\mu\text{m}]$	0	10	50	100	500
$\bar{V} [\mu\text{L}]$	2,8	3,2	2,8	3,5	3,6
$dI_S(t)/dt [10^{-2} \text{ min}^{-1}]$	1,00	1,63	2,0	2,25	2,38
$\Delta dI_S(t)/dt [10^{-2} \text{ min}^{-1}]$	0,13	0,13	0,5	0,13	0,38

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der aus den Doppelbestimmungen erhaltenen Mittelwerte für die zeitliche Änderungsrate der Intensität der Segregation für verschiedene Schrittzahlen Λ . Ebenfalls beigefügt ist der jeweilige Fehler $\Delta dI_S(t)/dt$, welcher der Abweichung der Einzelwerte vom angegebenen Mittelwert entspricht, sowie die entsprechenden mittleren Volumina.

Größe der Fehler ist zu erkennen, dass die Experimente nur in einem gewissen Rahmen reproduzierbar sind und lediglich eine grundlegende Tendenz für den Zusammenhang zwischen der zeitlichen Änderung der Intensität der Segregation und der Konfiguration der Partikelbewegung liefern (siehe Kapitel 6). Zur graphischen Illustration sind die Werte aus Tabelle 5.1 in Abbildung 5.10 dargestellt. Der so erhaltene, hyperbolische Verlauf beschreibt eine starke Änderung in der Mischgeschwindigkeit im Bereich von $\Lambda = 0$ bis 10 und strebt anschließend für größere Werte von Λ asymptotisch einem Grenzwert entgegen. Die vorliegenden Daten wurden mittels nichtlinearer Regression mit einer exponentiell abklingenden Funktion, der Form:

$$\frac{dI_S(\Lambda, t)}{dt} = A + B \cdot \exp[-\gamma \cdot \Lambda]$$

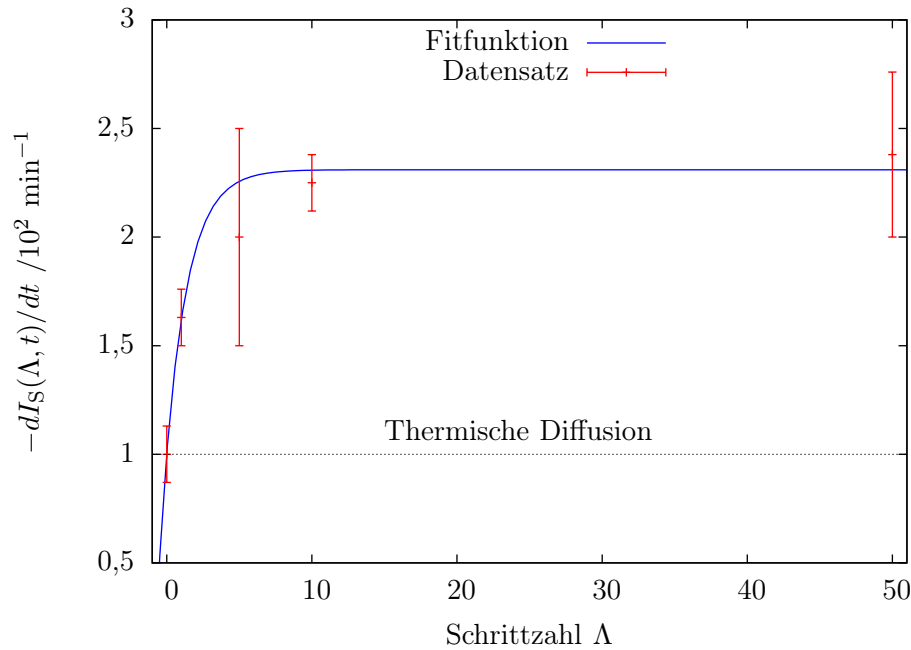


Abbildung 5.10: Zeitliche Änderung der Intensität der Segregation in Abhängigkeit von der Schrittzahl Λ . Beigefügt ist die aus der Regression erhaltene Fitfunktion.

approximiert. Die Fitparameter konnten zu:

$$A = -(2,31 \pm 0,06) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \quad B = (1,31 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$\gamma = 0,64 \pm 0,15$$

bestimmt werden. Der Parameter A entspricht dabei dem Maximalwert der Mischgeschwindigkeit $dI_{S,\max}/dt$. Die Zunahme der differentiellen Änderungsrate für Schrittzahlen mit $\Lambda \leq 10$ bedeutet, dass ein Minimalwert für die Translationsamplitude benötigt wird, um eine signifikante Zunahme in der Mischgeschwindigkeit im Vergleich zur thermischen Diffusion zu erzielen. Für Schrittzahlen $\Lambda \geq 10$ wird für die gewählte Mischkonfiguration (vgl. Abschnitt 4.2) ein asymptotischer Verlauf beobachtet, d.h. dass die Mischgeschwindigkeit nicht weiter zunimmt.

Werden die hier bestimmten Mischgeschwindigkeiten für $\Lambda = 0$ und $\Lambda = 50$ mit den unter Abschnitt 5.2 erhaltenen Werten für das diffusive und aktiv gemischte Zeitintervall verglichen, so zeigt sich für die thermische Diffusion mit $dI_S(t)/dt = (1,00 \pm 0,13) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (vgl. Abschnitt 5.2) und $dI_S(t)/dt = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ eine Übereinstimmung innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen. Im aktiv gemischten Zeitbereich ist jedoch ein Unterschied in den Mischgeschwindigkeiten mit $dI_S(t)/dt = (3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (vgl. Abschnitt 5.2) und $dI_S(t)/dt = (2,38 \pm 0,38) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ auszumachen. Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass die Flüssigkeitsvolumina bei den schrittzahlabhängigen Untersuchungen mehr als doppelt so groß gewesen sind wie unter Abschnitt 5.2. In Anbetracht der Zeitskala, auf der die Durchmischung stattfindet ist eine zusätzliche Mischzeit von zwei Minuten ausreichend, um bei einem mehr als doppelt so großen Flüssigkeitsvolumen eine ähnliche Gesamtänderung in der

Intensität der Segregation zu erzielen. Weiterhin zeigt ein Vergleich der Anfangswerte für die Intensität der Segregation, dass mit $I_S(t = 0 \text{ min}) = 0,5$ (vgl. Abschnitt 5.2) ein deutlich geringeres Diffusionspotential als bei den schrittzahlabhängigen Untersuchungen mit Werten im Bereich von $I_S(t = 0 \text{ min}) = 0,65 \pm 0,5$ vorlag. Grundsätzlich ist demnach eine erhöhte Diffusionsrate entsprechend dem Konzentrationsgradient $\vec{\nabla}c$ im Übergangsbereich zu erwarten. In Relation zum untersuchten Flüssigkeitsvolumen ist diese Steigerung jedoch nicht ausreichend, um bei gleicher Mischkonfiguration eine identische Mischgeschwindigkeit hervorzurufen. Für eine weitere Diskussion sei an dieser Stelle auf Kapitel 6 verwiesen.

5.4 Zeitabhängige Untersuchungen

Das in diesem Abschnitt durchgeführte Experiment diente der Untersuchung der Flüssigkeitsdurchmischung über einen längeren Zeitraum, um auf Grundlage des zeitlichen Verlaufs der Intensität der Segregation eine Aussage über die der Durchmischung zu Grunde liegenden Kinetik treffen zu können. Durch die erhöhten Anforderungen an die Stabilität der Proben für größere Experimentierzeiten, wurde für dieses Experiment ebenfalls das IrMn/CoFe Schichtsystem mit einer 15 nm Ta Deckschicht verwendet (vgl. Abschnitt 4.1). Das Experiment bestand aus einer sukzessiven Abfolge von sieben Mischsequenzen mit einer jeweiligen Dauer von $t = 4 \text{ min}$. Vor Beginn der Messung und nach jeder Mischsequenz wurden jeweils zwei Fotos aufgenommen, um so einen Fehler für die erhaltenen Werte abschätzen zu können. Um einen möglichst großen Effekt auf die zeitliche Abnahme der Intensität der Segregation auszuüben, wurde auf Grundlage der bisherigen Ergebnisse, die Pulsung mit einer Schrittzahl von $\Lambda = 50$, d.h. $\Delta x = 500 \mu\text{m}$, vollzogen (vgl. Abschnitt 5.3). Für die Erzeugung der Magnetfelder H_x , H_z wurden die Stromstärken $I_x = 2 \text{ A}$ respektive $I_z = 1 \text{ A}$ verwendet, bei einer vorgegebenen Doppelpulslänge von $t_{dp} = 500 \text{ ms}$.

Die Auswertung der Messdaten wurde wie in Abschnitt 5.1 beschrieben mit der Software MIX-MATH durchgeführt. Das für die Auswertung analysierte Areal umfasst ein Flüssigkeitsvolumen von $V = 1,8 \pm 0,1 \mu\text{L}$ und liegt damit innerhalb der gleichen Größenordnung wie die bisher betrachteten Volumina. Eine Auftragung der erhaltenen Werte für die Intensität der Segregation gegen die Aufnahmezeit ist in Abbildung 5.11 gezeigt. Der Fehler für die Intensität der Segregation konnte aus der Abweichung vom Mittelwert der Doppelmessung zu $\Delta I_S(t) = 0,01$ bestimmt werden und steht repräsentativ für die Genauigkeit der Messreihe. Für eine weitere Diskussion der Intensität der Segregation wurden die in Abbildung 5.11 dargestellten Daten mittels einer zeitlich abklingenden Exponentialfunktion, der Form:

$$I_S(t) = A + B \cdot \exp[-\gamma \cdot t] \quad (5.4.1)$$

approximiert. Die aus der Regression erhaltenen Werte für die Fitparameter sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} A &= 0,27 \pm 0,03 & B &= 0,40 \pm 0,03 \\ \gamma &= 0,09 \pm 0,02 \text{ min}^{-1}, \end{aligned}$$

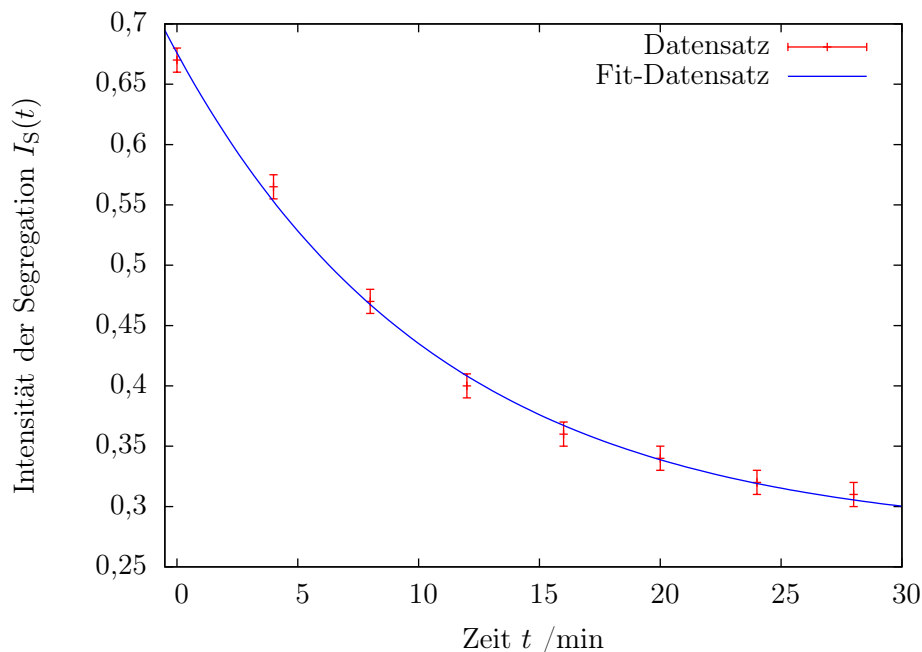


Abbildung 5.11: Zeitlicher Verlauf der Intensität der Segregation aus den erhaltenen Messwerten. Die Daten wurden mittels einer exponentiellen Regression approximiert.

wobei der Fitparameter A in diesem Fall den Wert der Intensität der Segregation für $t \rightarrow \infty$ darstellt und somit dem asymptotischen Grenzwert für die Durchmischung im mathematischen Sinn entspricht. Es sollte jedoch berücksichtigt werden, dass der Prozess der thermischen Diffusion für $t \rightarrow \infty$ im Falle mischbarer Flüssigkeiten zu einer vollständigen Durchmischung führt. Anhand des erhaltenen Verlaufs ist ersichtlich, dass die zeitliche Abnahme der Intensität der Segregation innerhalb des Intervalls von $t = 0 - 8$ min gut durch eine lineare Funktion approximiert werden kann und bestätigt damit die Beobachtungen aus den vorherigen Messungen. Der Betrag der Mischgeschwindigkeit wurde ebenfalls innerhalb des linearen Regimes analysiert und ist zum Vergleich mit den Ergebnissen der vorherigen Messungen in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Anhand

	IrMn/NiFe	IrMn/CoFe	IrMn/CoFe
	5.2	5.4	5.3
V [μL]	$1,4 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$
$-dI_S(t)/dt$ [10^{-2} min^{-1}]	$3,1 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,2$	$2,38 \pm 0,38$

Tabelle 5.2: Vergleichende Zusammenstellung der differentiellen Änderung der Intensität der Segregation für die verschiedenen Flüssigkeitsvolumina (Auswertungsareale) und Schichtsysteme (mit darunter befindlichen Abschnittsverweisen), bei einer jeweiligen Schrittzahl von $\Lambda = 50$.

der Daten ist ersichtlich, dass eine gewisse Korrelation zwischen den analysierten Volumina und den erhaltenen Werten der zeitlichen Abnahme der Intensität der Segregation unter der Berücksichtigung, dass die Daten aus unterschiedlichen Messreihen entstammen, vorliegt. Des Weiteren

ist eine Tendenz zu erkennen, dass die Mischgeschwindigkeit bei konstanter Mischkonfiguration für kleiner werdende Volumenelemente, mit zentraler Ausrichtung an der ursprünglichen Trennlinie zu Beginn des Experiments, zunimmt. Dies lässt sich anhand des Modells der lamellaren Schichtenströmung erklären. Die aus der Präparation der hydrostatischen Anfangsbedingungen resultierende Grenzfläche befindet sich im Zentrum des Auswertungsvolumens und steht senkrecht auf der lamellaren Bewegung der Flüssigkeiten. Aufgrund dessen ist die Vergrößerung der Grenzfläche in räumlicher Nähe zur anfänglichen Trennlinie am größten und damit auch die Mischgeschwindigkeit. Wird das Volumen entlang der x -Richtung reduziert, so nimmt der relative Anteil der erhöhten Durchmischung im Bezug auf das gesamte Auswertungsvolumen zu, wodurch die Mischgeschwindigkeit steigt.

Eine Betrachtung des Verlaufs für Zeiten $t \geq 8$ min, d.h. außerhalb des linearen Regimes, zeigt einen exponentiellen Abfall der Intensität der Segregation, deren Betrag sich, entsprechend der verwendeten Fitfunktion, einem asymptotischen Grenzwert annähert, welcher in diesem Fall zu $I_S(t) = 0,27 \pm 0,03$ bestimmt werden konnte. Im Hinblick auf die Durchmischung stellt sich offensichtlich bei der gegebenen Konfiguration ein Sättigungszustand ein, bei dem die mischunterstützende Wirkung der Partikelbewegung aussetzt. Als Beweis dafür, dass die reduzierte Mischgeschwindigkeit nicht von einem Ausfall der Partikelbewegung stammt, wurde im Anschluss an das Experiment ein Video aufgezeichnet, welches dem Dokument beigelegt ist. Im Video ist zu erkennen, dass trotz der Dauer des Experiments von 28 min, noch ein Großteil der auf der Probe befindlichen Partikel adressiert werden kann, obwohl die Substratoberfläche im Vorfeld nicht chemisch modifiziert wurde. Das erhaltene Resultat steht daher offensichtlich im Zusammenhang mit der Konfiguration der Partikelbewegung während des Experiments. Die derzeitigen Einstellungen bewirken eine zeitlich periodischen Translation der Partikel, wobei Frequenz und Amplitude der Oszillation während des Experiments konstant gehalten werden. Es erscheint intuitiv verständlich, dass der Effekt der Translationsamplitude von $\mathcal{A} = 500 \mu\text{m}$ zu Beginn des Experiments am Größten ist, da die Breite des Übergangsbereichs $\Delta u < \Delta x$ ist. Bei zunehmender Dauer des Experiments steigt der Durchmischungsgrad an und die Breite des Übergangsbereichs wird vergrößert, sodass $\Delta u > \Delta x$ ist. Folglich ist die Größe der Translationsamplitude nicht mehr ausreichend, um einen sichtbaren Einfluss auf die Steigerung der Durchmischung auszuüben, was sich in einer exponentiellen Abnahme in der Mischgeschwindigkeit widerspiegelt. Im Hinblick auf das Modell der effektiven Streckung und Faltung der Flüssigkeitslamellen von OTTINO, muss für eine zeitlich anhaltende Steigerung der Mischeffizienz die Translation der Partikel moduliert werden, sodass für $\Delta u > \Delta x$ eine anhaltende Vergrößerung der Grenzfläche erreicht wird.^[OW04]

Einen weiteren wichtigen Aspekt bei der Analyse des zeitlichen Verlaufs der Intensität der Segregation stellt die Kinetik der Durchmischung dar. Unter Abschnitt 2.7.1 wurde angesprochen, dass die Kinetik in sequenziellen Mischprozessen in erster Näherung durch eine Reaktion erster Ordnung, in Analogie zur chemischen Kinetik, modelliert werden kann. Im Hinblick auf die erhaltenen Resultate (vgl. Abbildung 5.11) und die für die Approximation verwendete Exponentialfunktion, liegt eine Übereinstimmung mit dem theoretischen Verlauf einer Reaktion 1. Ordnung vor. Die Größe A stellt im Hinblick auf die Herleitung von Gleichung (2.7.7) eine Integrationskon-

stante und der Fitparameter B die modifizierte Amplitude dar. Die Summe der beiden Parameter entspricht dem Anfangswert der Intensität der Segregation zum Zeitpunkt $t = 0$ min und lässt die experimentelle Abweichung zu einem ideal segregierten Zustand mit $I_S(t = 0 \text{ min}) = 1$ erkennen. Der Parameter γ entspricht der Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion und kann für die Angabe von typischen Halbwertszeiten der Durchmischung verwendet werden. In entsprechend modifizierter Form ist die Zeit $t_{1/n}$, nach der die Intensität der Segregation auf das $1/n$ -fache des Ausgangswertes abgefallen ist, gegeben durch:

$$t_{1/n} = -\ln \left[\frac{I_0/n - A}{B} \right] \cdot \gamma^{-1} \quad n \in \mathbb{N}, \quad (5.4.2)$$

mit den Fitparametern A , B und γ (vgl. Gleichung (5.4.1)). I_0 entspricht der Intensität der Segregation zum Zeitpunkt $t = 0$. Die Normierung auf I_0 ist erforderlich, um mit der Zeit $t_{1/n}$ die relative Änderung im Bezug auf den der Messung zu Grunde liegenden Ausgangszustand zu beschreiben, da aufgrund der nicht idealen Segregation bereits zu Beginn ein Wert von $I_S(t) < 1$ vorliegt. Da der natürliche Logarithmus nur für positive Argumente einen Wert liefert, muss die notwendige Bedingung von $n < I_0/A$, d.h. $n < 2,48$ erfüllt sein, was, unter der Berücksichtigung von $n \in \mathbb{N}$, bedeutet, dass lediglich eine Halbwertszeit für die Durchmischung im untersuchten System angegeben werden kann. Für die Angabe von $t_{1/n}$ mit $n \geq 3$ ist erforderlich, dass die zunächst eintretende Stagnation der Intensität der Segregation durch eine weitere Erhöhung der Durchmischung des Systems aufgehoben wird. Durch Einsetzen der Fitparameter und dem aus der Regression erhaltenen Wert für I_0 wird die folgende Halbwertszeit (mit Maximalfehler) für das System erhalten:

$$t_{1/2} = 20,9 \pm 0,7 \text{ min.}$$

Eine Einordnung der Halbwertszeit in den zeitlichen Verlauf der Intensität der Segregation (vgl. Abbildung 5.11) zeigt, dass ein Großteil der zeitlichen Abnahme bereits innerhalb des Zeitbereichs von $0 \leq t \leq t_{1/2}/2$ von I_0 auf $2/3 \cdot I_0$ erfolgt. Aufgrund dessen muss die Mischkonfiguration bereits für Zeiten von $t \leq t_{1/2}/2$ geändert werden, um auf die Verbreiterung der Grenzfläche im Übergangsbereich und den reduzierten Konzentrationsgradienten $\vec{\nabla}(c)$ reagieren zu können.

Ein weiterer Effekt, der während der zeitabhängigen Untersuchung der Intensität der Segregation beobachtet werden konnte, tritt in Form einer räumlichen Verschiebung des Schwerpunktes der Konzentrationsprofile auf. Im Hinblick auf die nicht lineare Regression der Messdaten mittels der in Gleichung (5.1.2) dargestellten BOLTZMANN-Funktion drückt sich dies in Form einer Änderung des Werts x_0 aus. Ein zeitlicher Vergleich der approximierten Konzentrationsprofile $a_t(x)$ ist in Abbildung 5.12 gezeigt. Die erhaltene Verschiebung von x_0 konnte bei einer überprüfenden Auswertung des grünen und blauen Farbkanals in der gleichen Größenordnung reproduziert werden. Eine mögliche Erklärung des Effekts ist, dass die gewählte Pulsconfiguration effektiv keine Translation der Partikel in $\pm x$ Richtung im Bezug auf den Ausgangspunkt darstellt, sondern vielmehr am Ort der Amplitude beginnt. Der eigentliche Mittelwert der Schwingung liegt somit um $\Lambda/2 \cdot 10 \mu\text{m}$ in $+x$ Richtung zum Startpunkt der Partikelbewegung verschoben. Beim Impulsübertrag auf die Lamellen findet zunächst eine Beschleunigung in $+x$ Richtung statt, was

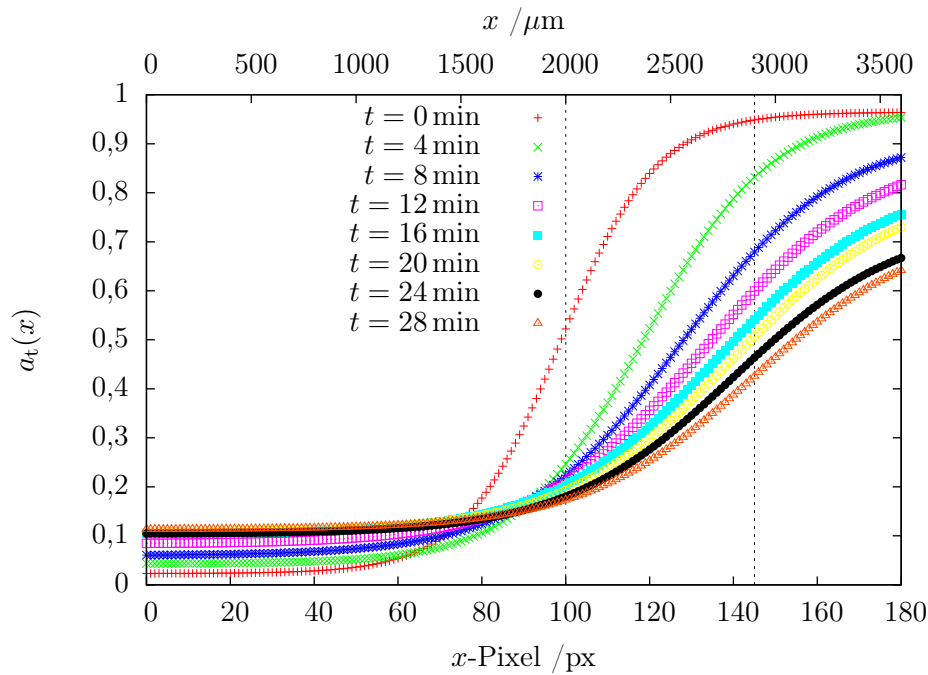


Abbildung 5.12: Zeitlicher Vergleich der aus den Messdaten approximierten Konzentrationsprofile mittels der in Gleichung (5.1.2) dargestellten BOLTZMANN-Funktion. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die zentralen Punkte x_0 der Fitfunktionen (vgl. Abschnitt 5.1) für $t = 0$ min und $t = 28$ min.

eine Streckung der Lamellen mit Flüssigkeit A bedeutet. Die anschließende Gegenbewegung bewirkt den entgegen gerichteten Effekt, sodass die Lamelle wieder auf ihre anfängliche Länge gestaucht wird. Da zu Beginn der Gegenbewegung zunächst Energie zum Abbremsen der vorhergehenden Bewegung in $+x$ Richtung benötigt wird, entsteht somit ein Nettoimpuls in $+x$ Richtung. Zur Kennzeichnung der resultierenden Verschiebung sind die zentralen Punkte x_0 der Fitdaten für $t = 0$ min und $t = 28$ min durch gestrichelte Linien in Abbildung 5.12 hervorgehoben (vgl. Abschnitt 5.1). Der erhaltene Wert für die Differenz Δx_0 beträgt $900 \pm 10 \mu\text{m}$ und ist fast doppelt so groß wie die Translationsamplitude der Partikelbewegung mit $\mathcal{A} = 500 \mu\text{m}$ bei der verwendeten Schrittzahl von $\Lambda = 50$. Die Größe der Mittelpunktverschiebung kann folglich nicht direkt mit der Translationsamplitude der Partikelbewegung in Verbindung gebracht werden. Die Ergebnisse liefern jedoch einen weiteren Anhaltspunkt dafür, dass das Mischverhalten sehr sensitiv gegenüber der Partikelbewegung ist. Um eine Verschiebung des Mittelpunkts zu vermeiden muss die Mischkonfiguration dahingehend geändert werden, dass der Startpunkt der Partikelbewegung im Mittelpunkt der Schwingung liegt, sodass eine Bewegungsperiode durch den Ablauf von $\{+1/2 \cdot \Lambda \cdot \Delta x / -\Lambda \cdot \Delta x / +1/2 \cdot \Lambda \cdot \Delta x\}$ (sinusförmig) statt dem jetzigen Ablauf von $\{+\Lambda \cdot \Delta x / -\Lambda \cdot \Delta x\}$ (kosinusförmig) beschrieben wird.

5.5 Theoretischer Verlauf durch thermische Diffusion

In diesem Abschnitt wird, im Vergleich zu den aktiv gemischten Experimenten, der theoretisch zu erwartende Verlauf der Intensität der Segregation auf Basis der thermischen Diffusion analysiert. Dazu wurde zunächst die zeitliche Änderung des räumlichen Konzentrationsprofils nach der unter Abschnitt 2.6 dargelegten Vorgehensweise simuliert. Für einen direkten Vergleich mit den vorherigen Ergebnissen der zeitabhängigen Untersuchungen wurde die laterale Größe x des Analysebereichs auf eine entsprechende Länge von 2 mm festgelegt. Die erhaltenen Konzentrationsprofile für $a(x, t)$ gleichen den in Abbildung 2.15 gezeigten Verläufen. Das für $t = 0$ min erhaltene Profil $a_t(x)$ entspricht einer idealen Trennung zwischen den beiden Flüssigkeiten, sodass der resultierende Wert für $I_S(t) = 1$ ist. Für einen Vergleich mit den experimentellen Daten muss jedoch berücksichtigt werden, dass bereits zu Beginn der Messungen eine partielle Durchmischung vorlag, die unter den gegebenen Präparationsbedingungen nicht vermieden werden konnte. Aufgrund dessen wurde zunächst die Intensität der Segregation anhand der simulierten Daten für $a(x, t)$ berechnet, und anschließend eine Verschiebung entlang der Zeitachse durchgeführt, sodass für $t = 0$ min eine vergleichbare Größe zu der entsprechenden Messreihe erhalten wurde. Für einen Vergleich mit den aus der zeitabhängigen Untersuchung erhaltenen Daten (vgl. Abschnitt 5.4), mussten die simulierten Werte zunächst einer zeitlichen Transformation von $\Delta t = -19$ min unterzogen werden, sodass für die Intensität der Segregation ein Wert von $I_S(t = 0) = 0,67$ erhalten wurde. Eine Gegenüberstellung des experimentellen und simulierten Verlaufs der Intensität der Segregation ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Durchmischung

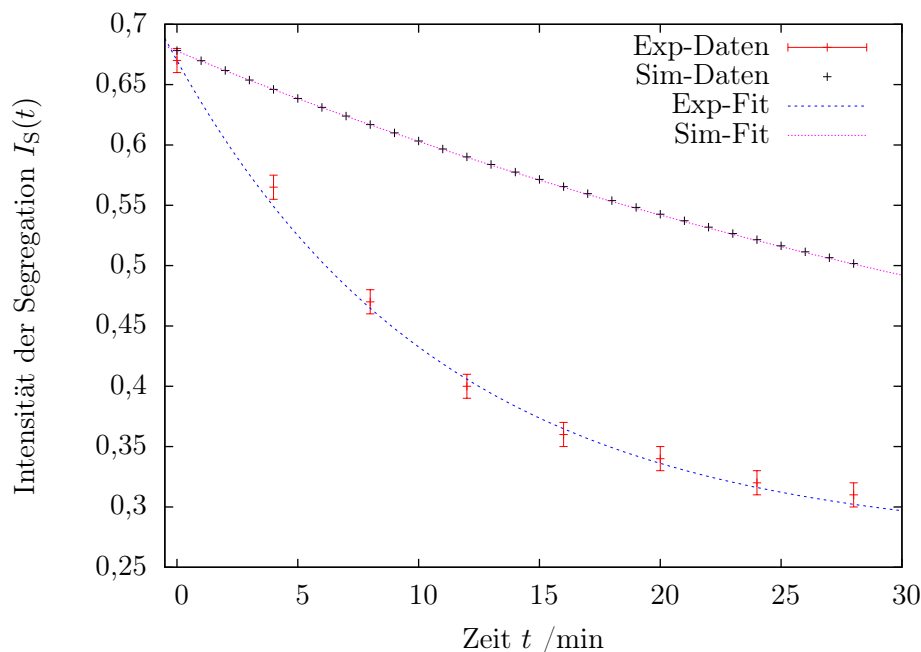


Abbildung 5.13: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Intensität der Segregation zwischen thermischer Diffusion (Sim-Daten) und aktiver Durchmischung (Exp-Daten, Daten vgl. Abschnitt 5.4). Beigefügt sind die aus der exponentiellen Regression erhaltenen Fitfunktionen.

auf Basis der thermischen Diffusion deutlich langsamer verläuft, als vergleichsweise mit akti-

ver Mischunterstützung. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass das Diffusionspotential innerhalb des zeitlich transformierten Bereichs wesentlich geringerer ist, als zum absoluten Zeitpunkt $t = 0$ min der Simulation, d.h. dem Zustand der idealen Trennung. Zum Vergleich mit den bisherigen Daten wurde die Mischgeschwindigkeit innerhalb der ersten acht Minuten (nach der zeitlichen Transformation) ebenfalls mittels linearer Regression bestimmt. Der erhaltene Wert für die Mischgeschwindigkeit von

$$-dI_S/dt = 0,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}. \quad (5.5.1)$$

liegt unter Berücksichtigung der gegebenen Fehlergrenzen und abweichenden Anfangswerte in der Intensität der Segregation in Übereinstimmung zu den experimentellen Daten mit bspw. $dI_S/dt = -(1,00 \pm 0,13) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (vgl. Abschnitt 5.2). Für eine Quantifizierung des zeitlichen Verlaufs wurden die simulierten Daten ebenfalls nach Gleichung (5.4.1) approximiert und die folgenden Werte für die Fitparameter erhalten:

$$\begin{aligned} A &= 0,27 \pm 0,01 & B &= 0,40 \pm 0,01 \\ \gamma &= 0,020 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

Im Hinblick auf die Parameter A und B werden sowohl bei den simulierten als auch experimentellen Daten identische Werte erhalten. Der bedeutende Unterschied ist in der Dämpfung γ bzw. der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zu verzeichnen: Bei der aktiven Durchmischung wird im Vergleich zur Simulation der Durchmischung durch thermische Diffusion ein viermal größerer Wert erhalten. Die daraus resultierende Größe für die Halbwertszeit wurde nach Gleichung (5.4.2) zu

$$t_{1/2} = 87,9 \pm 0,1 \text{ min}$$

bestimmt und entspricht ungefähr dem vierfachen Wert der Halbwertszeit der aktiven Durchmischung mit $t_{1/2} = 20,9 \pm 0,7 \text{ min}$. Anhand der Ergebnisse kann somit festgehalten werden, dass auf Basis des theoretischen Modells, dessen Ansatz auf der Lösung der Diffusionsgleichung beruht, eine gute Approximation der experimentellen Befunde möglich ist. Dies drückt sich zum einen in der guten Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten für die thermische Diffusion und den daraus resultierenden, differentiellen Änderungsraten der Intensität der Segregation aus. Zum anderen ist die Mittelwertbildung der Konzentrationsprofile entlang der y Richtung offensichtlich eine geeignete Methode, um eine gute Korrelation zu den theoretischen Profilen auf Basis der Diffusionsgleichung herzustellen, da die lokale Struktur der räumlich komplexen Grenzfläche weniger stark ins Gewicht fällt.

Ziel der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen war es, den experimentellen Nachweis für die Funktionalität eines konzeptionell neuartigen, aktiven Mikromischers auf Basis der kontrollierten Fernsteuerung superparamagnetischer Partikel auf magnetisch strukturierten *Exchange-Bias* Schichtsystemen zu erbringen. Wie die Ergebnisse zeigen, kann grundsätzlich eine im Vergleich zur thermischen Diffusion gesteigerte Durchmischung für untersuchte Flüssigkeitsvolumen im Bereich weniger Mikroliter erzielt werden. Eine Analyse des zeitlichen Verlaufs der Intensität der Segregation belegt, dass innerhalb einer Zeitspanne von sechs Minuten eine dreifach schnellere Zunahme der Durchmischung erreicht wird (vgl. Abbildung 5.3). Dieser Beobachtung kommt unter Berücksichtigung der experimentellen Gegebenheiten eine gesonderte Bedeutung zu, da das Verhältnis zwischen der Höhe der Mischzelle und dem Durchmesser der verwendeten Partikel einem Wert von 250 entspricht, d.h. die Partikel im Vergleich zur vertikalen Dimension des Fluidkanals sehr klein sind. Darüber hinaus zeigt ein Vergleich der Durchmischungshalbwertszeiten zwischen experimentellen Untersuchungen (vgl. Abschnitt 5.4) mit $t_{1/2} = 20,9 \pm 0,7$ min und theoretischen Berechnungen zur thermischen Diffusion (vgl. Abschnitt 5.5) mit $t_{1/2} = 87,9 \pm 0,1$ min, dass die Partikelbewegung eine mehr als viermal so schnelle Abnahme in der Intensität der Segregation verursacht. Weiterhin liefert der aus dem theoretischen Verlauf berechnete Wert für die differentielle Änderung der Intensität der Segregation innerhalb des linearen Regimes mit $-dI_S/dt = 0,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ eine im Vergleich zu dem experimentell ermittelten Wert von $-dI_S/dt = 1,0 \pm 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ gute Übereinstimmung, sodass die zu Grunde liegende Theorie eine adäquate Modellierung des experimentellen Sachverhalts erlaubt. Ferner wird anhand des simulierten Verlaufs der passiven Durchmischung deutlich, dass die nicht ideale Trennung der Flüssigkeiten zu Beginn der Experimente dazu führt, dass der vorliegende Konzentrationsgradient im Vergleich zur idealen Segregation verringert ist, wodurch der Grad der passiven Durchmischung *a priori* deutlich reduziert ist. Es ist aufgrund dessen nicht auszuschließen, dass dieser Umstand zu einer besseren Unterscheidung zwischen aktiver und passiver Durchmischung in den durchgeführten Experimenten beiträgt.

Anknüpfend an diese ersten Resultate wurden weitergehende Untersuchungen unternommen, um experimentelle Rückschlüsse auf die mögliche Beeinflussung der Mischgeschwindigkeit, durch Änderung der Konfiguration des Partikeltransports, zu erlangen. Hierzu wurde sowohl die Frequenz

als auch die Amplitude der Partikelbewegung in Form der Schrittzahl Λ variiert (vgl. Abschnitt 4.2). Die daraus erhaltenen Ergebnisse lassen erkennen, dass innerhalb der Fehlergrenzen ein Trend in der Zunahme der differentiellen Änderung der Intensität der Segregation mit steigender Schrittzahl zu verzeichnen ist, welcher jedoch bereits für $\Lambda \geq 10$ in Sättigung geht (vgl. Abbildung 5.10). Es wird folglich ein gewisser Betrag an Energie benötigt, um eine Bewegung der Flüssigkeitslamellen hervorzurufen, die wiederum zu einer effektiven Vergrößerung der Grenzfläche führt. Die Gründe dafür sind, dass einerseits eine gewisse Haftreibung durch die adhäsiven Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Substrat und andererseits der durch Reibung verursachte, kinetische Energieverlust der lamellaren Bewegung, berücksichtigt werden muss.

In einem weiteren Experiment mit einer konstanten Schrittzahl von $\Lambda = 50$ konnte gezeigt werden, dass der zeitliche Verlauf in der Intensität der Segregation zunehmend asymptotisch verläuft und für $t \geq 28$ min zu einer infinitesimal klein werdenden Änderungsrate dI_S/dt führt. Dieser Sachverhalt ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der bisher verwendete Bewegungsablauf der Partikel in Form einer periodischen Bewegung mit zeitlich konstanter Frequenz und Amplitude konfiguriert war, d.h. die resultierende Bewegungsamplitude der Flüssigkeitslamellen lag während des gesamten Experiments in einer ähnlichen Größenordnung. Zu Beginn geht mit der Vergrößerung der Grenzfläche eine signifikante Zunahme in der Durchmischung einher, da der räumliche Konzentrationsgradient $\vec{\nabla}c$ entsprechend groß ist. Durch den diffusiven Massetransport wird $\vec{\nabla}c$ bei gleich bleibendem Bewegungsablauf der Lamellen mit zunehmender Zeit kleiner, da keine stetige Vergrößerung der Grenzfläche im Hinblick auf eine lokale Erhöhung von $\vec{\nabla}c$ stattfindet. Folglich muss für die kontinuierliche Reduzierung der Intensität der Segregation eine geeignete Konfiguration für die Partikelbewegung gefunden werden, sodass die Streckung und Stauchung der Lamellen einer zunehmenden Dynamik unterliegt. Eine Möglichkeit besteht darin, die Amplitude und Frequenz der Bewegung zeitlich zu modulieren, d.h. das $\omega(t) = \pi/\Lambda(t) \cdot t_{dp} \neq \text{konst.}$ und $\mathcal{A}(t) = \Lambda(t) \cdot \Delta x$ ist (vgl. Gleichung (4.2.1) und (4.2.2)), sodass ein *chirp*-Signalverlauf, der Form

$$\mathcal{F}(t) = \mathcal{A}(t) \cdot \cos[\omega(t) \cdot t] \tag{6.0.1}$$

erhalten wird. Durch geeignete Wahl der Parameter kann so wahrscheinlich eine sukzessive Vergrößerung der Grenzfläche erzielt werden. Eine Alternative dazu besteht in der Konfiguration eines aperiodischen Bewegungsablaufs, sodass auf Basis der chaotischen Partikelbewegungsabfolge eine zeitlich effektive Variation der Lamellenbewegung, im Sinne einer kontinuierlichen Steigerung der Durchmischung, gefunden werden kann.

Neben der quantitativen Analyse der Mischgeschwindigkeit über die Intensität der Segregation stellt die Berücksichtigung der lokalen Konzentrationsschwankungen einen weiteren, wichtigen Aspekt bei der Beurteilung von Mischungen dar und wird mit der Skala der Segregation als charakteristische Größe beschrieben. Die aus den Messreihen erhaltenen Datensätze waren jedoch für eine adäquate Bestimmung dieser Größe ungeeignet, da die experimentelle Konfiguration eine lamellare Bewegung in Ebenen senkrecht zur Beobachtungsachse induziert und strukturelle Änderungen mit dem integralen Messverfahren der Fotografie, bei gegebener Tiefenschärfe, nicht

hinreichend genau aufgelöst werden können. Zusätzlich liegt eine Einschränkung aufgrund von Bildfehlern, Rauschen und der begrenzten Auflösung vor. Anhand der Falschfarbendarstellung der normalisierten Rohdaten (vgl. Abbildung 5.5) wurde jedoch eine qualitative Abschätzung der veränderten Größenskala vorgenommen. Da die strukturellen Änderungen hauptsächlich im Übergangsbereich der eingefärbten Flüssigkeiten auftreten, wurde versucht, eine auf diesen Änderungen basierende Abschätzung der Größenordnung anzugeben. Während zu Beginn der Messreihe mit $I_K^{-1} = 570 \pm 80 \mu\text{m}$ noch größere Bereiche konstanter Konzentration ausgemacht werden konnten (besonders in den Plateaubereichen), wird nach der Durchmischung eine im Übergangsbereich mit $I_K^{-1} = 130 \pm 50 \mu\text{m}$ deutlich reduzierte Längenskala erhalten. Im Hinblick auf eine mögliche Quantifizierung der Skala der Segregation sind Erweiterungen des experimentellen Konzepts erforderlich, um die strukturellen Änderungen besser vermessen zu können.

Weitere Aspekte bei der Interpretation der erhaltenen Daten sind die Beurteilung des experimentellen Aufbaus, der verwendeten Messmethode sowie das darauf basierende Auswertungsverfahren. Wie bereits exemplarisch anhand der Bestimmung der Skala der Segregation ersichtlich wurde ist das integrale Verfahren der Fotografie nur von hinreichender Genauigkeit bei der Aufnahme der Messwerte. Die Gründe dafür liegen in der durch die Pixelgröße von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ räumlich begrenzten Auflösung und in der gegebenen Tiefenschärfe der Kamera, wodurch zusätzlich Abbildungsfehler auftreten können. Weiterhin ist beim Vergleich der drei aufgenommenen Farbkanäle eines Fotos ersichtlich, dass die resultierenden Intensitätsprofile deutlich von Störsignalen überlagert sind, die ebenfalls in den *bulk* Bereichen der eingefärbten Flüssigkeiten vorliegen und insbesondere im blauen Farbkanal von deutlicher Ausprägung sind (vgl. Abbildung 2.17). Im Hinblick auf die Berechnung der Intensität der Segregation zeigt sich jedoch, dass beim Vergleich direkt hintereinander aufgenommener Messdaten (des roten Farbkanals) lediglich ein systematischer Fehler im Bereich von $\Delta I_S \leq 0,01$ erhalten wird, der die Genauigkeit der Messmethode widerspiegelt. Darüber hinaus wird im Vergleich zum zeitlichen Verlauf der Intensität der Segregation aus den approximierten Datensätze deutlich, dass die Varianz bei kleinen Störungen nur eine geringe Änderung auf die Wertschwankungen von I_S bewirkt. Für zukünftige Experimente erscheint deshalb eine Verfeinerung der Messmethode sinnvoll, um so möglichst störungsfreie Signale aufzeichnen zu können, was für eine präzise Bestimmung der Intensität und Skala der Segregation wichtig ist. In der Literatur existieren bereits eine Reihe von Verfahren, welche die Anforderungen einer hohen Ortsauflösung bei gleichzeitig geringem Störsignal erfüllen. Ein prominentes Beispiel ist die Verwendung von hochauflösenden Konfokalmikroskopen, die eine dreidimensionale Abbildung des Konzentrationsprofils ermöglichen. Üblicherweise werden in diesem Zusammenhang mit Laserlicht angeregte Fluoreszenzfarbstoffe als *Tracer*-Komponenten eingesetzt. [BSW06, KM03, Kli04] Weiterhin ist bezüglich der in dieser Arbeit verwendeten *Tracer*-Farbstoffe zu klären, in wie weit konzentrationsabhängige Effekte, sowie Unterschiede in den molekularen Eigenschaften der Farbstoffe (z.B. Extinktion) bei der zeitlichen Quantifizierung der Durchmischung eine Rolle spielen.

Der experimentelle Aufbau stellt einen ersten Prototyp für den erfolgreichen Nachweis der Durchmischung auf Basis der Fernsteuerung superparamagnetischer Partikel dar. Das in dieser Arbeit verfolgte Konzept basiert auf einem hydrostatischen Ansatz, der mit der unter Abschnitt

4.3 vorgestellten Präparationsmethode realisiert wurde. Dadurch, dass die Flüssigkeiten einerseits mit einem gewissen Druck injiziert werden und andererseits, durch das Entfernen der aus Polyethylen gefertigten Plastikschnur ein zusätzlicher Impuls gegeben wird, kann davon ausgegangen werden, dass keine ideal hydrostatischen Voraussetzungen zu Beginn des Experiments gegeben sind. Unter der Berücksichtigung, dass die Injektion manuell verläuft, ist die daraus resultierende Beeinflussung der Flüssigkeiten zu Beginn jeder Messung unterschiedlich. Aufgrund dessen kann zusätzlich ein systematischer Fehler angenommen werden, der die Reproduzierbarkeit der Messungen beeinflusst. Im Hinblick auf die Ergebnisse der schrittzahlabhängigen Untersuchungen könnte dies möglicherweise einen weiteren Ansatz für die Erklärung der relativ großen Fehler im Bereich von 10% bei der Auswertung der Intensität der Segregation für die Messdaten einer Doppelbestimmung liefern. Ein weiterer Aspekt hängt ebenfalls mit der Bewegung der Partikel auf der Substratoberfläche zusammen: Da das derzeitige Setup keine Möglichkeit bietet, Durchmischung und Partikelbewegung simultan zu erfassen, kann nicht beurteilt werden, wie groß und ob sich der prozentuale Anteil bewegter Partikel auf der Oberfläche während der Messung geändert hat. Ferner ist derzeit noch nicht bekannt, inwieweit eine Abhängigkeit der Durchmischung von der verwendeten Partikelkonzentration bei gegebener Pulsconfiguration besteht und in welcher Größenordnung der Effekt im Vergleich zu den weiteren, experimentellen Fehlerquellen einzuordnen ist. Es konnte jedoch bereits der Nachweis erbracht werden (vgl. Video Anhang), dass die magnetischen Impulse selbst bei großen Experimentierzeiten, d.h. $t \geq 30$ min, nach qualitativer Einschätzung immer noch zu einem relativ hohen, prozentualen Anteil bewegter Partikel führen, unter Berücksichtigung, dass keine weitere Modifizierung der Substratoberfläche vorgenommen wurde.

Die Auswertung der Messdaten auf Basis einer statistischen Analyse nach DANCKWERTS hat sich als geeignetes Verfahren für die Quantifizierung des Mischvorgangs erwiesen. Durch die Umsetzung der Berechnungsprozedur mittels MATLAB konnte ferner eine automatisierte Grundlage für die Behandlung der experimentellen Daten geschaffen werden. Die bereits angesprochenen Störsignale innerhalb der Messdaten führen jedoch dazu, dass bei geringfügiger Variation des Auswertungsbereichs abweichende Ergebnisse für die absoluten Werte der Intensität der Segregation erhalten werden. Diese Abweichung stellt eine weitere, potentielle Fehlerquelle dar und kann nach bisherigen Untersuchungen in einer ähnlichen Größenordnung wie der systematische Messfehler von $\Delta I_S = 0,01$ liegen. Für zukünftige Messungen muss daher die Reproduzierbarkeit der Anfangsbedingungen gesteigert werden, sodass die Auswertung der Datensätze anhand deutlich referenzierbarer Stellen in den Messdaten erfolgen kann. Ein denkbarer Ansatz besteht darin, die manuellen Präparationsschritte, d.h. die Befüllung der Flüssigkeitszelle und die Entfernung der Trennschnur, zu automatisieren, sodass die Flüssigkeiten mit einem regelbaren Druck injiziert und die Trennschnur mit einer definierten Zugkraft entfernt werden kann. Weiterhin wäre es möglich, statt der Trennschnur auf elektronisch aktuierbare Elemente wie bspw. piezoelektrische Materialien zurückzugreifen, deren Ansteuerung wesentlich präziser ist. Ebenfalls denkbar sind konzeptionelle Änderungen in der Kanalstruktur, die zu einer Reduzierung von Verwirbelungen bei der Präparation beitragen können.

In dieser Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass das Konzept der Fernsteuerung superparamagnetischer Partikel auf magnetisch strukturierten *Exchange-Bias* Schichtsystemen als neuartiges Verfahren zur aktiven Durchmischung von Flüssigkeiten in Mikrofluidsystemen genutzt werden kann. Ausgehend von den hydrostatischen Anfangsbedingungen der Experimente konnte demonstriert werden, dass nach sequenziellen Bewegungsphasen der Partikel eine dreifach höhere Mischgeschwindigkeit im Vergleich zur thermischen Durchmischung, für untersuchte Flüssigkeitsvolumina im Bereich weniger Mikroliter, erhalten wird. Der substratnahe Transport der SPPs ist die Grundlage für die Realisierung reproduzierbarer Mischgeschwindigkeiten, welche in bisherigen Experimenten bereits bei ungefähr zehn Prozent liegt, trotz einer Flüssigkeitshöhe von $500\ \mu\text{m}$ bei $2\ \mu\text{m}$ SPPs. Darüber hinaus wird eine weitere Verbesserung der Reproduzierbarkeit mit zunehmender Miniaturisierung der lateralen Strukturgrößen erwartet. Ferner zeigen erste Untersuchungen, dass mittels maßgeschneiderter Magnetfeldverläufe gezielt der Grad der Durchmischung manipuliert werden kann. Die experimentelle Variable ist die Schrittzahl Λ , die mit der Translationsamplitude und der Frequenz der Partikelbewegung korreliert. Der erhaltene Verlauf zeigt zunächst eine Erhöhung in der Mischgeschwindigkeit für größer werdende Schrittzahlen, die jedoch für $\Lambda \geq 10$ für die gewählte Pulssequenz in Sättigung gerät. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass eine kontrollierte Bewegung der Partikel selbst über längere Zeiträume (bisher 30 min), ohne chemische Modifizierung der Substratoberfläche oder den zusätzlichen Einsatz von elektrischen und magnetischen Feldern, möglich ist. Weiterhin zeigt die aus den Langzeitmessungen beobachtete, exponentielle Abnahme in der Mischgeschwindigkeit, dass die Kinetik der sequenziellen Mischexperimente gut durch eine Reaktion erster Ordnung modelliert werden kann. Die Halbwertszeit der Durchmischung ist mit $t_{1/2} = 20,9 \pm 0,7$ min ungefähr viermal kleiner als die Halbwertszeit aus den Simulationswerten für die Durchmischung durch thermische Diffusion mit $t_{1/2} = 87,9 \pm 0,1$ min.

Aufgabe zukünftiger Untersuchungen wird zunächst sein zu überprüfen, ob sich die erhaltenen Resultate unter Reduzierung der lateralen Dimensionen der Struktur übertragen respektive unter dem Aspekt einer aperiodischen Pulsconfiguration weiter verbessern lassen. Für weitergehende Analysen der induzierten Strömungen ist zudem ein Vergleich mit theoretischen Vorhersagen

der numerischen Strömungsmechanik (engl. *computational fluid dynamics* CFD Simulationen) unerlässlich. Ferner können darauf aufbauend Simulationen zur Optimierung der Pulskonfiguration für eine Steigerung der Mischgeschwindigkeit angefertigt werden. Die bisherigen Erkenntnisse aus den hydrostatischen Ansätzen können für den Einsatz in chemischen Synthesen von Interesse sein, in welchen die Reaktanden über einen längeren Zeitraum im Mikroreaktor durchmischt werden müssen entsprechend der zu Grunde liegenden Reaktionskinetik. Insbesondere die Abwesenheit einer chemischen Modifizierung der Substratoberfläche, sowie die langanhaltenden Mischkonditionen bieten durch die geringe Selektivität gegenüber Reagenz und Reaktionszeit einen entscheidenden Vorteil im Vergleich zu bestehenden Arbeiten. Weiterhin sollte mit diesem Ansatz eine Trennung zwischen Partikeln und Reaktionsgemisch möglich sein, da die Partikel in Abwesenheit externer Magnetfelder durch die attraktiven Potentiale der Probenstrefelder immobilisiert werden. Neben dem Aspekt chemischer Reaktionen erscheint die Anwendung in biochemischen Sensoren ebenfalls vielversprechend: Einerseits wird mittels oberflächenmodifizierter Partikel eine Transportmöglichkeit für die Detektion biologischer Moleküle wie Proteine oder DNA-Fragmente bereitgestellt, die gleichzeitig über den gezielten Transports dafür genutzt werden kann, um die Analytmoleküle gut im umgebenen Medium zu dispergieren, was zu einer prozentual höheren Anzahl von Sensor-Analyt-Bindungen führt und die Genauigkeit des Sensors verbessert. Denkbar wäre, dass modifizierte Partikel zur Filterung von Zellaufschlüssen genutzt werden können, da nicht bindende Moleküle durch einen Mediumwechsel entfernt werden, wohingegen die Partikel-Analyt Hybride zunächst in den magnetischen Potentialen der Probe verbleiben. In diesem Zusammenhang stellt die nicht vorhandene Wärmeentwicklung auf dem Substrat einen entscheidenden Faktor dar. Neben den bereits angesprochenen Beispielen erscheint ebenso der Einsatz in vielen weiteren *Lab-on-a-chip* (LOC) oder *micro total analysis* (μ TAS) Konzepten, deren Funktionalität auf der Integration effizienter und kostengünstiger Mikromischer gründet, in greifbare Nähe gerückt, da gezeigt werden konnte, dass die Fernsteuerung superparamagnetischer Partikel über Domänenwandbewegung zur aktiven Durchmischung von Flüssigkeiten genutzt werden kann.

LITERATURVERZEICHNIS

- [AC07] Ahn, C. H. und J.-W. Choi. *Microfluidics and Their Applications to Lab-on-a-Chip*. Springer, 2. Auflage (2007).
- [AG07] Abgrall, P. und A.-M. Gué. *Lab-on-chip technologies: making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem - a review*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 17(5), R15 (2007).
- [Alb08] Albrecht, A. *Positionierung von Mikropartikeln auf magnetisch strukturierten Substraten*. Diplomarbeit, Universität Kassel (2008).
- [All99] Allensprach, R. *IFF-Ferienkurs des Forschungszentrum Jülich*. Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen, 30, C3.1 (1999).
- [AP06] Atkins, P. und J. Paula. *Physical Chemistry*. Oxford University Press (2006).
- [Bat00] Batchelor, G. *An introduction to fluid dynamics*. Cambridge mathematical library. Cambridge University Press (2000).
- [BBK10] Buzug, T., J. Borgert und T. Knopp. *Magnetic Nanoparticles: Particle Science, Imaging Technology, and Clinical Applications: Proceedings of the First International Workshop on Magnetic Particle Imaging*. World Scientific (2010).
- [BBS05] Böhringer, J., P. Bühler und P. Schlaich. *Kompendium der Mediengestaltung für Digital- und Printmedien*. Springer (2005).
- [BF80] Bard, A. und L. Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Wiley (1980).
- [BG04] Biswal, S. L. und A. P. Gast. *Micromixing with linked chains of paramagnetic particles*. Analytical chemistry, 76(21), 6448 (2004).
- [BGK03] Butt, H., K. Graf und M. Kappl. *Physics and chemistry of interfaces*. Physics textbook. Wiley-VCH (2003).
- [BK05] Bergmann, L. und R. Kassing. *Lehrbuch der Experimentalphysik: Festkörper*. De Gruyter (2005).

- [BL59] Bean, C. und J. Livingston. *Superparamagnetism*. Journal of Applied Physics, 30, 120 (1959).
- [Blü11] Blügel, S. *Magnetische Anisotropie und Magnetostriktion*. Technical Report, Forschungszentrum Jülich, Jülich (2011).
- [BNS04] Bergmann, L., H. Niedrig und C. Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik: Optik, Wellen- und Teilchenoptik*. de Gruyter (2004).
- [BSW06] Bothe, D., C. Stemich und H. Warnecke. *Fluid mixing in a T-shaped micro-mixer*. Chemical Engineering Science, 61(9), 2950 (2006).
- [BW07] Bothe, D. und H.-J. Warnecke. *Berechnung und Beurteilung strömungsbasierter komplex-laminarer Mischprozesse*. Chemie Ingenieur Technik, 79(7), 1001 (2007).
- [CG97] Chikazumi, S. und C. Graham. *Physics of ferromagnetism*. International series of monographs on physics. Clarendon Press (1997).
- [Cin68] Cini, R. *Temperature Dependence of the Magnetic Susceptibility of Water*. The Journal of Chemical Physics, 49(6), 2826 (1968).
- [Dan52] Danckwerts, P. V. *The definition and measurement of some characteristics of mixtures*. Appl. sci. Res., 3, 279 (1952).
- [Dör02] Dörfler, H. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*. Springer (2002).
- [DWR01] Deng, T., G. M. Whitesides, M. Radhakrishnan, G. Zabow und M. Prentiss. *Manipulation of magnetic microbeads in suspension using micromagnetic systems fabricated with soft lithography*. Applied Physics Letters, 78(12), 1775 (2001).
- [Ehr04a] Ehresmann, A. *He-ion bombardment induced exchange bias modifications: Fundamentals and applications*. Recent Res. Devel. Applied Phys., 7, 1 (2004).
- [Ehr04b] Ehresmann, A. *In-plane magnetic pattern separation in NiFe/NiO and Co/NiO exchange biased bilayers investigated by magnetic force microscopy*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 280(2-3), 369 (2004).
- [EHW07] Ennen, I., V. Höink, A. Weddemann, A. Hütten, J. Schmalhorst, G. Reiss, C. Waltenberg, P. Jutzi, T. Weis, D. Engel und A. Ehresmann. *Manipulation of magnetic nanoparticles by the strayfield of magnetically patterned ferromagnetic layers*. Journal of Applied Physics, 102(1), 013910 (2007).
- [EJE05] Ehresmann, A., D. Junk, D. Engel, A. Paetzold und K. Röhl. *On the origin of ion bombardment induced exchange bias modifications in polycrystalline layers*. Journal of Physics D: Applied Physics, 38(6), 801 (2005).
- [ELW11] Ehresmann, A., D. Lengemann, T. Weis, A. Albrecht, J. Langfahl-Klabes, F. Göllner und D. Engel. *Remote control of superparamagnetic particles by moving magnetic domain walls*. Advanced Materials, eingereicht (2011).

- [ESW11] Ehresmann, A., C. Schmidt, T. Weis und D. Engel. *Thermal exchange bias field drift in field cooled $Mn_{83}Ir_{17}/Co_{70}Fe_{30}$ thin films after 10 keV He ion bombardment*. Journal of Applied Physics, 109(2), 023910 (2011).
- [FC72] Fulcomer, E. und S. H. Charap. *Thermal fluctuation aftereffect model for some systems with ferromagnetic-antiferromagnetic coupling*. Journal of Applied Physics, 43(10), 4190 (1972).
- [FD30] Frenkel, J. und J. Dorfman. *Spontaneous and induced magnetisation in ferromagnetic bodies*. Nature, 126(3173), 274 (1930).
- [Fon59] Foner, S. *Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer*. Review of Scientific Instruments, 30(7), 548 (1959).
- [Gau11] Gaul, A. *Spintexturierung in Exchange-Bias-Systemen*. Diplomarbeit, Universität Kassel (2011).
- [Gij04] Gijs, M. a. M. *Magnetic bead handling on-chip: new opportunities for analytical applications*. Microfluidics and Nanofluidics, Seiten 22–40 (2004).
- [Göl11] Göllner, F. *Milieuabhängigkeit der Geschwindigkeit magnetischer Partikel bei ihrer Bewegung durch magnetische Gradientenfelder auf magnetisch strukturierten und unstrukturierten Proben*. Diplomarbeit, Universität Kassel (2011).
- [GLZ91] Gong, W., H. Li, Z. Zhao und J. Chen. *Ultrafine particles of Fe, Co, and Ni ferromagnetic metals*. Journal of Applied Physics, 69(8), 5119 (1991).
- [GM97] Grigoriev, I. S. und E. Meilikhov. *Handbook of physical quantities*. CRC Press (1997).
- [Gre04] Grebe, T. *Simulation und Modellierung des Mischverhaltens von Taylor-Couette-Reaktoren*. Dissertation, Universität Paderborn (2004).
- [Har99] Hartmann, U. *Magnetic Force Microscopy*. Annual Review of Materials Science, 29(1), 53 (1999).
- [HCA04] Hong, C.-C., J.-W. Choi und C. H. Ahn. *A novel in-plane passive microfluidic mixer with modified Tesla structures*. Lab on a chip, 4(2), 109 (2004).
- [Hei28] Heisenberg, W. *Zur Theorie des Ferromagnetismus*. Zeitschrift für Physik, 49(4), 619 (1928).
- [Hel08] Hellma. *Hellmanex[®] II Spezial-Reinigungskonzentrat - Reinigung und Dosierung*. Hellma GmbH & Co. KG (2008).
- [Her45] Herzberg, G. *Atomic Spectra and Atomic Structure*. Dover Publications New York, 2 Auflage (1945).
- [HLS05] Hessel, V., H. Lowe und F. Schonfeld. *Micromixers - a review on passive and active mixing principles*. Chemical Engineering Science, 60(8-9), 2479 (2005).

- [Hol98] Holze, R. *Leitfaden der Elektrochemie*. Teubner Studienbücher. Teubner (1998).
- [HS98] Hubert, A. und R. Schäfer. *Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures*. Springer (1998).
- [Ing07] Ingham, J. *Chemical engineering dynamics: an introduction to modelling and computer simulation*. Wiley-VCH (2007).
- [Jen01] Jensen, K. F. *Microreaction engineering - is small better?* Chemical Engineering Science, 56(2), 293 (2001).
- [Kep11] KepCo Inc. *Operator's Manual Model BOP 100W, 200W, 400W Power Supply* (2011).
- [Kit49] Kittel, C. *Physical theory of ferromagnetic domains*. Reviews of Modern Physics, 21(4), 541 (1949).
- [Kli04] Kling, K. *Visualisieren des Mikro- und Makromischens mit Hilfe zweier fluoreszierender und chemisch reagierender Farbstoffe*. Dissertation, Universität Hannover (2004).
- [KM03] Kling, K. und D. Mewes. *Visualisieren des Mikro- und Makromischens mit Hilfe zweier fluoreszierender und chemisch reagierender Farbstoffe*. Chemie Ingenieur Technik, 75(12), 1844 (2003).
- [Kre88] Kreyszig, E. *Statistische Methoden und ihre Anwendungen: mit zahlr. Tab.* Vandenhoeck & Ruprecht (1988).
- [Kru02] Krug, I. *Charakterisierung von ionenstrahlinduzierten lateralen magnetischen Strukturen in austauschverschobenen Zweifachschichten durch Magnetkraftmikroskopie*. Diplomarbeit, Universität Kassel (2002).
- [Len09] Lengemann, D. *Entwicklung und Aufbau einer keV-He-Ionenstrahlanlage und resonante, magnetische Röntgenstreuung an einem NiFe/ Au/ Co/ Au-Schichtsystem*. Diplomarbeit, Universität Kassel (2009).
- [LL35] Landau, L. D. und E. M. Lifshitz. *Theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies*. Phys. Z. Sowietunion, 8, 153 (1935).
- [LLB07] Liu, C., L. Lagae und G. Borghs. *Manipulation of magnetic particles on chip by magnetophoretic actuation and dielectrophoretic levitation*. Applied Physics Letters, 90(18), 184109 (2007).
- [LLW01] Lee, C. S., H. Lee und R. M. Westervelt. *Microelectromagnets for the control of magnetic nanoparticles*. Applied Physics Letters, 79(20), 3308 (2001).
- [LPR96] Leslie-Pelecky, D. L. und R. D. Rieke. *Magnetic Properties of Nanostructured Materials*. Chemistry of Materials, 8(8), 1770 (1996).

- [LRL02] Lu, L.-h., K. S. Ryu und C. Liu. *A magnetic microstirrer and array for microfluidic mixing*. Journal of Microelectromechanical Systems, 11(5), 462 (2002).
- [Mal87] Malozemoff, A. P. *Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces*. Phys. Rev. B, 35(7), 3679 (1987).
- [Mat78] Mattox, D. *Surface cleaning in thin film technology*. Thin Solid Films, 53, 81 (1978).
- [MB56] Meiklejohn, W. H. und C. P. Bean. *New Magnetic Anisotropy*. Physical Review, 102(5), 1413 (1956).
- [MGW90] Manz, a., N. Graber und H. Widmer. *Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1(1-6), 244 (1990).
- [Mic06] Michalowski, L. *Magnettechnik: Grundlagen, Werkstoffe, Anwendungen*. Vulkan-Verl. (2006).
- [Mic11] Micromod. *Technisches Datenblatt*. Micromod Partikeltechnologie GmbH (2011).
- [MLE93] Miyake, R., T. Lammerink, M. Elwenspoek und J. Fluitman. *Micro mixer with fast diffusion*. Proceedings IEEE Micro Electro Mechanical Systems, Seiten 248–253 (1993).
- [MSB87] Mauri, D., H. C. Siegmann, P. S. Bagus und E. Kay. *Simple model for thin ferromagnetic films exchange coupled to an antiferromagnetic substrate*. Journal of Applied Physics, 62(7), 3047 (1987).
- [MSM03] McCord, J., R. Schäfer, R. Mattheis und K.-U. Barholz. *Kerr observations of asymmetric magnetization reversal processes in CoFe/IrMn bilayer systems*. Journal of Applied Physics, 93(9), 5491 (2003).
- [Nat09] National Instruments. *LabVIEW™ 2009, Service Pack 1* (2009).
- [NSL05] Nogués, J., J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. Muñoz und M. Baró. *Exchange bias in nanostructures*. Physics Reports, 422(3), 65 (2005).
- [NW05] Nguyen, N.-T. und Z. Wu. *Micromixers - a review*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 15(2), R1 (2005).
- [OFOVF10] O’Grady, K., L. Fernandez-Outon und G. Vallejo-Fernandez. *A new paradigm for exchange bias in polycrystalline thin films*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322(8), 883 (2010).
- [Ott89] Ottino, J. *The kinematics of mixing: stretching, chaos, and transport*. Cambridge texts in applied mathematics. Cambridge University Press (1989).
- [OW04] Ottino, J. M. und S. Wiggins. *Introduction: mixing in microfluidics*. Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences, 362(1818), 923 (2004).

- [Pae02] Paetzold, A. *Thermische Stabilität und Modifizierung der magnetischen Austausch-anisotropie in Schichtsystemen*. Dissertation, Universität Kassel (2002).
- [RAC05] Ruiz, E., S. Alvarez, J. Cano und V. Polo. *About the calculation of exchange coupling constants using density-functional theory: the role of the self-interaction error*. The Journal of chemical physics, 123(16), 164110 (2005).
- [RMG90] Rugar, D., H. J. Mamin, P. Guethner, S. E. Lambert, J. E. Stern, I. McFadyen und T. Yogi. *Magnetic force microscopy: General principles and application to longitudinal recording media*. Journal of Applied Physics, 68(3), 1169 (1990).
- [RSG04] Ryu, K. S., K. Shaikh, E. Goluch, Z. Fan und C. Liu. *Micro magnetic stir-bar mixer integrated with parylene microfluidic channels*. Lab on a chip, 4(6), 608 (2004).
- [RZ08] Radu, F. und H. Zabel. *Magnetic Heterostructures*. Exchange Organizational Behavior Teaching Journal, 227, 97 (2008).
- [SA06] Spurk, J. und N. Aksel. *Strömungslehre: Einführung in die Theorie der Strömungen*. Nummer Bd. 1 in Springer Lehrbuch. Springer (2006).
- [SaSA04] Stone, H., a.D. Stroock und a. Ajdari. *Engineering Flows in Small Devices*. Annual Review of Fluid Mechanics, 36(1), 381 (2004).
- [SK01] Stone, H. a. und S. Kim. *Microfluidics: Basic issues, applications, and challenges*. AIChE Journal, 47(6), 1250 (2001).
- [SM99] Stiles, M. D. und R. D. McMichael. *Model for exchange bias in polycrystalline ferromagnet-antiferromagnet bilayers*. Phys. Rev. B, 59(5), 3722 (1999).
- [Soo65] Soohoo, R. *Magnetic thin films*. Harper's physics series. Harper & Row (1965).
- [SOW06] Sturman, R., J. Ottino und S. Wiggins. *The mathematical foundations of mixing: the linked twist map as a paradigm in applications : micro to macro, fluids to solids*. Cambridge monographs on applied and computational mathematics. Cambridge University Press (2006).
- [Ste06] Stemich, C. *Theoretische und numerische Untersuchung des Strömungsmischens in einem T-förmigen Mikromischer*. Dissertation, Universität Paderborn (2006).
- [Sur06] Surface Imaging Systems GmbH. *UltraObjective SIScanPanel Benutzerhandbuch* (2006).
- [TG08] Tannous, C. und J. Gieraltowski. *The Stoner-Wohlfarth model of ferromagnetism*. European Journal of Physics, 29(3), 475 (2008).
- [The09] The MathWorks. *MatLab R2009a, Version 7.8.0.347, 64-bit* (2009).
- [Tie11] Tierno, P. *Synchronization and beating in dipolarly coupled colloidal rotators*. The journal of physical chemistry. B, 115(1), 23 (2011).

- [TJF07] Tierno, P., T. H. Johansen und T. M. Fischer. *Magnetically driven colloidal micro-stirrer*. The journal of physical chemistry. B, 111(12), 3077 (2007).
- [TRK01] Trunk, T., M. Redjda, a. Kakay, M. F. Ruane und F. B. Humphrey. *Domain wall structure in Permalloy films with decreasing thickness at the Bloch to Néel transition*. Journal of Applied Physics, 89(11), 7606 (2001).
- [TSJ09] Tierno, P., F. Sagués, T. H. Johansen und T. M. Fischer. *Colloidal transport on magnetic garnet films*. Physical chemistry chemical physics : PCCP, 11(42), 9615 (2009).
- [Was05] Waser, R. *Nanoelectronics and information technology: advanced electronic materials and novel devices*. Wiley-VCH (2005).
- [Wei09] Weis, T. *Fernsteuerung superparamagnetischer Partikel und Charakterisierung von Magnetkraftmikroskopiespitzen in externen Magnetfeldern mit magnetisch strukturierten Substraten*. Dissertation, Universität Kassel (2009).
- [WN01] Watarai, H. und M. Namba. *Magnetophoretic fractionation of microparticles in aqueous media in capillary flow system*. Analytical sciences, 17(1), 169 (2001).
- [WSD04] Wirix-Speetjens, R. und J. DeBoeck. *On-Chip Magnetic Particle Transport by Alternating Magnetic Field Gradients*. IEEE Transactions on Magnetics, 40(4), 1944 (2004).
- [WSFB05] Wirix-Speetjens, R., W. Fyen und G. Borghs. *A force study of on-chip magnetic particle transport based on tapered conductors*. IEEE Transactions on Magnetics, 41(10), 4128 (2005).
- [WZC07] Wang, Y., J. Zhe, B. T. F. Chung und P. Dutta. *A rapid magnetic particle driven micromixer*. Microfluidics and Nanofluidics, 4(5), 375 (2007).
- [YK11] Yeti und Klapetek. *Gwyddion 2.25-1* (2011).
- [Yoo04] Yoon, M. *Superparamagnetism of transition metal nanoparticles in conducting polymer film*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272-276, E1259 (2004).
- [ZBL96] Zhang, J., C. Boyd und W. Luo. *Two Mechanisms and a Scaling Relation for Dynamics in Ferrofluids*. Physical review letters, 77(2), 390 (1996).
- [ZF82] Zieba, A. und S. Foner. *Detection coil, sensitivity function, and sample geometry effects for vibrating sample magnetometers*. Review of Scientific Instruments, 53(9), 1344 (1982).

8.1 Auswertungssoftware MIXMATH

MATLAB Quellcode der Auswertungssoftware MIXMATH, mit separater Darstellung der einzelnen Funktionen. Die Bedeutung der Befehlszeilen ist entsprechend kommentiert. Die Farbdarstellung des Codes entspricht der Darstellungsform des MATLAB-Editors. Eine Abbildung des *Frontpanels* ist in Abbildung 8.1 gezeigt.

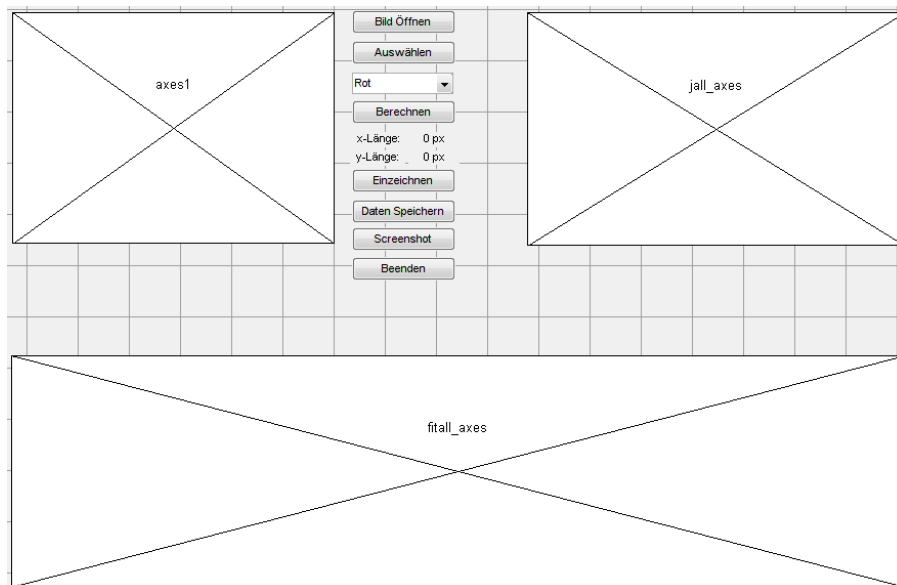


Abbildung 8.1: Screenshot des Frontpanels der Auswertungs-Software MIXMATH.

```

1 function varargout = MixMath(varargin)
2 % MIXMATH M-file for MixMath.fig
3 %     MIXMATH, by itself, creates a new MIXMATH or raises the existing
4 %     singleton*.
5 %
6 %     H = MIXMATH returns the handle to a new MIXMATH or the handle to

```

```

7 %     the existing singleton*.
8 %
9 %     MIXMATH('CALLBACK',hObject,eventData,handles,...) calls the local
10 %    function named CALLBACK in MIXMATH.M with the given input arguments.
11 %
12 %     MIXMATH('Property','Value',...) creates a new MIXMATH or raises the
13 %    existing singleton*. Starting from the left, property value pairs are
14 %    applied to the GUI before MiXMath_OpeningFcn gets called. An
15 %    unrecognized property name or invalid value makes property application
16 %    stop. All inputs are passed to MiXMath_OpeningFcn via varargin.
17 %
18 %     *See GUI Options on GUIDE's Tools menu. Choose "GUI allows only one
19 %    instance to run (singleton)".
20 %
21 % See also: GUIDE, GUIDATA, GUIHANDLES
22
23 % Edit the above text to modify the response to help MiXMath
24
25 % Last Modified by GUIDE v2.5 14-Aug-2011 21:03:59
26
27 % Begin initialization code - DO NOT EDIT
28 gui_Singleton = 1;
29 gui_State = struct('gui_Name',       mfilename, ...
30                  'gui_Singleton',   gui_Singleton, ...
31                  'gui_OpeningFcn', @MiXMath_OpeningFcn, ...
32                  'gui_OutputFcn',  @MiXMath_OutputFcn, ...
33                  'gui_LayoutFcn',   [] , ...
34                  'gui_Callback',    []);
35 if nargin && ischar(varargin{1})
36     gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
37 end
38
39 if narginout
40     [varargout{1:narginout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
41 else
42     gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
43 end

```

```

1 function MiXMath_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
2 % This function has no output args, see OutputFcn.
3 % hObject    handle to figure
4 % eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
5 % handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
6 % varargin   command line arguments to MiXMath (see VARARGIN)
7
8 % Choose default command line output for MiXMath
9 handles.output = hObject;
10
11 % Update handles structure
12 global color;
13 color=1;

```

```

14 axes(handles.fitall_axes);
15 title('Normalisiertes Konzentrationsprofil');
16 xlabel('x-Pixel');
17 ylabel('a(x,t)');
18 axes(handles.jall_axes);
19 title('Intensität der Segregation');
20 xlabel('lfd.-Nummer');
21 ylabel('Intensität der Segregation');
22 axes(handles.axes1);
23 title('Fotoaufnahme');
24 xlabel('x-Pixel');
25 ylabel('y-Pixel');
26 guidata(hObject, handles);

```

```

1 function varargout = opening_OutputFcn(hObject, eventdata, handles)
2 % varargout cell array for returning output args (see VARARGOUT);
3 % hObject handle to figure
4 % eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
5 % handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
6
7 % Get default command line output from handles structure
8 varargout{1} = handles.output;

```

```

1 function openImage_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
2 % hObject handle to openImage_pushbutton (see GCBO)
3 % eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
4 % handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
5 axes(handles.axes1);
6 global a;
7 a=uigetdir('', 'Select Image Dir');
8 cd(a);
9 global InputFileNames;
10 InputFileNames=dir(fullfile(a, '*.JPG'));
11 i=imread(InputFileNames(1).name);
12 image(i), title('Fotoaufnahme'), xlabel('x-Pixel'), ylabel('y-Pixel');
13 zoom(4);
14 zoom on
15 guidata(hObject, handles);

```

```

1 function imageSelect_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
2 % hObject handle to imageSelect_pushbutton (see GCBO)
3 % eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
4 % handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
5 zoom off
6 [x,y] = ginput(2); %x und y Pixelauswahl
7 global xa;
8 global xb;
9 global ya;

```



```

10 global yb;
11 global xdiff;
12 global ydiff;
13 xa=int2str(x(1)); % Zuweisung der x und y Werte als String
14 xb=int2str(x(2));
15 ya=int2str(y(1));
16 yb=int2str(y(2));
17 xdiff=(x(2)-x(1));
18 ydiff=(y(2)-y(1));
19 set(handles.xlength_statictext,'String',[int2str(xdiff),' ','px']);
20 set(handles.ylength_statictext,'String',[int2str(ydiff),' ','px']);
21 guidata(hObject, handles);

```

```

1 function Beenden_Callback(hObject, eventdata, handles)
2 % hObject    handle to Beenden (see GCBO)
3 % eventdata  reserved – to be defined in a future version of MATLAB
4 % handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
5 close(MiXMath);

```

```

1 function calculate_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
2 % hObject    handle to calculate_pushbutton (see GCBO)
3 % eventdata  reserved – to be defined in a future version of MATLAB
4 % handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
5 global xa;
6 global xb;
7 global ya;
8 global yb;
9 global InputFileNames;
10 global color;
11 scolor=int2str(color);
12 wait=waitbar(0,'Berechnung läuft, bitte warten.');
```

13 for i=1:length(InputFileNames) %Führt Schleife bis zum Ende von der ...
Dateiliste aus

```

14     waitbar(i/length(InputFileNames));
15     disp(InputFileNames(i).name); %Text des Dateinamens
16     dateinamelaenge = length(InputFileNames(i).name); %Länge des Dateinamen
17     dateiname = InputFileNames(i).name(1:(dateinamelaenge-4)); %Dateiname ...
        ohne Endung (hier ohne .jpg)
18     d=num2str(i); % Zähler als String Variable für eval Befehle
19     eval(['data_',d,' = double(imread(InputFileNames(i).name));']); % eval, ...
        um String Befehle auszuwerten, da sich der Variablen String mit jedem ...
        Durchgang ändert
20     eval(['data_',d,' = data_',d,'(:, :,',scolor,')']); % Wahl des Farbkanals, ...
        1=Rot, 2=Grün, 3=Blau
21     eval(['data_',d,' = data_',d,'(','ya,':' ,yb,',' ,xa,':' ,xb,')']); % Wahl ...
        des Pixelbereichs
22     eval(['data_',d,' = mean( data_',d,')']); %Mittelwert Bildung entlang der ...
        Y-Pixelachse
23 end

```

```

24 waitbar(0);
25 for i=1:length(InputFileNames)
26     waitbar(i/length(InputFileNames));
27     e=int2str(i);
28     eval(['xvec=[1:1:length(data_','e,')];']); %% Zeilenvektor für x
29     eval(['matrix(:,','e,')=data_','e,'];]); % Zusammenfassung des Data_i Sets ...
        in Matrix
30     eval(['xmatrix(:,','e,')=xvec;']);% Erstellung der Matrix für Plot, d.h. ...
        X-Vektor Matrix
31     matrix=transpose(matrixt); % Transponieren der Matrix
32 end
33 waitbar(0);
34 global tnormm;
35 matrix=matrix/max(max(matrix));
36 matrix=matrix-min(min(matrix));
37 matrix=matrix/max(max(matrix)); %Normierung auf Werte zwischen 0 und 1
38 tnormm=transpose(matrix); % Nochmal transponiert für eventuellen Plot
39 for i=1:length(InputFileNames) %Schleife zur Auswertung der Daten
40     waitbar(i/length(InputFileNames));
41     e=int2str(i);
42     d=['Daten-',e];
43     string{i}=d; % Stringvektor für die Achsenbeschriftung
44     eval(['norm_','e, '=matrix(','e,',';');]); % Aufteilung der Normierungsmatrix ...
        wieder in Zeilenvektoren
45     %%% Fit der normierten Vektoren
46     ffun=fitttype('(A1-A2)./(1+exp((xvec-x0)/dx))+A2', ...
47         'independent','xvec'); %Fitfunktion
48     options=fitoptions(ffun); %Optionen 'options' zuweisen
49     set(options,'lower',[0;0;0;0]); % Minimum für Fitparameter
50     set(options,'upper',[1;1;20;500]); % Maximum für Fitparameter
51     set(options,'MaxIter',400); % Anzahl der Iterationen
52     set(options,'StartPoint',[0;1;8;100]); % Startparameter
53     eval(['z_','e, '=fit(transpose(xvec),transpose(norm_','e,'), ...
54         ffun,options)']); % Berechnung des Fits für die Daten norm_i vs. xvec mit ...
        ffun und options
55     eval(['A1=z_','e, '.A1']); % Auslesen der Fit Parameter
56     eval(['A2=z_','e, '.A2']);
57     eval(['dx=z_','e, '.dx']);
58     eval(['x0=z_','e, '.x0']);
59     eval(['fitval_','e, '=((A1-A2)./(1+exp((xvec-x0)/dx))+A2);']); %% fitval ...
        enthaelt die berechneten Daten der Fitfunktion
60     eval(['varfit_','e, '=mean((abs(fitval_','e, '-0.5)).^(2));']); %% Berechnung ...
        der Varianz der Fit Werte
61     eval(['jfit_','e, '=varfit_','e, ')/(0.25);']); %% Berechnung der ...
        Trennungsstärke vom Fit
62     %%%
63     eval(['int_','e, '=trapz(norm_','e, ');']); % Berechnung des numerischen ...
        Integrals entlang von X
64     eval(['varint_','e, '=mean((abs(int_','e, ...
65         '-0.5*length(matrix)).^(2));']); % Berechnung der Streuung des Integrals
66     eval(['vara_','e, '=mean((abs(norm_','e, '-0.5)).^(2));']); % Varianz von a ...
        (Mittlerer Volumenanteil von a ist 0.5

```

```

67     eval(['s_',e,'=(varint_',e,')/(2*length(matrix)*...
68     vara_',e,')']); % Berechnung des Trennungsmaßstabs
69     eval(['j_',e,'=(vara_',e,')/(0.25)']); %Berechnung der Trennungsstärke
70 end
71 waitbar(0);
72 for i=1:length(InputFileNames) % Berechnung der Trennungsstärke und der ...
    anderen Parameter
73     waitbar(i/length(InputFileNames));
74     d=int2str(i);
75     eval(['fitall(:,',d,')=fitval_',d,']]);
76     eval(['s_all(',d,')=s_',d,']]);
77     s_all=transpose(s_all);
78     eval(['j_all(',d,')=j_',d,']]);
79     j_all=transpose(j_all);
80     eval(['jfit_all(',d,')=jfit_',d,']]);
81     jfit_all=transpose(jfit_all);
82     eval(['int_all(',d,')=int_',d,']]);
83     int_all=transpose(int_all);
84 end
85 close(wait);
86 global fitalles;
87 global s_alles;
88 global j_alles;
89 global jfit_alles;
90 global int_alles;
91 fitalles=fitall;
92 s_alles=s_all;
93 j_alles=j_all;
94 jfit_alles=jfit_all;
95 int_alles=int_all;
96 axes(handles.fitall_axes);
97 % Plot tnormm statt den Fitwerten, für fitwerte fitall
98 plot(xmatrix, tnormm), title('Normalisiertes Konzentrationsprofil'), ...
    xlabel('x-Pixel'), ylabel('a(x,t)'), legend(string, 'Location', ...
    'EastOutside');
99 axes(handles.jall_axes), title('Intensität der Segregation'), ...
    xlabel('lfd.-Nummer'), ylabel('Intensität der Segregation');
100 plot(j_all), title('Intensität der Segregation'), xlabel('lfd.-Nummer'), ...
    ylabel('Intensität der Segregation');;
101 %axes(handles.jfitall_axes);
102 %plot(jfit_all), title('Trennung-Fit'), xlabel('lfd-Nr.'), ...
    ylabel('Trennungsstaerke');
103 guidata(hObject, handles);

```

```

1 function savefitall_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
2 % hObject    handle to savefitall_pushbutton (see GCBO)
3 % eventdata  reserved – to be defined in a future version of MATLAB
4 % handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
5 bild = getframe(openimg);
6 [file, path] = uiputfile('Auswertung.png','Save as: ');
7 FileName = fullfile(path, file);

```

```

8 imwrite (bild.cdata, FileName, 'png');
9 guidata(hObject, handles);

```

```

1 function saveData_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
2 % hObject    handle to saveData_pushbutton (see GCBO)
3 % eventdata  reserved – to be defined in a future version of MATLAB
4 % handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
5 global xdiff;
6 global ydiff;
7 global fitalles;
8 global j_alles;
9 global jfit_alles;
10 global tnormm;
11 b=uigetdir(' ', 'Select Save Dir');
12 save([b, '\', 'Parameter', '.dat'], 'xdiff', 'ydiff', '-ASCII'); % Abspeichern ...
    der Ergebnisse
13 save([b, '\', 'FitDaten', '.dat'], 'fitalles', '-ASCII');
14 save([b, '\', 'Trenn', '.dat'], 'j_alles', 'jfit_alles', '-ASCII');
15 save([b, '\', 'Rohdaten', '.dat'], 'tnormm', '-ASCII');

```

```

1 function drawRec_pushbutton_Callback(hObject, eventdata, handles)
2 % hObject    handle to drawRec_pushbutton (see GCBO)
3 % eventdata  reserved – to be defined in a future version of MATLAB
4 % handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
5 global xa;
6 global ya;
7 global xdiff;
8 global ydiff;
9 axes(handles.axes1);
10 rectangle('Position', [str2double(xa), str2double(ya), xdiff, ydiff]);
11 guidata(hObject, handles);

```

```

1 function colorch_popupmenu_Callback(hObject, eventdata, handles)
2 % hObject    handle to colorch_popupmenu (see GCBO)
3 % eventdata  reserved – to be defined in a future version of MATLAB
4 % handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
5
6 % Hints: contents = get(hObject, 'String') returns colorch_popupmenu contents ...
    as cell array
7 %         contents{get(hObject, 'Value')} returns selected item from
8 %         colorch_popupmenu
9 global color;
10 switch get(handles.colorch_popupmenu, 'Value')
11     case 1
12         color=1;
13     case 2
14         color=2;
15     case 3

```

```
16         color=3;  
17     otherwise  
18 end
```

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte Ich die Gelegenheit nutzen um all denjenigen zu Danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Zunächst möchte ich mich bei PROF. DR. ARNO EHRESMANN dafür bedanken, dass er mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen und mir ermöglicht hat, diese Diplomarbeit anzufertigen. Seine Offenheit bei fachlichen und privaten Fragen, sowie die konstruktiven Hilfestellungen bei der Anfertigung wissenschaftlicher Arbeiten, haben die Zeit für mich sehr angenehm gestaltet. Daran anschließend möchte Ich meinen Dank an DR. DIETER ENGEL aussprechen, der neben der Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit durch zahlreiche Ideen und Anregungen dazu beigetragen hat, dass Ich die Hoffnung bei experimentellen Rückschlägen niemals aufgegeben habe. Mit seiner freundlichen und ruhigen Art, gepaart mit der fachlichen Erfahrung, hat er immer die richtigen Worte gefunden, um neue Motivation in mir zu wecken und mir bei der Findung von neuen Ansätzen mit Rat zur Seite gestanden. Gerade in der Schlussphase waren die gemeinsamen Squash Abende eine willkommene Abwechslung, um den Kopf für weitere Schreibarbeiten freizukriegen. DANIEL LENGEMANN möchte Ich für die gute Betreuung meiner Diplomarbeit, sowie den zahlreichen Gesprächen, in denen er mir beratend zur Seite stand, danken. In experimentellen und fachlichen Diskussionen hat er sich nie von mir aus der Ruhe bringen lassen und mir mit seinen Ratschlägen sehr weitergeholfen, gerade wenn sich meine Gedanken wieder festgefahren hatten.

Bei DR. DANIELA BERTINETTI möchte Ich mich für die freundliche Unterstützung und die gute Zusammenarbeit bedanken, ohne die Ich meine experimentellen Ansätze nicht in dieser Art und Weise hätte verfolgen können. PROF. DR. HILLMER und PROF. DR. REITHMAIER danke Ich für die Nutzungsmöglichkeit des Reinraums im Institut für Nanostrukturtechnologie und Analytik, sowie Dr. Volker Viereck für die freundliche Unterstützung und experimentellen Hilfestellungen.

Unserem Techniker ANDREAS NEHLS möchte Ich für die tatkräftige Unterstützung bei Problemen aller Art danken. Ohne seine zahlreichen Ideen, die Anfertigung der technischen Bauteile, sowie die vielen fachlichen Diskussionen und Gespräche wäre die Realisierung dieser Arbeit sicherlich nicht möglich gewesen. Weiterhin danke Ich den Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das angenehme und freundschaftliche Klima, die schönen gemeinsamen Feiern, sowie den ambitio-

nierten Kickerpartien, diese sind: FLORIAN AHREND, JÖRN BURBANK, NILS BURBANK, FLORIAN GÖLLNER, RAINER HENTGES, BENJAMIN KAMBS, SEBASTIAN KÜBLER, MARKUS MEYL, HANS-CHRISTIAN MILDE, CAROLA PFITZMANN, PHILIPP REISS, CHRISTOPH SCHMIDT, PHILIPP SCHMIDT, ANDREAS STRICKER, ANDREA WECKER. Besonderen Dank geht an dieser Stelle an ANDRÉ KNIE, der mir in der Schlussphase tatkräftig bei der rhetorischen Verfeinerung meiner Arbeit weitergeholfen hat. Meinen Zimmerkollegen MANUEL FOHLER, ALEXANDER GAUL, HENNING HUCKFELDT und CHRISTIAN OZGA danke Ich für die schöne gemeinsame Zeit und die vielen unterhaltsamen Gespräche, die häufig auch zu später Stunde stattfanden.

Danken möchte Ich auch all denjenigen, die mich auf verschiedenste Art und Weise bei der Absolvierung meines Studiums unterstützt haben. TOM BOLZE, ALEXANDER GAUL, MICHAEL GRIMANN, MARCO HÖPPNER, KAI STIEGER, MICHAEL UNBEHAUEN und BENJAMIN WURSTER für die schöne Zeit während des Studiums und die vielen fachlichen Diskussionen, die des Öfteren in einer amüsierenden Art und Weise ausgeartet sind. Meinem kompletten Freundeskreis dafür, dass Sie trotz der zeitlichen Vernachlässigung immer für mich da gewesen sind, *you know who you are!* Meiner Freundin IRA, die mich immer dabei unterstützt hat, meine Ziele ehrgeizig zu verfolgen und trotz ihrer „schwierigen“ Beziehung zum naturwissenschaftlichen Fachgebiet Interesse an meiner Arbeit gezeigt hat und mir insbesondere in der Endphase tatkräftig beim Korrekturlesen zur Seite stand. Abschließend möchte Ich meinen Eltern SYBILLE und DANIEL, sowie meiner ganzen Familie dafür danken, dass Sie immer für mich da gewesen sind, mich zu jederzeit im vollständigen Umfang ihrer Möglichkeiten unterstützt und nie an meinen Fähigkeiten und Träumen gezweifelt haben. Ohne Euch wäre ein reibungsloser Ablauf meines Studiums nicht möglich gewesen!