

U N I K A S S E L
V E R S I T Ä T



Diplomarbeit

**Grundlagen und Anwendungen
zum domänenwandgetriebenen Transport
magnetischer Partikel**

im Studiengang Nanostrukturwissenschaften
der Universität Kassel

durchgeführt in der Arbeitsgruppe Experimentalphysik IV
unter Anleitung von Prof. Dr. A. Ehresmann

Iris Koch
30. Januar 2013

Der Fortschritt geschieht heute so schnell, dass, während jemand eine Sache für gänzlich undurchführbar erklärt, er von einem anderen unterbrochen wird, der sie schon realisiert hat.

- Albert Einstein -

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Antiferromagnet
BOE	<i>buffered oxide etch</i>
ddH ₂ O	bidestilliertes Wasser
dH ₂ O	destilliertes Wasser
DOWMAT	<i>Domain wall movement assisted transport</i>
EB	<i>Exchange Bias</i>
FM	Ferromagnet
HH	<i>Head-to-head</i>
IBMP	<i>Ion bombardment induced magnetic patterning</i>
LOC	<i>Lab-on-a-chip</i>
LED	<i>light emitting diode</i>
MEMS	mikroelektromechanisches System
MFM	Magnetkraftmikroskop
NBR	Nitrilkautschuk (<i>nitrile butadien rubber</i>)
NC	Nicht-Kontakt Modus
SPP	Superparamagnetische Partikel
TT	<i>Tail-to-tail</i>
VSM	Vibrationsmagnetometer

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1 Magnetische Anisotropien	5
2.1.1 Magnetokristalline Anisotropie	7
2.1.2 Magnetostriktion und magnetoelastische Anisotropie	8
2.1.3 Formanisotropie	8
2.1.4 Grenzflächenanisotropie	9
2.1.5 <i>Exchange Bias</i> Effekt	9
2.1.6 Modifikation des <i>Exchange Bias</i> Effekts durch Ionenbestrahlung	14
2.2 Domänenwände	17
2.2.1 BLOCH-Wände	18
2.2.2 NÉEL-Wände	19
2.2.3 Domänenwände in <i>head-to-head</i> und <i>tail-to-tail</i> Strukturen	20
2.2.4 Ummagnetisierungsprozesse	22
2.3 Superparamagnetische Partikel	24
2.3.1 Superparamagnetismus	24
2.3.2 Kräfte auf superparamagnetische Partikel	27
2.3.3 Fernsteuerung superparamagnetischer Partikel	36
2.4 Mikrofluidische Mischprozesse	41
2.4.1 Partikelmischer	42
2.4.2 Quantifizierung von Mischvorgängen	46
2.4.3 Kinetik von Mischvorgängen	52
3. Charakterisierungsmethoden	57
3.1 Vibrationsmagnetometer	57
3.2 Rasterkraftmikroskop	59
3.2.1 Magnetkraftmikroskop	63

4. Experimentelle Realisierung	65
4.1 Herstellung magnetisch strukturierter Proben	65
4.2 Partikeltransport	70
4.3 Mischexperimente	75
4.4 Probenreinigung	82
5. Ergebnisse und Diskussion	85
5.1 Partikelexperimente	85
5.1.1 Rechteckpulsung	88
5.1.2 Sinuspulsung	92
5.1.3 Trapezpulsung	97
5.1.4 Partikelgemisch	101
5.1.5 Diskussion	103
5.2 Mischexperimente	107
5.2.1 Schrittzahlabhängigkeit bei Rechteckpulsung	110
5.2.2 Schrittzahlabhängigkeit bei Sinuspulsung	113
5.2.3 Erhöhung der Partikelkonzentration	116
5.2.4 Diskussion	120
6. Zusammenfassung und Ausblick	125
7. Literaturverzeichnis	131
Danksagung	137
Erklärung	
Anhang A: Herstellung eines Schichtkerns	
Anhang B: Chemisches Ätzen von Glas	

1. Einleitung

Seit Beginn der 1990er Jahre ist der Trend zur Miniaturisierung in der analytischen Chemie und den Biowissenschaften immer weiter vorangeschritten.^{[GBJ93],[NW04]} Die Mikrofluidik, die sich mit der Analyse und Handhabung von Flüssigkeitsmengen im Bereich weniger Mikroliter beschäftigt, hat dabei als interdisziplinärer Forschungszweig zunehmend an Bedeutung gewonnen. Die Vorteile mikrofluider Anwendungssysteme liegen durch Verwendung um ein Vielfaches geringerer Analytmengen in der Kostenreduzierung sowie der Möglichkeit, (bio)chemische Analysen vor Ort in einer Zeitspanne von nur wenigen Minuten durchzuführen.^[WW06] Das Einsatzspektrum reicht dabei von *Lateral flow tests* zur Schwangerschaftsfeststellung oder der Überwachung des Blutzuckerspiegels über *point of care* Systeme zum Schnelltest auf HIV oder Krankheitsbefunde wie Rheuma bis hin zu *Lab-on-a-chip* Systemen (LOC), die die Aufgaben eines biochemischen Labors auf einer Fläche von nur wenigen Quadratzentimetern erfüllen und mittlerweile sogar zur Züchtung und Untersuchung künstlicher Organzellen genutzt werden.^{[DCB00],[WW06],[HZ07],[SK08],[ZLH08],[Bak11]}

Während in mikrofluiden Systemen der Einfluss der Gravitation auf die Flüssigkeiten mit kleiner werdenden Flüssigkeitsvolumina immer geringer wird, dominieren durch das vergrößerte Oberfläche-Volumen Verhältnis zunehmend Kapillar- und Reibungskräfte sowie elektrostatische Kräfte durch Oberflächenladungen und -spannungseffekte, die einen maßgeblichen Einfluss auf die Benetzbarkeit ausüben. Das Mischen kleinster Flüssigkeitsmengen stellt daher eine besondere Problematik dar, da turbulente Strömungen, die auf makroskopischer Ebene zu einer Erhöhung des konvektiven Massetransports und folglich zu einer gleichmäßigen Verteilung der Substanzkonzentrationen führen, aufgrund der miniaturisierten lateralen Kanalabmessungen und damit gleichbedeutend kleinen REYNOLDS-Zahlen Re im Bereich von laminaren Strömungen für eine Durchmischung nicht in Betracht gezogen werden können.^[NW04] In mikrofluiden Systemen kann eine aktive Durchmischung somit nur durch eine Vergrößerung der Diffusionsflächen zwischen den zu durchmischenden Flüssigkeitslamellen erfolgen. Neben komplex strukturierten Kanalsystemen und dem Einbau beweglicher mikro-mechanischer Komponenten kann eine Durchmischung mittels externer mechanischer Ein-

wirkungen wie Ultraschall, Druck- und Temperaturänderungen oder elektrische respektive magnetische Felder erfolgen.^{[NW04],[HLS05]}

Diese aktiven Mischmethoden haben jedoch insbesondere bei der Analyse biologischen Materials den Nachteil, dass das zu untersuchende Material (z.B. Zellen) durch die mechanische Einwirkung oder durch prozessbedingte Wärmeentwicklung beschädigt werden kann. Eine Alternative besteht in der Nutzung von para- bzw. superparamagnetischen Partikeln, die durch externe Magnetfelder gezielt manipuliert werden und somit zu einer effektiven Durchmischung führen können.^{[BG04],[TJF07],[WZC08],[HLG12]} Besonders vielversprechend sind dabei Verfahren, die die intrinsischen Eigenschaften magnetisch strukturierter Substrate ausnutzen, da somit ein kontrollierter Transport mit variierbaren Geschwindigkeiten der verwendeten Partikel möglich ist.^{[TJF07],[DDH12]}

Auf Grundlage dessen wurde in der Arbeitsgruppe EHRESMANN ein neuartiges aktives mikrofluidales Mischsystem entwickelt, das mittels des gerichteten Transports superparamagnetischer Partikel (SPP) über magnetisch strukturierte *Exchange Bias* (EB) Dünnschichtsubstrate mit *head-to-head* (HH) und *tail-to-tail* (TT) Ausrichtung benachbarter Domänen eine im Vergleich zur Durchmischung via thermischer Diffusion um den Faktor 3 erhöhte Mischeffizienz aufwies. Das Aspektverhältnis von Partikeldurchmesser zur Höhe der verwendeten Kanalstrukturen betrug 1:250.^{[Hol11],[HLG12]} Die Partikel wurden entlang der intrinsischen Streufeldlandschaft der mittels Ionenbestrahlung erzeugten magnetischen Streifenstrukturen (IBMP) in parallelen Reihen äquidistant angelagert und mittels maßgeschneiderter externer Magnetfelder über die Substratmagnetisierung via Domänenwandbewegung schrittweise transportiert (DOWMAT).^{[Ehr04],[ELW11]}

In dieser Arbeit soll auf Basis vorheriger Arbeiten ([Alb08], [Wei09], [ELW11]) zum einen der domänenwandgetriebene Transport superparamagnetischer Partikel über EB Substrate mit magnetischen Streifenstrukturen weiter untersucht werden. Dazu werden die Trajektorien der SPP bei individuellen Transportschritten für verschiedene Modulationsformen wie -frequenzen der externen Magnetfelder analysiert, wobei die Größe der SPP und der magnetischen Streifenstrukturen variiert werden soll. Anhand der aus diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse sollen die Ansteuerungsparameter für die externen Magnetfelder ermittelt werden, bei denen die Transporteffizienz hinsichtlich der Anzahl an transportierten SPP sowie deren Geschwindigkeit maximal wird.

Mit Hilfe dieser Parameter und weiterer qualitativer Modifikationen soll zum anderen die Effizienz der auf dem DOWMAT der SPP beruhenden aktiven Durchmischung von Flüssigkeiten optimiert werden. Dazu wird neben der Modulationsform und -frequenz der externen Magnetfelder die Partikelbewegungsabfolge modifiziert und die Partikelkonzentration erhöht. Zudem soll die experimentelle Realisierung des Mischers weiter automatisiert und somit die Reproduzierbarkeit durchgeführter Mischexperimente erhöht werden. Die so erhaltenen Ergebnisse für eine Durchmischung mittels gezielter Partikelbewegungsabfolge stellen eine essentielle Grundlage für die Einbindung des Mischers in ein mikrofluides System, wie etwa einen Biosensor, dar.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten physikalischen Zusammenhänge vorgestellt. Dazu wird zunächst auf *Exchange Bias* Schichtsysteme und deren Modifikation sowie den gerichteten Transport superparamagnetischer Partikel auf magnetisch strukturierten *Exchange Bias* Substraten eingegangen. Anschließend werden die Grundlagen der Mikrofluidik erläutert und auf die für das Mischen von Volumina im Mikroliterbereich charakteristischen Kenngrößen eingegangen. Abschließend wird der Partikelmischer als eine Anwendung des gerichteten Partikeltransports in mikrofluiden Systemen vorgestellt. Dabei werden sowohl die Funktionsweise als auch das methodische Vorgehen zur Beurteilung der Effizienz des mikrofluidischen Mischers erläutert.

2.1 Magnetische Anisotropien

Als magnetische Anisotropie wird die räumliche Ausrichtung der magnetischen Momente eines magnetischen Materials entlang einer bestimmten Vorzugsrichtung bezeichnet. Die freie magnetische Energie hängt somit bei einer festgelegten Temperatur von der räumlichen Magnetisierungsverteilung $\vec{M}(x, y, z)$ ab. Ist kein externes Magnetfeld vorhanden, so richten sich die Elementarmagnete – also das magnetische Moment, das aus dem Spin der Atomkerne sowie dem der (freien) Elektronen resultiert – entlang sogenannter leichter Achsen aus, um die freie Energie zu minimieren. Die Anisotropieenergie beschreibt dann die zusätzliche Arbeit, die ein externes Magnetfeld aufwenden muss, um die Magnetisierung aus der leichten in eine schwere Richtung zu drehen.

Die Ursachen für magnetische Anisotropien liegen in der Dipol-Dipol- und Spin-Bahn-Wechselwirkung. Wird ein Elementarmagnet in Analogie zum elektrischen Dipol als Dipol mit magnetischen Partialladungen betrachtet, so wirkt auf ihn im externen Magnetfeld ein Drehmoment. Die Wechselwirkungsenergie $E_{\text{dip-dip}}$ zwischen zwei Dipolen mit den Dipolmomenten \vec{m}_1 und \vec{m}_2 im Abstand r (mit dem Abstandsvektor \vec{r}) und der Permeabilitätskonstanten μ_0 wird dann beschrieben durch.^[BS05]

$$E_{dip-dip} = \mu_0 \left(\frac{\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right). \quad (2.1)$$

Demnach wird durch die Ausrichtung eines Dipols durch ein externes Magnetfeld auch die Ausrichtung der benachbarten Dipole beeinflusst.

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung beschreibt die Kopplung zwischen den Elektronen des Atoms und dem Atomkern selbst – also die Wechselwirkung innerhalb des magnetischen Dipols. Das kleinste magnetische Dipolmoment eines Elektrons, das sich aus dem atomaren magnetischen Moment und dem Drehimpuls des Elektrons herleiten lässt, wird durch das BOHR'sche Magneton μ_B beschrieben.^[BS05]

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_e}, \quad (2.2)$$

mit der Elementarladung e , der Masse des Elektrons m_e und dem reduzierten PLANCK'schen Wirkungsquantum \hbar . Demnach ist das magnetische Moment gequantelt und kann nur ganzzahlige Vielfache des BOHR'schen Magnetons μ_B annehmen. Daraus resultieren ebenfalls gequantelte Eigendreh- (Spinmomente) und Bahndrehimpulse des Elektrons bei der Bewegung um den positiv geladenen Atomkern. Bei Vorhandensein eines externen magnetischen Feldes ist eine parallele Ausrichtung der Spinmomente zu diesem Feld energetisch am günstigsten (Paramagnetismus). Die Drehung des Spins durch ein externes Magnetfeld hat wiederum ein räumlich veränderliches Magnetfeld zur Folge, was nach der LENZ'schen Regel die Induktion eines Gegenstroms bewirkt. Da das Elektron bei der Bewegung um den Atomkern vom eigenen Inertialsystem ausgehend eine positive bewegte Ladung spürt, welche mit seinem Spin wechselwirkt, wird bei der Ausrichtung des Spins das Bahnmoment des Elektrons geschwächt (Diamagnetismus). Für die Wechselwirkungsenergie E_{SB} der Kopplung von Spin- und Bahnmoment ergibt sich.^[BS05]

$$E_{SB} = \xi(r) \cdot l \cdot s, \quad (2.3a)$$

mit den Quantenzahlen für Bahnmoment l und für Spinmoment s sowie

$$\xi(r) = \frac{|e|\hbar}{2m_e^2 c^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{dV}{dr}, \quad (2.3b)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c , dem Abstand r des Elektrons vom Atomkern und dem COULOMB-Potential V .^[BS05]

Es wird ersichtlich, dass eine Änderung der atomaren Struktur, beispielsweise hinsichtlich der Ausrichtung im Kristallgitter oder der Anzahl sowie des Materials der Nachbaratome, immer auch eine Änderung der Wechselwirkungsenergien hervorruft. Bei Einkristallen bildet sich die magnetische Anisotropie oft entlang einer bestimmten Kristallachse aus. Sie kann aber beispielsweise auch von der makroskopischen Form oder den Grenzflächen des magnetischen Materials abhängen. Die gesamte freie Enthalpiedichte setzt sich demnach aus den Beiträgen der verschiedenen Anisotropien zusammen.^[BS05] Die einzelnen Anisotropieformen sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

2.1.1 Magnetokristalline Anisotropie

Als magnetokristalline Anisotropie wird die präferierte Ausrichtung der Magnetisierung entlang spezifischer Kristallachsen bezeichnet. Sie beruht auf der Spin-Bahn-Wechselwirkung und ist vor allem bei Einkristallen stark ausgeprägt. Die Kristallstruktur wird durch den (z.B. bei den d-Elektronen von Übergangsmetallen) anisotropen räumlichen Überlapp der Orbitale benachbarter Atome bedingt. Bei einer Rotation der Spins im externen Magnetfeld erfahren die Bahnmomente ebenfalls ein Drehmoment, was zu einer Veränderung des Überlapps der elektronischen Wellenfunktionen führt. Die Drehung des Bahnmoments ist demnach energieabhängig. Folglich weisen die Bahnmomente Vorzugsrichtungen auf, die mit den Kristallachsen übereinstimmen. Durch die Spin-Bahn-Interaktion ist somit eine Ausrichtung der Spins entlang der Kristallachsen energetisch begünstigt. Eine vollständige quantitative Beschreibung der magnetokristallinen Anisotropie ist bis heute noch nicht erfolgt, da die experimentellen Beobachtungen die Rechnungen oftmals nicht bestätigen können.^[BS05] Über Potenzreihenentwicklung nach den Magnetisierungsrichtungen in den Winkeln ϕ und θ relativ zu den Kristallachsen kann eine phänomenologische Beschreibung der magnetokristallinen Anisotropie erfolgen. Für Stoffe wie Nickel oder Eisen, die ein kubisches Gitter aufweisen, ergibt sich dann eine Kristallanisotropie $\sigma_{Kristall}$ von:^[Was05]

$$\sigma_{Kristall} = K_1 d [\sin^2(2\theta) + \sin^2(2\phi) \sin^4(\theta)] + K_2 d \dots , \quad (2.4)$$

mit der Schichtdicke d und den Anisotropiekonstanten K_1 und K_2 . Die Anisotropiekonstanten sind dabei die Koeffizienten für die der Kristallstruktur entsprechend gewählten Reihenent-

wicklung. Durch die Vorzeichen der temperaturabhängigen Anisotropiekonstanten eines magnetischen Materials kann bei bekannter Kristallstruktur und Temperatur die leichte und die harte Richtung angegeben werden.^{[BS05],[IL09]}

2.1.2 Magnetostriktion und magnetoelastische Anisotropie

Richten sich die magnetischen Momente eines Ferromagneten bei Anlegen eines externen Magnetfeldes aus, so ändert sich aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung auch der Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen. Dadurch kommt es zu einer Verzerrung des Kristallgitters, die mit einer messbaren Längenänderung entlang der Magnetisierungsrichtung einhergeht. Die relativen Längenänderungen im Bezug auf die Kristallgröße liegen dabei in der Größenordnung von 10^{-4} bis 10^{-8} .^[BS05] Dieser Effekt, der zum Absenken der Gesamtenthalpie führt, wird als Magnetostriktion bezeichnet. Umgekehrt kann die Verformung des Kristallgitters durch Dehnen oder Stauchen zur Induktion der sogenannten magnetoelastischen Anisotropie führen.^[BS05]

2.1.3 Formanisotropie

Die Formanisotropie wird durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung verursacht. Da das magnetische Streufeld eines magnetischen Elementardipols nur langsam abfällt ($\sim 1/r^3$, siehe Gleichung (2.1)) und die Anzahl der Dipole im Volumen proportional mit der dritten Potenz der linearen Abmessungen der Probe korreliert, hängt das magnetische Streufeld, das auf ein magnetisches Moment in der Probe wirkt, direkt mit den Momenten an der Oberfläche zusammen. Aufgrund der durch die Form vorgegebenen äußeren Symmetrie können an der Oberfläche magnetische Partialladungen und inhomogene räumliche Magnetisierungsverteilungen vorhanden sein, die aufgrund der nicht mehr gegebenen Divergenzfreiheit in Streufeldern resultieren. Eine Minimierung der Gesamtenthalpie kann durch Reduktion dieser Streufelder erreicht werden, was eine Anisotropie der Magnetisierungsrichtung zur Folge hat.^[BS05] Für dünne Schichten, die als extrem flache, linsenförmige Ellipsoide angenommen werden können, kann die Formanisotropie σ_{Form} folgendermaßen beschrieben werden.^[Was05]

$$\sigma_{Form} = \frac{\mu_0}{2} d \vec{M}^2 \cos^2(\theta) , \quad (2.5)$$

mit der Schichtdicken d , der Magnetisierung \vec{M} und dem Winkel θ zwischen der Magnetisierung und der Filmmormalen. Die Formanisotropie ist in diesem Fall direkt proportional zur Schichtdicke des Films und wird für eine in der Filmebene liegende Magnetisierung ($\theta = 90^\circ$) minimiert.^[BS05]

2.1.4 Grenzflächenanisotropie

Auch die Grenzflächenanisotropie ist mit der Kristallsymmetrie verbunden. An der Oberfläche ist die Translationsinvarianz gebrochen und die Symmetrie folglich erniedrigt, sodass eine ebenfalls veränderte elektronische Struktur vorliegt. Diese Änderungen im Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen führt wiederum zu einer Erhöhung des Bahndrehmoments, was durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung zusätzliche Anisotropiebeiträge an Grenzflächen zur Folge hat. Der Grenzflächenbeitrag nimmt mit abnehmender Schichtdicke und damit erhöhtem Oberfläche zu Volumen Verhältnis zu.^[BS05] In Analogie zur Formanisotropie gilt für die Grenzflächenanisotropie $\sigma_{\text{Grenzfläche}}$ in dünnen Schichten:^[Was05]

$$\sigma_{\text{Grenzfläche}} = K_S \cos^2(\theta) , \quad (2.6)$$

mit der Anisotropiekonstanten K_S und dem Winkel θ zwischen der Magnetisierung und der Filmmormalen. Je nach Vorzeichen der Anisotropiekonstanten K_S kann eine Magnetisierung in der Filmebene oder senkrecht dazu bevorzugt werden, wobei die Grenzflächenanisotropie mit der schichtdickenabhängigen Formanisotropie konkurrieren kann.^[Was05]

2.1.5 Exchange Bias Effekt

Der *Exchange Bias* Effekt wurde 1956 von W. H. MEIKLEJOHN und C. P. BEAN an oxidierten Cobaltpartikeln entdeckt. Wurden diese über die NÉEL-Temperatur des Antiferromagneten (Cobaltoxid) erhitzt und im externen Magnetfeld abgekühlt (Feldkühlung), so war eine Verschiebung der Hysteresekurve des Ferromagneten entlang der Magnetfeldachse zu beobachten.^[MB56] Im Folgenden wird der *Exchange Bias* Effekt zunächst phänomenologisch beschrieben und anschließend die gängigsten Erklärungsmodelle vorgestellt.

Exchange Bias (EB) Schichtsysteme bestehen aus einem Ferromagneten (FM) und einem Antiferromagneten (AFM). Werden diese Materialien nacheinander – vorzugsweise in einem externen Magnetfeld, damit der FM eine definierte Magnetisierungsrichtung durch induzierte

Anisotropie erhält – abgeschieden, auf eine Temperatur T , die zwischen der NÉEL-Temperatur T_N des AFM und der CURIE-Temperatur T_C des FM liegt, erhitzt und anschließend in Anwesenheit eines externen Magnetfeldes unter T_N abgekühlt, so kommt es an der Grenzfläche zwischen AFM und FM zu einer Austauschwechselwirkung zwischen benachbarten Spins. Die Spins direkt an der Grenzfläche richten sich entsprechend der durch den Ferromagneten vorgegebenen Vorzugsrichtung aus. Bei hinreichend großer Anisotropie des AFM kann ein externes Magnetfeld diese induzierte Spinkonfiguration nicht ändern und die Austauschkopplung – wie der EB Effekt auch genannt wird – wirkt wie ein zusätzliches internes Magnetfeld, das *Exchange Bias* Feld \vec{H}_{eb} (Abb. 2.1).^[NS99] Insbesondere bei Dünnschichtsystemen wird statt der NÉEL-Temperatur die sogenannte Blocking-Temperatur T_B (mit $T_B < T_N$) verwendet.^{[AC98],[Was05]} Die Blocking-Temperatur ist somit ein Maß für die thermische Stabilität eines EB Systems. Für $T \geq T_B$ verschwindet das EB Feld.^[LZJ07]

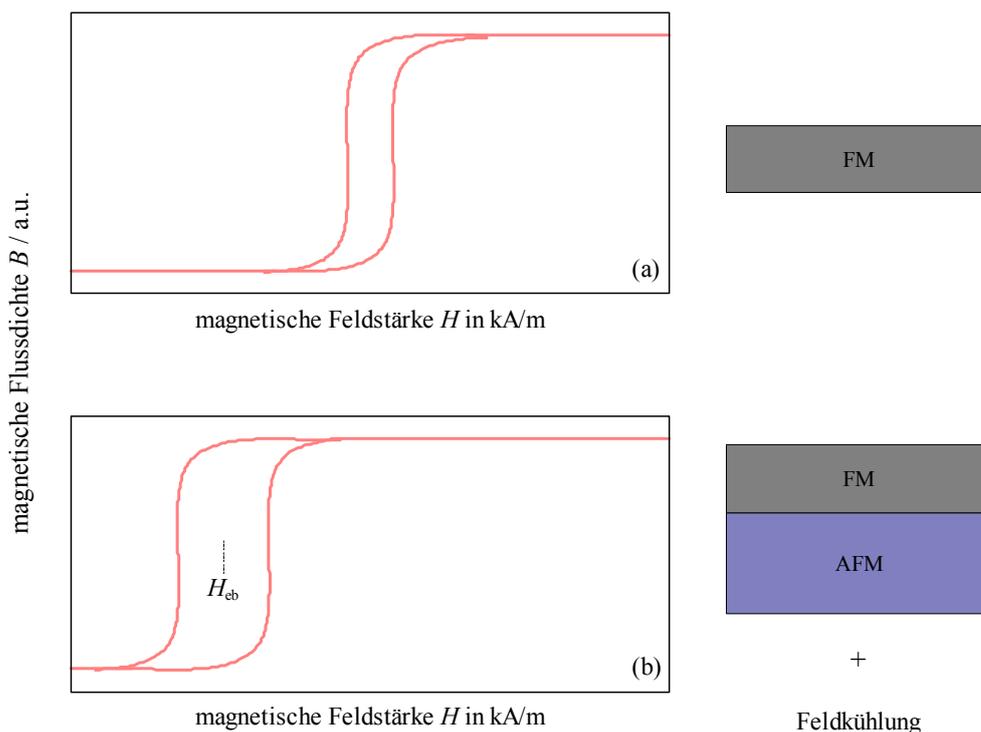


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Hysterese eines reinen Ferromagneten und der eines *Exchange Bias* Schichtsystems nach dem Feldkühlungsprozess (nach [Ehr04]).

Für den EB Effekt ist eine hinreichend große Anisotropie des AFM und damit eine Mindestschichtdicke des AFM nötig.^{[MB57],[AC98]} Gleichzeitig nimmt der EB Effekt mit steigender FM Schichtdicke ab,^[Mal87] da es sich um einen Grenzflächeneffekt handelt und das Oberfläche zu

Volumen Verhältnis mit zunehmender Schichtdicke kleiner wird und folglich der Effekt in Relation zur Gesamtzahl der magnetischen Momente der ferromagnetischen Schicht geringer wird. Zusätzlich zur Verschiebung der Hysteresekurve entlang der Magnetfeldachse ist oftmals eine Erhöhung der Koerzitivität im Vergleich zu der des reinen Ferromagneten zu verzeichnen, was eine Erläuterung im Rahmen des polykristallinen Modells erlaubt.^{[Mei62],[NS99]}

Bei ferromagnetischer Kopplung zwischen den Spins des FM und AFM führt die Austauschwechselwirkung zu einer energetischen Absenkung, d.h. $E(\uparrow\uparrow) < E(\uparrow\downarrow)$. Da für die Ummagnetisierung von ferromagnetischer zu antiferromagnetischer Kopplung ($\uparrow\uparrow \rightarrow \uparrow\downarrow$) folglich eine größere Energie aufgewendet werden muss als für die Ummagnetisierung von $\uparrow\downarrow \rightarrow \uparrow\uparrow$, wird der EB Effekt auch als unidirektionale Anisotropie bezeichnet.^[NS99] Für das EB Feld \vec{H}_{eb} des im externen Magnetfeld \vec{H} gekoppelten Ferromagneten wird im Modell von MEIKLEJOHN und BEAN mittels der unidirektionalen Anisotropiekonstanten K_U und der Sättigungsmagnetisierung \vec{M}_S der Ausdruck:^[MB56]

$$\vec{H}_{eb} = \vec{H} - K_U/\vec{M}_S \quad (2.7)$$

erhalten. Ausgehend von der Energiedichte σ_{eb} an der Grenzfläche zwischen FM und AFM kann das EB Feld \vec{H}_{eb} durch die Interaktion mit der Magnetisierung \vec{M}_{FM} des FM wie folgt beschrieben werden.^[Mal87]

$$\vec{H}_{eb} = \frac{\sigma_{eb}}{\mu_0 \vec{M}_{FM} d_{FM}} \cdot \quad (2.8)$$

Hierbei wird die bereits erwähnte inverse Proportionalität des EB Effekts zur Schichtdicke des Ferromagneten d_{FM} verdeutlicht.

Obwohl der *Exchange Bias* Effekt durch die obige Gleichung phänomenologisch beschrieben werden kann, weichen die theoretisch berechneten EB Feldwerte um mehrere Größenordnungen von den experimentell ermittelten Feldstärken ab. Aufgrund der verschiedenen Herstellungsverfahren in der Schichtabscheidung und den daraus resultierenden Festkörpereigenschaften existieren unterschiedliche theoretische Modelle zur Erklärung des EB Effekts. In den Modellen von MAURI et al. (Ausbildung planarer Domänenwände an der FM/AFM-Grenzfläche), MALOZE-MOFF (*Random Field* Modell) sowie KOON (*Spin-Flop* Modell) wird der EB Effekt in einkristallinen Schichtsystemen mit zum Teil atomar glatten Grenzflächen zwischen FM und AFM beschrieben.^{[MSB87],[Mal87],[Koo97]} Da die in dieser Arbeit verwendeten

EB Schichtsysteme polykristallin sind, werden im Folgenden lediglich ausgewählte theoretische Modelle zur Beschreibung des EB Effekts in polykristallinen Systemen erläutert.

Für die Beschreibung polykristalliner Materialsysteme und deren weitere Modifikation durch Ionenbestrahlung (siehe Abschnitt 2.1.6) ist das Modell von E. FULCOMER und S. H. CHARAP als theoretische Grundlage von Bedeutung.^[FC72] Für den AFM wird dabei eine statistische Korngrößenverteilung entsprechend einer Normalverteilung angenommen. Ein Korn kann dabei als ein domänenartiger Bereich mit konstanter magnetokristalliner Anisotropie angesehen werden. Da die Anisotropieenergie eines AFM Korns mit dem Volumen an magnetischem Material korreliert, besitzen größere Körner eine entsprechend größere Anisotropie als kleinere Körner. Die individuellen AFM Körner werden als voneinander unabhängige Kopplungsstellen zum FM betrachtet, die an der Grenzfläche $S_{g,i}^*$ via Austauschwechselwirkung mit dem FM interagieren. Hierbei führt die ferromagnetische Kopplung zu einer globalen Energieabsenkung des Systems, während die antiferromagnetische Kopplung zu einer betragsmäßig geringeren, lokalen Absenkung der freien Energie E_i eines Korns führt. Die freie Energie für ein individuelles Korn i wird beschrieben durch.^{[FC72],[Ehr04]}

$$E_i = K_{AFM} V_{g,i}^* \sin^2(\theta - \psi) - \kappa_{eb} S_{g,i}^* \cos(\theta - \phi), \quad (2.9)$$

mit dem Winkel θ zwischen dem Oberflächenmoment des AFM und der leichten Achse des FM, dem Winkel ϕ zwischen dem ferromagnetischen Moment und der leichten Achse des FM, dem Winkel ψ zwischen den leichten Achsen des FM und des AFM (im Weiteren wird von $\phi, \psi = 0$ ausgegangen), der uniaxialen magnetokristallinen Anisotropiekonstanten des AFM K_{AFM} , der Austauschanisotropiekonstanten κ_{eb} , dem Volumen $V_{g,i}^*$ des Korns und der zum FM befindlichen Grenzfläche $S_{g,i}^*$, an der Austauschkopplung stattfindet. Diese Funktion besitzt ein lokales und ein globales Minimum (Abb. 2.2), die durch die Energiebarriere Δ_i mit:^[Ehr04]

$$\Delta_i = \frac{(2 K_{AFM} V_{g,i}^* - \kappa_{eb} S_{g,i}^*)^2}{4 K_{AFM} V_{g,i}^*} \quad (2.10)$$

getrennt sind. Die unidirektionale Anisotropie ergibt sich dann aus der Differenz zwischen der Anzahl der im globalen und der im lokalen Minimum befindlichen AFM Körner.

Da die Energiebarriere zum Übergang vom lokalen ins globale Energieminimum von der effektiven Korngröße abhängig ist, führt die durch das polykristalline Materialsystem vorgegebene Korngrößenverteilung zu einer entsprechenden Verteilung der Energiebarrieren, die teilweise über einen thermisch aktivierten Prozess energetisch überwunden werden können. Kleine Körner können demnach bereits während des Feldkühlungsprozesses ins globale Minimum gelangen, wohingegen bei größeren eine zusätzliche Energiezufuhr notwendig ist.^{[FC72],[Ehr04]}

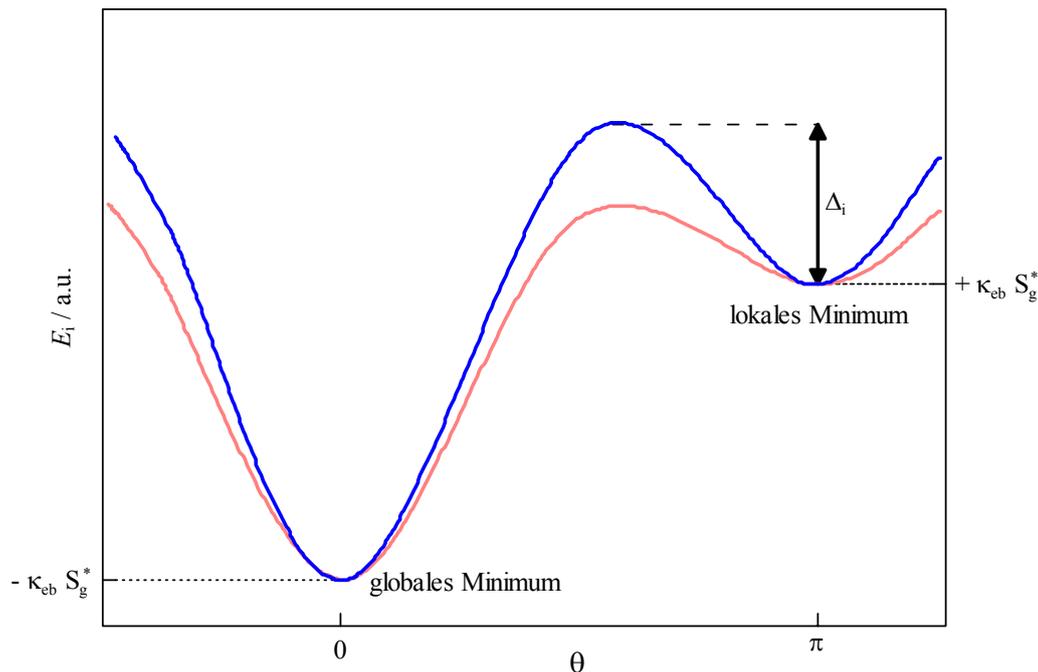


Abbildung 2.2: Winkelabhängigkeit der freien Energie E_i eines an den FM gekoppelten AFM Korns. Die hellrote Kurve repräsentiert die Winkelabhängigkeit für ein Korn mit halbiertem Volumen, das eine entsprechend geringere Energiebarriere Δ_i zwischen dem lokalen und globalen Minimum aufweist (nach [Ehr04]).

Die Beeinflussung des *Exchange Bias* Effekts durch die AFM Korngröße im Hinblick auf dessen Betrag wurde auch in [VFO08] beschrieben. Die Autoren gehen davon aus, dass die Körner bei einer bestimmten Temperatur unterhalb eines kritischen Volumens V_{c1} nicht zu einer Verschiebung der Hysteresekurve entlang der Magnetfeldachse beitragen, da sie thermisch instabil sind. Oberhalb eines zweiten kritischen Volumens V_{c2} ist die Anisotropieenergie innerhalb eines Korns so groß, dass keine Kopplung an den FM erfolgt. Es tragen demnach nur AFM Körner zum EB Effekt bei, deren Volumina innerhalb dieser vorgegebenen Grenzen liegen.

M. D. STILES und R. D. MCMICHEAL kombinierten in ihrem Modell die verschiedenen Energiebeiträge eines Korns durch die direkte Kopplung zu den unkompensierten Momenten an der Grenzfläche des Korns, die *Spin-Flop* Kopplung und der Ausbildung partieller Domänenwände innerhalb des Kristallgitters des AFM. Dabei werden je nach Relation von Anisotropieenergie eines AFM Korns $E_{AF,i}$ zu thermischer Energie E_{th} und zu Energie der Austauschwechselwirkung $E_{eb,i}$ verschiedene Stabilitätsbereiche unterschieden. Ist $E_{AF,i} < E_{th}$, ist in den AFM Körnern keine stabile Ordnung vorhanden und folglich kein Einfluss auf das EB Feld sowie das Koerzitivfeld. Ist $E_{AF,i} > E_{eb,i}$, so ist die magnetische Ordnung der AFM Körner stabil und bleibt bei einer Rotation der FM Spins unbeeinflusst. Partiiell stabile AFM Körner folgen zum Teil der Rotation der FM Spins im externen Magnetfeld. Daher wird für die Ummagnetisierung ein höheres Drehmoment benötigt, was in einer Erhöhung der Koerzitivität resultiert.^[SM99]

Obwohl die einzelnen Modelle immer ausführlichere Erklärungen für den EB Effekt in verschieden hergestellten EB Systemen liefern, liegt bis heute noch keine vollständige quantitative Beschreibung vor, die sowohl für ein- als auch polykristalline Materialsysteme gültig ist.

2.1.6 Modifikation des *Exchange Bias* Effekts durch Ionenbestrahlung

Die Stärke des *Exchange Bias* Feldes von AFM/FM Zweischichtsystemen kann auf Grundlage des zuvor vorgestellten Modells von FULCOMER und CHARAP mittels thermisch aktivierter Übergangsprozesse beeinflusst werden. Diese können durch die Bestrahlung des EB Substrats mit Ionen, die ihre Energie an das Kristallgitter abgeben, stattfinden. Für die Ionenbestrahlung des EB Substrats mit verschiedenen Ionendosen im Bereich von 10^{12} bis 10^{16} Ionen/cm² und Energien von 5 bis 35 keV konnten folgende Effekte beobachtet werden.^{[Ehr04],[EJE05]}

- Ist das bei Ionenbestrahlung anliegende externe Magnetfeld \vec{H}_{IB} parallel zum ursprünglichen EB Feld $\vec{H}_{eb,0}$ gerichtet, wird \vec{H}_{eb} für niedrige Ionendosen ($\approx 10^{13} - 10^{14}$ Ionen/cm²) exponentiell vergrößert.
- Bei antiparalleler Bestrahlung ($\vec{H}_{IB} \updownarrow \vec{H}_{eb,0}$) mit niedrigen Ionendosen wird die Richtung des EB Feldes um 180° geändert und der Betrag zunächst verringert und anschließend ebenfalls vergrößert.

- Hohe Ionendosen ($\approx 10^{15} - 10^{16}$ Ionen/cm²) reduzieren den EB Effekt unabhängig von der Existenz oder Richtung des bei Ionenbestrahlung anliegenden Feldes. Es kommt zu einem exponentiellen Abfall von \vec{H}_{eb} .
- Für höhere kinetische Energien im Bereich von 3 keV bis 20 keV nimmt das EB Feld mit steigender Ionendosis langsamer ab.

Die Abhängigkeit des EB Feldes von der Ionendosis bei paralleler und antiparalleler Ionenbestrahlung ist in Abbildung 2.3 graphisch dargestellt.

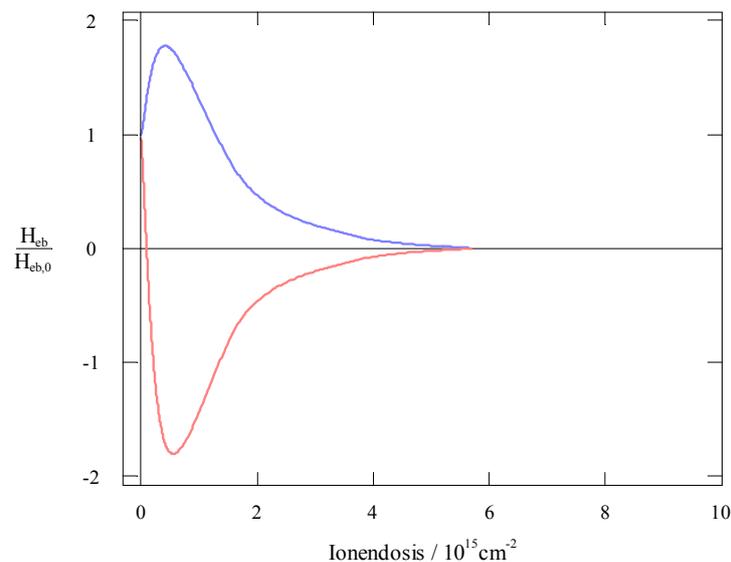


Abbildung 2.3: Ionenbestrahlung in einem externen Magnetfeld für parallele (blau) und antiparallele (rot) Ausrichtung des externen Magnetfeldes bezüglich der unidirektionalen Anisotropie.

Basierend auf dem in Abschnitt 2.1.5 vorgestellten Doppelpotential-Modell für AFM Körner von FULCOMER und CHARAP lassen sich die Einflüsse der Ionenbestrahlung folgendermaßen erklären: Das *Exchange Bias* Feld ist proportional zur Flächendichte der Kopplungsstellen an der Grenzfläche zwischen FM und AFM. Durch die Ionenbestrahlung bei niedrigen Ionendosen im parallelen externen Magnetfeld werden Defekte im AFM und damit weitere Kopplungsstellen erzeugt. Bis zu einer bestimmten maximalen Zahl an Kopplungsstellen führt die Erhöhung der Volumendichte dieser induzierten Defekte zu einer Erhöhung des EB Feldes. Das EB Feld wird als Differenz zwischen AFM Körnern im globalen und lokalen Energieminimum angesehen. Kleinere Körner im lokalen Minimum können die Energiebarriere bereits durch thermische Energie überwinden und ins globale Minimum relaxieren (vgl. Abb. 2.2). Für größere Körner, bei denen die thermische Energie nicht ausreicht, um die Energiebarriere

zu überwinden ($E_{\text{th}} < \Delta_i$), ist dies nicht möglich. Die Ionenbestrahlung liefert durch die Übertragung von Energie auf die Elektronen der AFM Atome einen zusätzlichen Beitrag (hyperthermisches Erhitzen).^[Ohr02] Die so angeregten Körner können die Energiebarriere Δ_i nun überwinden und ebenfalls ins globale Minimum relaxieren. Desweiteren reduziert die Ionenbestrahlung die effektive Korngröße im AFM, sodass die Energiebarriere für einzelne Körner verringert und überwunden werden kann.^[Ehr04] Dieser Zusammenhang liefert außerdem eine Begründung für eine weitere Erhöhung des EB Feldes noch mehrere Tage nach der Ionenbestrahlung (siehe [Sch08]). Die Reduktion der Korngröße ist im Gegensatz zur thermischen Anregung der Körner auf die Wechselwirkung der Ionen mit den Atomkernen zurückzuführen. Die durch nukleare Energieverluste abgebremsten Ionen setzen im bestrahlten Material weitere Stoßkaskaden in Gang, die unter anderem zur Verdrängung von Atomen und damit zur Reduktion der Korngröße führen.^[Ohr02] Die beschriebenen Effekte werden bei niedrigeren Ionenenergien (für ein NiO/NiFe System etwa 5 keV) begünstigt, da die Eindringtiefe der Ionen in das magnetische Material dabei (abhängig vom betrachteten Schichtsystem) näher an der Grenzfläche liegt. Durch die Erhöhung der Zwischenschichttraugigkeit findet eine effektivere Grenzflächenerhöhung zwischen AFM und FM und damit Erzeugung von Kopplungsstellen statt, was durch SRIM Simulationen bestätigt werden konnte.^[EKJ03]

Weitere Energiezufuhr durch höhere Ionendosen induziert neben Defekten im AFM auch Defekte an der Grenzfläche zum FM. Die Kopplungsstellen werden damit sukzessive zerstört und das EB Feld wieder reduziert.^[Ehr04]

Modifikationen des EB Feldes durch Ionenbestrahlung können für die gezielte Erzeugung magnetischer Strukturen in magnetischen Dünnschichtsystemen genutzt werden, was in der Literatur als *Ion bombardment induced magnetic patterning* (IBMP) bezeichnet wird. Das magnetische Dünnschichtsystem kann dabei über verschiedene Techniken strukturiert werden – entweder direkt mit einem *Focused Ion Beam* oder über einen Lithographieprozess kombiniert mit der flächigen Ionenbestrahlung der Probe.^{[FPM02],[MNC05]} Letzteres wird zur Prozessierung der in dieser Arbeit verwendeten Schichtsysteme durchgeführt.

Um den remanenten Magnetisierungszustand der magnetischen Strukturen dauerhaft zu stabilisieren, kann ein nachträgliches Erwärmen des EB Substrats (*Post-Annealing*) ohne angelegtes Magnetfeld erfolgen. Zudem ist die Erhöhung des EB Feldes auch durch sukzessive Bestrahlung mit Ionen bis zu einer gewissen Obergrenze, an der die aufsummierte Ionendosis den maximal einsetzbaren Wert überschreitet, möglich.^[EEW06] Für größere Strukturen im mm-

Bereich kann bei typischen Standardschichtsystemen (wie IrMn/FeNi oder NiFe/FeMn) die nachträgliche Änderung der Magnetisierungsrichtung in beliebige Richtungen erfolgen. Bei kleineren Strukturgrößen ab etwa 500 nm ist eine Modifikation des EB Feldes aufgrund von Domänenwandeffekten nur parallel oder antiparallel zur ursprünglichen Ausrichtung möglich.^[FPM02]

Über IBMP von EB Systemen können folglich thermisch stabile remanente Magnetisierungszustände erzeugt werden sowie die Magnetisierungskonfiguration und die Domänenwandladung eingestellt werden. Dies ermöglicht ein beliebiges Design von magnetischen Streufeldlandschaften bis in Sub-Mikrometerbereich, aufgrund dessen die Einsatzmöglichkeiten des IBMP ausgesprochen vielfältig sind und von magnetooptischen Massenspeichern über Winkelsensoren bis hin zu Spinventilen und magnetischen Tunnelkontakten reichen.^[Was05]

2.2 Domänenwände

Als Domänen werden in einem magnetischen Material die Bereiche bezeichnet, die eine kollineare Anordnung der magnetischen Momente aufweisen. Bei ferromagnetischen Materialien richten sich bei Anlegen eines homogenen externen Magnetfeldes alle magnetischen Momente parallel zur externen Magnetfeldrichtung aus. Als Folge treten an den Enden des ferromagnetischen Körpers Streufelder aus – es kommt zur Ausbildung magnetischer Partialladungen. In Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes ist der Körper hingegen bestrebt, die Gesamtenergie zu minimieren. Dies wird durch die Einteilung der Magnetisierung in Domänen (WEISS'sche Bezirke) erreicht. An den Domänengrenzen kommt es zur Ausbildung der energetisch ungünstigen Domänenwände.^[BS05] Sie minimieren zwar die Entmagnetisierungsenergie (Energie des FM im eigenen Streufeld), erhöhen jedoch die Austauschenergie, da die Spins an der Domänenwand nicht mehr parallel zu denen in der Domäne ausgerichtet sind. Die Energie einer Domänenwand ist proportional zu der Fläche, von der die Domäne umschlossen wird und entspricht dem zusätzlichen Energiebeitrag durch die Erhöhung der Austauschenergie.^[Wei09] Die Streufeldenergie ist dagegen proportional zum Volumen der Domäne. Daraus folgt, dass ab einer bestimmten Größe des magnetischen Objekts – die viel größer als die Domänengröße ist – die Bildung mehrerer Domänen energetisch begünstigt wird.^[BS05]

Die Ausbildung magnetischer Domänen erfolgt allerdings nicht nur bei ferromagnetischen Materialien. Auch Antiferromagnete können eine Domänenstruktur ausbilden.^{[BS05],[HS09]} Für die folgende Betrachtung ausgewählter Domänenwandtypen in Ferromagneten wird vereinfacht angenommen, dass die Domänenwände zwei halbumendliche ausgedehnte magnetische Domänen mit antiparalleler Magnetisierungsrichtung abtrennen – die Berechnungen der Domänenwände wird aufgrund der Translationssymmetrie auf ein eindimensionales Problem reduziert. Dabei wird grundsätzlich zwischen zwei Domänenwandtypen unterschieden (BLOCH- und NÉEL-Wand), die abhängig von der Materialdicke energetisch favorisiert werden. In ferromagnetischen Dünnschichtsystemen können allerdings auch zwei- und dreidimensionale Domänenwandtypen mit komplexer räumlicher Orientierung der magnetischen Momente innerhalb der Domänenwand auftreten.^[HS09] Im Folgenden wird sich allerdings nur auf das eindimensionale Problem bezogen.

2.2.1 BLOCH-Wände

Bei einer BLOCH-Wand erfolgt die Drehung der Magnetisierungsvektoren entlang einer Rotationsachse z , die senkrecht auf der Domänenwandebene steht (Abb. 2.4). In dünnen Filmen kommt es dadurch zur Erzeugung von energetisch ungünstigen magnetischen Partialladungen an der Oberfläche, da die aus der sukzessiven Verkippung der magnetischen Momente gegen die Oberflächenebene resultierenden Streufelder aus der Filmebene (*out-of-plane*) zeigen.

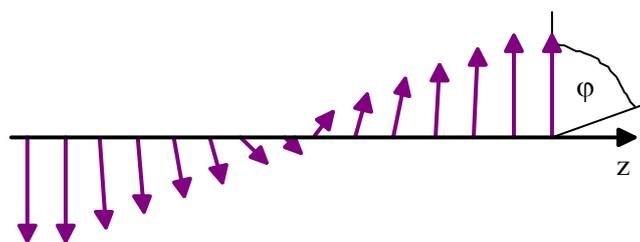


Abbildung 2.4: Ummagnetisierungsverhalten innerhalb einer BLOCH-Wand. Die z -Achse steht senkrecht zur Domänenwandebene und parallel zur Probenoberfläche (nach [BS05]).

Die Wandenergie E_{BW} ergibt sich in Abhängigkeit vom Winkel φ des Magnetisierungsvektors entlang der z -Achse zu:^[BS05]

$$E_{BW} = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} 2 \cdot \sqrt{AK} \cos \varphi \, d\varphi = 4 \cdot \sqrt{AK} \, , \quad (2.11)$$

mit der Konstanten A für die Austauschsteifigkeit und der Anisotropiekonstanten K .

Für die Ortsabhängigkeit $\varphi(z)$ gilt:^[BS05]

$$\sin \varphi(z) = \tanh \left(\frac{z}{\sqrt{A/K}} \right) . \quad (2.12)$$

Demnach ist $\varphi(z)$ im Zentrum der Domänenwand gleich Null; die Magnetisierung weist dann eine senkrechte Orientierung zur Magnetisierungsrichtung der 180°-Domänen auf. Im weiteren Verlauf der Domänenwand nimmt $\varphi(z)$ exponentiell gegen den asymptotischen Wert $\pm\pi/2$ ab. Die Domänenwandbreite w_{Wand} wird durch:^[BS05]

$$w_{Wand} = 2 \cdot \sqrt{AK} \quad (2.13)$$

beschrieben. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass die Domänenwand keine endliche Breite hat, sondern der jeweiligen Definition unterliegt.^[BS05]

2.2.2 NÉEL-Wände

Bei NÉEL-Wänden dreht sich die Magnetisierungsvektoren um eine Achse parallel zur Domänenwandebene (Abb 2.5).

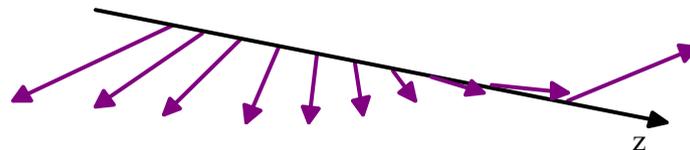


Abbildung 2.5: Ummagnetisierungsverhalten innerhalb einer NÉEL-Wand. Die z -Achse steht senkrecht zur Domänenwandebene und parallel zur Probenoberfläche (nach [BS05]).

In dünnen Filmen werden durch diese *in-plane* Drehung vornehmlich magnetische Volumenladungen erzeugt. Für die Wandenergie wird prinzipiell der gleiche Ausdruck wie bei BLOCH-

Wänden erhalten. Der Anisotropieterm muss dabei lediglich um einen Streufeldbeitrag erweitert werden.^[BS05]

Die *in-plane* Drehung der Magnetisierung ist in dünnen Schichten grundsätzlich energetisch bevorzugt. Der Übergang von NÉEL- zu BLOCH-Wand erfolgt erst ab einer gewissen Mindestschichtdicke (für Permalloy etwa 50 nm)^[HS09]. Wird die Domänenwand als elliptischer Zylinder der Breite W und Höhe D angenommen, der so orientiert ist, dass D der Schichtdicke entspricht, so ergibt sich für BLOCH-Wände entlang der vertikalen Magnetisierungsrichtung ein Entmagnetisierungsfaktor N von:^[HS09]

$$N_{Bloch} = \frac{W}{(W + D)}. \quad (2.14)$$

Ist $W > D$, steigt die Entmagnetisierungsenergie. Für den Entmagnetisierungsfaktor N gilt dann:^[HS09]

$$N_{Néel} = \frac{D}{(W + D)}. \quad (2.15)$$

Folglich ist für $W > D$ der Entmagnetisierungsfaktor der NÉEL-Wand kleiner als der einer BLOCH-Wand und die Ausbildung der NÉEL-Wand wird bevorzugt.^[HS09] In ultradünnen Filmen kann je nach Kristallstruktur der Streufeldbeitrag gegenüber dem der magnetokristallinen Anisotropie an der Grenzfläche vernachlässigt werden und die Ausbildung einer BLOCH-Wand unter Umständen zu einer Energieminimierung führen.^[BS05]

2.2.3 Domänenwände in *head-to-head* und *tail-to-tail* Strukturen

Die in dieser Arbeit verwendeten Schichtsysteme wurden mittels IBMP in magnetische Streifenmuster mit antiparalleler Ausrichtung der Domänenmagnetisierung in benachbarten Domänen strukturiert, wobei die Domänenmagnetisierung parallel bzw. antiparallel zur kurzen Streifenachse steht, sodass eine *head-to-head* (HH) bzw. *tail-to-tail* (TT) Ausrichtung der Magnetisierung vorliegt. In Abbildung 2.6 sind diese Domänenanordnung und die daraus resultierenden Streufelder an der Probenoberfläche schematisch dargestellt.

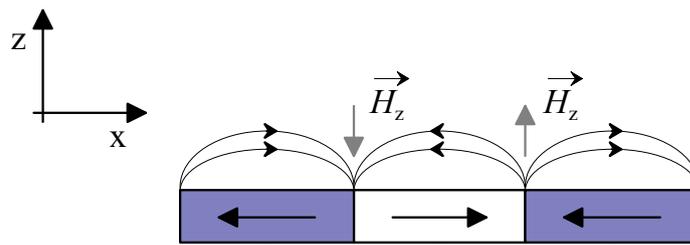


Abbildung 2.6: *Head-to-head* ($\rightarrow \leftarrow$) und *tail-to-tail* ($\leftarrow \rightarrow$) Ausrichtung von Domänen auf einem magnetisch strukturierten EB Substrat mit resultierenden *out-of-plane* Streufeldern.

Im vorigen Abschnitt wurde bereits beschrieben, dass in Dünnschichtsystemen bevorzugt NÉEL-Wände zwischen benachbarten Domänen mit einer 180° Ausrichtung der Magnetisierungen ausgebildet werden. Bisher wurde aufgrund der erhaltenen Daten aus magnetkraftmikroskopischen (MFM) Aufnahmen davon ausgegangen, dass es sich bei den durch künstliche Strukturierung erzeugten Domänenwänden um BLOCH-artige Strukturen handelt. Allerdings werden bei der Magnetkraftmikroskopie die magnetischen Oberflächenladungen aufgezeichnet, was zu einem Informationsverlust in der Phase, d.h. der intrinsischen räumlichen Magnetisierungsverteilung des Schichtsystems führt. Demnach können verschiedene Magnetisierungsverteilungen das gleiche MFM Messsignal bewirken. Aufgrund dessen ist ein Vergleich zwischen experimentellen Daten und mikromagnetischen Simulationen unerlässlich.^[HGL90] Mikromagnetische Simulationen der magnetischen Streifenstruktur zeigen, dass es sich bei den vorliegenden Domänenwänden um geladene NÉEL-Wände handelt. Auch bei diesem Wandtyp existieren *out-of-plane* Feldkomponenten, da die magnetischen Oberflächenladungen ein dreidimensionales Feld erzeugen. Allerdings werden die magnetischen Streufelder durch die Ausrichtung der Spins nicht wie bei einer BLOCH-Wand zusätzlich innerhalb der Domänenwand verstärkt. Folglich ist die Divergenz der Magnetisierung vergleichsweise geringer als bei einer BLOCH-Wand mit einer entsprechenden *out-of-plane* Rotation der magnetischen Momente, was zu einer energetischen Anhebung führen würde.

Einen möglichen Ansatz zur Berechnung der entsprechenden magnetischen Streufeldlandschaft stellt der in RUGAR et al. entwickelte Ausdruck für das magnetische Streufeld longitudinaler Speichermedien mit gleicher Streifenbreite, die ein zu den verwendeten Proben analoges Domänenmuster zeigen, dar. Das magnetische Streufeld oberhalb einer Domänenwand wird in x-Richtung mit einer Arcustangens-Funktion und in z-Richtung über eine logarithmische Funktion beschrieben.^[RMG90] Mit dem so erhaltenen Magnetisierungsverlauf oberhalb

des Schichtsystems können die entsprechenden x- und z-Komponenten der magnetischen Streufelder in Abhängigkeit vom Abstand zur Substratoberfläche und den magnetischen sowie physikalischen Eigenschaften (Schichtdicke, Sättigungsmagnetisierung des FM) direkt berechnet werden. Für n alternierende *head-to-head* und *tail-to-tail* Domänenwände mit einem Abstand d zueinander ergibt sich durch die Superposition von *in-plane* (x) und *out-of-plane* (z) Komponente aller Streufeldvektoren dann:^[RMG90]

$$\vec{H}_{Streu}(x, z) = \sum_0^n (-1)^n \vec{H}(x - nd, z). \quad (2.16)$$

2.2.4 Ummagnetisierungsprozesse

Domänenwände trennen Bereiche unterschiedlicher Magnetisierungsrichtung voneinander ab. Wird die Magnetisierungsrichtung einer Domäne durch ein externes Magnetfeld geändert, so wirkt ein Drehmoment $\vec{m} \times \vec{H}$ auf die magnetischen Momente der Domäne. Mikromagnetisch betrachtet existieren drei unterschiedliche Mechanismen für die Realisierung einer Ummagnetisierung. Zum einen kann es zur Bewegung der Domänenwand kommen, was in einer Zunahme der Bereiche mit einer Magnetisierungsrichtung parallel zur externen Feldrichtung resultiert. Zum anderen kann eine (kohärente) Rotation der Magnetisierung durch das Drehmoment $\vec{m} \times \vec{H} \neq 0$ ausgelöst werden. Durch die Rotation verschiebt sich das Minimum der freien Energie und die Energiebarriere für die Ummagnetisierung wird verringert. Eine dritte Realisierungsmöglichkeit besteht in der spontanen Nukleation von Domänen im externen Feld. Diese tritt bevorzugt in der Nähe von potentiellen Nukleationszentren wie Gitterdefekten oder Fremdatomen auf.^[BS05] Während der Ummagnetisierung nimmt die Anzahl der Domänenwände sukzessive ab, sodass größere magnetische Domänen mit kollinearere Ausrichtung der Magnetisierungsvektoren entstehen.

In Arbeiten von MCCORD et al. konnten Abschnitte der Hysteresekurve von *Exchange Bias* Schichtsystemen aus CoFe und IrMn den unterschiedlichen Ummagnetisierungsmechanismen zugeordnet werden (siehe Abb. 2.7).^[MSM03]

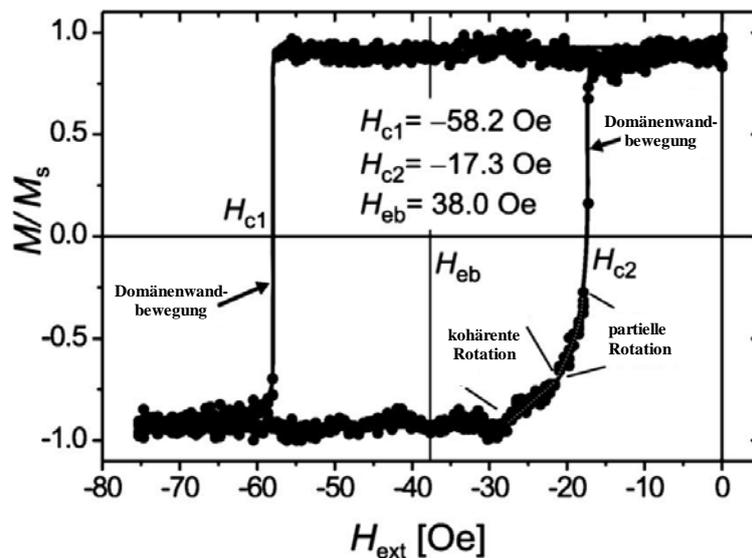


Abbildung 2.7: Asymmetrische Hysteresekurve, die in den Experimenten von MCCORD et al. mit IrMn/CoFe EB Schichtsystemen erhalten wurde (bearbeitet nach [MSM03]). Im Hysterese-Ast zu betragsmäßig größeren Feldern ist die Ummagnetisierung hauptsächlich durch Domänenwandbewegung und im Hysterese-Ast zu betragsmäßig kleineren Feldern durch eine Superposition von Rotation und Domänenwandbewegung bestimmt.

Diese machen sich einerseits durch ihren Mechanismus und andererseits durch ihre zeitliche Dynamik in der asymmetrischen Hysterese kenntlich. Bei der kohärenten Rotation sind langsame Änderungsraten $d\vec{M}/d\vec{H}$ der Magnetisierung mit dem externen Magnetfeld zu verzeichnen. Die Domänenwandbewegung als Spin-Umklapp-Prozess mit Geschwindigkeiten bis zu mehreren hundert m/s^[KR08] zeigt hingegen hohe Änderungsraten $d\vec{M}/d\vec{H}$ und entsprechend steile Flanken in der Hysterese.

Für die Erklärung der Fernsteuerung magnetischer Partikel an magnetisch strukturierten Substraten (siehe Abschnitt 2.3.3) bietet dieses Modell einen wichtigen Ansatzpunkt.

2.3 Superparamagnetische Partikel

Ferrofluide, d.h. Lösungen bestehend aus dispergierten superparamagnetischen Partikeln, stellen ein anschauliches Beispiel für den superparamagnetischen Effekt dar, wenn sie einem externen Magnetfeld ausgesetzt werden. Sie richten sich entsprechend der Magnetfeldverläufe aus und können dadurch gezielt bewegt werden. Zudem sind die Materialien (z.B. Eisenoxid), aus denen superparamagnetische Partikel hergestellt werden können, oftmals biokompatibel. Damit bieten sich zahlreiche Einsatzmöglichkeiten, wie beispielsweise in der Medizin zur gezielten Zerstörung von Krebszellen ohne die Beschädigung umliegenden Gewebes.^[HDM06] Für die magnetische Datenspeicherung ist der Superparamagnetismus hingegen mit dem Limit der Datenkapazität assoziiert. In diesem Abschnitt soll geklärt werden, worum es sich bei dieser Art von Magnetismus handelt und wie er in Bezug auf die durchgeführten Experimente genutzt wird.

2.3.1 Superparamagnetismus

Besitzt ein ferromagnetischer Körper unterhalb der CURIE-Temperatur keine stabile Ordnung der magnetischen Momente in Remanenz, so wird er als superparamagnetisch bezeichnet. Durch die fehlende Remanenz zeigt er somit auch kein hysteretisches Verhalten. Beim Superparamagnetismus handelt es sich um einen Größeneffekt ferromagnetischer Domänen. Unterschreiten diese eine bestimmte Größe, so reicht die thermische Energie $E_t = k_B T$ aus, um die magnetische Ordnung in Remanenz zu destabilisieren. In einem externen Feld verhält sich das Material wie ein Paramagnet, d.h. die magnetischen Momente richten sich parallel zum externen Feld aus. Ein Ensemble von mehreren isotropen, eindomänigen Partikeln kann daher ähnlich wie ein paramagnetisches Atom betrachtet werden. Einzelne Partikel interagieren dabei nicht miteinander. Die Atome eines Partikels sind jedoch untereinander via Austauschwechselwirkung gekoppelt.^[BL59] Da das effektive magnetische Moment $\vec{\mu}$ durch die ursprünglichen Eigenschaften des ferromagnetischen Festkörpers bestimmt wird und mit Beträgen μ im Bereich von etwa 10^3 bis $10^4 \mu_B$ viel größer als das klassischer paramagnetischer Materialien ist, werden diese Stoffe in Abgrenzung dazu auch als superparamagnetisch bezeichnet.^[Gub09] Die freie Energie E_p eines superparamagnetischen Partikels (SPP), dessen magnetisches Moment im Winkel θ zu einem externen Magnetfeld \vec{H} orientiert ist, ergibt sich ohne zusätzliche Anisotropieerme zu:^[BL59]

$$E_p = -\mu H \cos \theta , \quad (2.17)$$

mit den Beträgen des magnetischen Moments μ und der magnetischen Feldstärke H . Bei Mittelung von $\cos \theta$ über eine BOLTZMANN-Verteilung wird im thermodynamischen Gleichgewicht das mittlere magnetische Moment $\langle \mu \rangle$ der Partikel, die in Richtung des externen Magnetfeldes orientiert sind, durch:^[BL59]

$$\langle \mu \rangle = \mu \cdot \Lambda(\mu H / k_B T) , \quad (2.18)$$

mit der BOLTZMANN-Konstanten k_B , der LANGEVIN-Funktion Λ und der Temperatur T beschrieben. Bis jetzt wurde von isotropen Partikeln ausgegangen. Die Eigenschaften realer SPP werden jedoch durch die unter Abschnitt 2.1 beschriebenen Anisotropiebeiträge bezüglich der Minimierung der GIBBS freien Enthalpie der Partikel bestimmt. Dabei sinkt die magnetokristalline Anisotropieenergie mit sinkender Partikelgröße. Im einfachsten Fall uniaxialer Anisotropie ist sie proportional zu $K \cdot V$, wobei V das Volumen des Partikels und K die Anisotropiekonstante bezeichnen.^[BL59] Ab einer bestimmten Partikelgröße ist die magnetokristalline Anisotropieenergie kleiner oder gleich der thermischen Energie. Wird diese Partikelgröße unterschritten, kann das totale magnetische Moment thermisch fluktuieren und die temperaturabhängige Energiebarriere E_a , die leichte Magnetisierungsrichtungen voneinander trennt, überwunden werden. Das gesamte magnetische Moment des Partikels kann dann frei rotieren, während die einzelnen Atome untereinander durch Austauschwechselwirkung gekoppelt bleiben. Ändern sich die Temperatur oder das externe Magnetfeld, können die Partikel wieder in den Zustand des thermischen Gleichgewichts gelangen und sich entsprechend ihrer leichten Achsen ausrichten.^[Gub09]

Der kritische Radius r_c für den Übergang eines sphärischen Partikels in den superparamagnetischen Übergang lässt sich über die Anisotropiekonstante K , die Austauschsteifigkeit und die Sättigungsmagnetisierung M_s mit:^[GLZ91]

$$r_c \propto \frac{\sqrt{A \cdot K}}{\mu_0 \cdot M_s^2} \quad (2.19)$$

abschätzen. Für die in dieser Arbeit verwendeten Eisenoxidpartikel ergeben sich für die Verbindungen Magnetit (Fe_3O_4) ein Radius von 8,4 nm und für Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ein Radius von 30 nm.^[Wei09]

Der vom externen Magnetfeld abhängige Verlauf der Magnetisierung eines SPPs, hängt vom Verhältnis zwischen der Messzeit τ_m eines Experiments und der Relaxationszeit τ , die zur Überwindung der Energiebarriere zwischen den beiden Minima der freien Energie (entsprechend den leichten Achsen parallel und antiparallel zum externen Magnetfeld) nötig ist, ab. Für nicht untereinander wechselwirkende, eindomänige Partikel mit uniaxialer Anisotropie ergibt sich nach dem NÉEL- (bzw. ARRHENIUS-) Gesetz ein exponentieller Zusammenhang für die Relaxationszeit τ_N . Es ist:^[Nee49]

$$\tau_N = \tau_0 \exp(E_a/k_B T) , \quad (2.20)$$

mit dem Zeitfaktor τ_0 , der typischerweise im Nanosekundenbereich liegt.^[BL59] Ist die Messzeit τ_m viel größer als die Relaxationszeit τ , so wird ein zeitlicher Mittelwert für die Magnetisierung erhalten und paramagnetisches Verhalten bei der Gesamtheit der Partikel beobachtet. Ist die Zeit, in der das Messexperiment durchgeführt wird, viel kleiner als die Relaxationszeit, so können Eigenschaften beobachtet werden, die nicht dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand entsprechen und es wird eine Nettomagnetisierung erhalten. Die Temperatur, die diese beiden Zustände trennt, wird als Blocking-Temperatur T_B bezeichnet, für die gilt:^[Gub09]

$$\tau_m = \tau . \quad (2.21)$$

Die Blocking-Temperatur ist vom Material und der Partikelgröße abhängig. Ihren maximalen Wert erreicht sie mit der CURIE-Temperatur (bzw. der NÉEL-Temperatur im AFM).

Nahe T_B kann eine sogenannte magnetische Viskosität beobachtet werden, d.h. die Magnetisierungsänderung ist zeitlich verzögert zur externen Magnetfeldänderung. Dieser Effekt wird auch als magnetischer *after-effect* bezeichnet.^[Gub09]

Einen weiteren Beitrag zum superparamagnetischen Verhalten eines Partikels leistet die sogenannte BROWN-Relaxation in Suspensionen von superparamagnetischen Partikeln. Die Partikel sind in der Lösung frei beweglich und das über Spin-Bahn-Wechselwirkung an das Kristallgitter gekoppelte magnetische Moment kann somit auch ohne thermische Anregung frei rotieren. Die Relaxationszeit τ_B für diesen Prozess kann mit dem hydrodynamischen Radius r_h des Partikels sowie der Viskosität η der umgebenden Flüssigkeit mit:^[Bro63]

$$\tau_B = \frac{4\pi \eta r_h^3}{k_B T} \quad (2.22)$$

in Analogie zur rotierenden Polarisation von Molekülen beschrieben werden.^[HDM06] Die effektive Relaxationszeit ist dann:^[HDM06]

$$\tau_{eff} = \frac{\tau_N \tau_B}{\tau_N + \tau_B}, \quad (2.23)$$

wobei der schnellere Relaxationsprozess (NÉEL oder BROWN) dominant ist.

Bei niedrigen Temperaturen, bei denen der Term $\exp(E_a/k_B T)$ vernachlässigbar ist und thermische Fluktuationen damit irrelevant für die Relaxation werden, kann ein dritter Relaxationsprozess beobachtet werden: das Quantentunneln. Die energetische Barriere für quantenmechanische Tunnelprozesse (Spinflip) zwischen den leichten Achsen der magnetischen Orientierung ist dann so niedrig, dass das magnetische Moment makroskopisch zwischen den Energieminima tunneln kann.^{[BL59],[Gub09]} Da dieser Prozess aber nur bei Temperaturen nahe $T = 0$ von Bedeutung ist, kann er bei der Bestimmung der effektiven Relaxationszeit für Experimente, die bei Raumtemperatur durchgeführt werden, vernachlässigt werden.

2.3.2 Kräfte auf superparamagnetische Partikel

In dieser Arbeit wurden sphärische Partikel zwei verschiedener Größen (2 μm und 1 μm) verwendet, die unterschiedlich aufgebaut sind. Bei beiden Partikelsorten handelt es sich um sogenannte Core-Shell Partikel. Die 2 μm Partikel besitzen einen Kern aus einer Styrol-Maleinsäure-Copolymer Matrix, der von superparamagnetischen Partikeln aus Eisenoxid (Magnetit) umgeben ist und von einer Hülle aus Polyethylenglykol PEG umschlossen wird (Abb. 2.8 links). Die Hülle ist zusätzlich mit Carboxylgruppen $-\text{COOH}$ funktionalisiert, die aufgrund ihrer polaren Eigenschaften einen hydrophilen Charakter aufweisen.^[Mic12] Somit können die 2 μm SPP in Wasser oder anderen polaren Lösemitteln wie Ethanol oder Toluol suspendiert werden. Zudem werden die Partikel elektrostatisch stabilisiert, da die Carboxylgruppen in Lösung bei neutralem pH-Wert zum Teil als $-\text{COO}^-$ dissoziiert vorliegt, sodass einer Koagulation entgegengewirkt wird. Vibrationsmagnetometrische Messungen zeigten, dass die 2 μm Partikel ein vom Betrag her nicht verschwindendes Koerzitivfeld und daraus folgend einen geringen Anteil an ferromagnetischen Partikeln, die den kritischen Radius für superparamagnetische Eisenoxidpartikel überschreiten, aufweisen.^[Wei09]

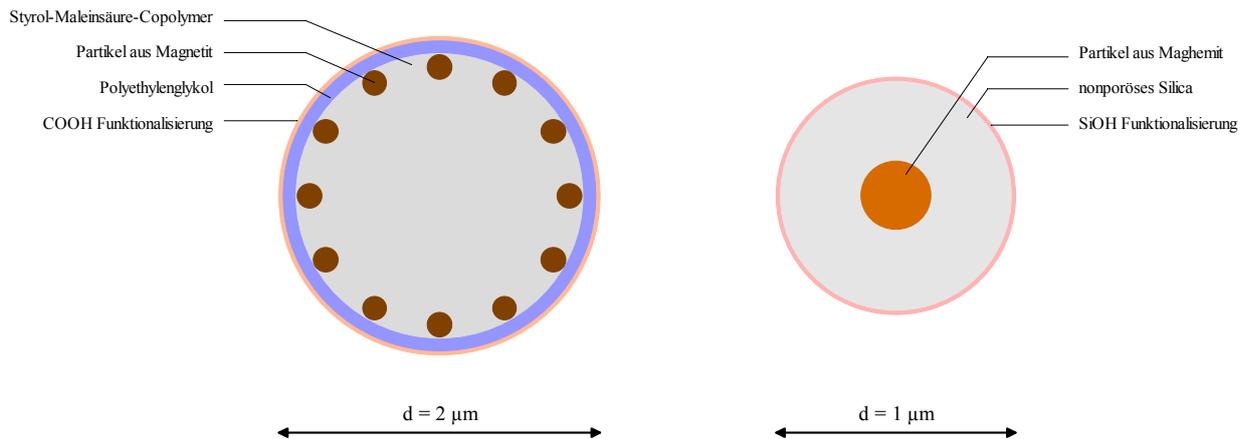


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Aufbaus der verwendeten superparamagnetischen Partikel; links: Partikel mit $2 \mu\text{m}$ Durchmesser der Firma *Micromod*, rechts: Partikel mit $1 \mu\text{m}$ Durchmesser der Firma *Chemicell*.

Die kleineren $1 \mu\text{m}$ Partikel bestehen aus einer nonporösen Silica-Matrix, in die ein Kern aus superparamagnetischen Partikeln – ebenfalls Eisenoxid, aber in Form von Maghemit – eingebettet ist. Auch diese Partikel sind oberflächenfunktionalisiert (Abb. 2.8 rechts), in diesem Fall mit Silanol-Gruppen $-\text{SiOH}$, sodass die Partikel ebenfalls in polaren Lösemitteln suspendiert werden können.^[Che12] Sowohl die verwendeten $1 \mu\text{m}$ als auch die $2 \mu\text{m}$ Partikel liegen in wässriger Suspension vor.

Oberflächenfunktionalisierte Partikel bieten den Vorteil, dass sie einerseits mit Biomolekülen funktionalisiert werden können und andererseits auf entsprechend funktionalisierten Substratoberflächen immobilisiert werden können. Dadurch findet sich vor allem im biosensorischen Bereich ein großes Anwendungspotential.

Befinden sich die Partikel in Lösung und werden auf ein magnetisch strukturiertes Substrat gegeben, so wirken unterschiedliche Kräfte auf die Partikel. Betrachtet wird ein Partikel im Abstand Δz oberhalb einer Domänenwand. Die Gewichtskraft \vec{F}_G , die VAN-DER-WAALS-Kräfte \vec{F}_{vdW} , sowie die Streufeldkraft \vec{F}_{SF} wirken als attraktive Kräfte in z -Richtung zum Substrat hin, während ihnen die Auftriebskraft \vec{F}_A als repulsive Kraft entgegengesetzt gerichtet ist (Abb. 2.9). Die elektrostatische Kraft \vec{F}_{es} , die ladungsbedingt attraktiv oder repulsiv sein kann, wird für die in dieser Arbeit betrachteten Materialien ebenfalls als repulsiv angenommen. Zudem wirkt bei Anlegen eines Magnetfeldgradienten der resultierenden Kraft \vec{F}_M die

Reibungskraft des Fluides \vec{F}_R entgegen. Die Gesamtkraft auf ein Partikel ergibt sich aus der Vektorsumme aller beteiligten Kräfte.

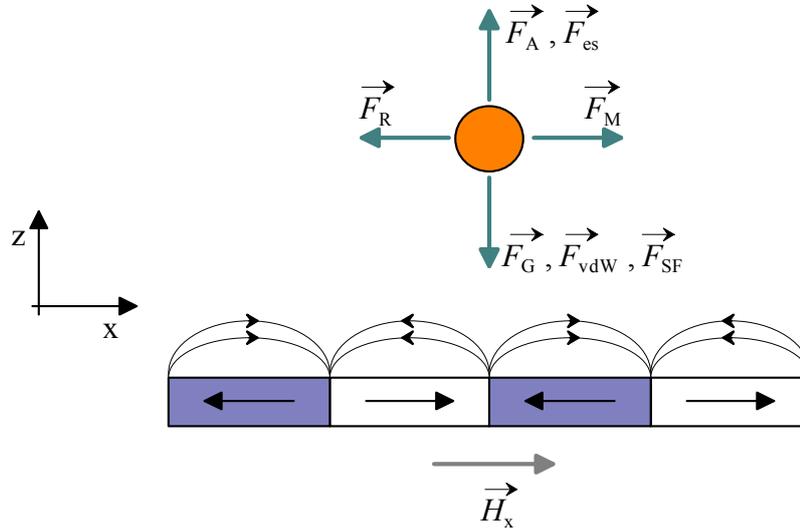


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der auf ein im Abstand Δz über dem magnetisch strukturierten Substrat befindlichen Partikel wirkenden Kräfte. Die Gewichtskraft \vec{F}_G , die VAN-DER-WAALS-Kräfte \vec{F}_{vdW} , sowie die Streufeldkraft \vec{F}_{SF} wirken attraktiv auf die SPP hin zur Substratoberfläche. Die elektrostatische Kraft \vec{F}_{es} (bei pH = 7) und die Auftriebskraft \vec{F}_A wirken repulsiv von der Substratoberfläche weg. Der durch ein externes inhomogenes Magnetfeld hervorgerufene Kraft \vec{F}_M wirkt die Reibungskraft des Fluides \vec{F}_R entgegen.

Da bei Raumtemperatur die Dichte beider Partikelsorten ρ_p mit $1,1 \text{ g/cm}^3$ bzw. $2,25 \text{ g/cm}^3$ größer als die des umgebenden Mediums Wasser ρ_{fl} von $0,997 \text{ g/cm}^3$ ist, ist die Gewichtskraft \vec{F}_G größer als der Auftrieb \vec{F}_A eines Partikels.^{[AP06],[Che12],[Mic12]} Es gilt:

$$|\vec{F}_G = -\rho_p \cdot V \cdot \vec{g}| > |\vec{F}_A = \rho_{fl} \cdot V \cdot \vec{g}|, \quad (2.24)$$

mit der Erdbeschleunigung $\vec{g} = 9.81 \text{ m/s}^2$ und dem Volumen V des Partikels. Mit den gegebenen Werten beträgt die Gewichtskraft der $1 \mu\text{m}$ Partikel $5,7 \text{ fN}$ und die Auftriebskraft $5,1 \text{ fN}$. Für die $2 \mu\text{m}$ Partikel ergibt sich eine Gewichtskraft von 92 fN sowie eine Auftriebskraft von 41 fN . In Abwesenheit eines externen Magnetfeldes kommt es damit zur Sedimentation der Partikel. Da die Dichten von Partikeln und umgebender Flüssigkeit in der gleichen Größenordnung liegen und sich vor allem für die $2 \mu\text{m}$ Partikel kaum unterscheiden, nimmt der Sedimentationsprozess eine relativ lange Zeit von einigen Minuten in Anspruch.

In Lösungen kolloidaler Teilchen, wie es bei den Partikellösungen der Fall ist, lassen sich die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln bzw. zwischen Partikel und Substrat (ohne Streufeld einfluss) mit Hilfe der von DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY und OVERBECK entwickelten DLVO-Theorie beschreiben. Diese kombiniert die attraktiven VAN-DER-WAALS-Kräfte mit denen durch elektrostatische Abstoßung hervorgerufenen repulsiven Kräften für Dispersionen von Kolloiden.^[Isr11]

Die effektive VAN-DER-WAALS-Kraft setzt sich additiv aus drei Krafttermen zusammen, die für kleine Teilchen allesamt mit der sechsten Abstandspotenz abnehmen. Die KEESOM-Wechselwirkung beschreibt dabei die BOLTZMANN-gemittelte Wechselwirkung zwischen zwei beweglichen, permanenten elektrischen Dipolen. Da die Mittelung über alle möglichen Orientierungen der Dipole zueinander erfolgt, wird auch von Orientierungswechselwirkung gesprochen. Die Wechselwirkung zwischen einem frei beweglichen Dipol und einem unpolaren Molekül wird durch die DEBYE-Wechselwirkung beschrieben. Den dritten Beitrag zur VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung liefert die nach F. LONDON benannte Dispersionswechselwirkung. Sie beschreibt die Kraft, die zwei Moleküle durch gegenseitige elektrische Polarisation aufeinander ausüben und ist meist größer als die KEESOM- oder DEBYE-Wechselwirkung. Für größere Teilchen, wie die in dieser Arbeit verwendeten Partikel, muss über die individuellen Wechselwirkungen aller beteiligten Atome räumlich integriert werden. Dadurch werden die abstandsreduzierten VAN-DER-WAALS-Energien E_{vdw} erhalten. Für die Interaktion zwischen einer Kugel und einer Wand (Partikel-Substrat-WW) wird die Wechselwirkungsenergie:^[Isr11]

$$E_{vdw}(D) = -\frac{A_{132}R}{6D}, \quad (2.25)$$

mit dem Abstand D zwischen Wand und Kugel, dem Radius R der Kugel mit $D \ll R$ und der HAMAKER-Konstante A_{132} , die alle materialabhängigen Größen bei der Interaktion zweier Stoffe 1 und 2 durch ein drittes Medium 3 zusammenfasst, erhalten. Für die Interaktion zweier sphärischer Partikel mit den Radien R_1 und R_2 im Abstand D ($D \ll R$) wird eine Energie von:^[Isr11]

$$E_{vdw}(D) = -\frac{A_{132}R_1R_2}{6D(R_1 + R_2)} \quad (2.26)$$

erhalten. Die VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung überwiegt bei sehr geringem Abstand zwischen den Partikeln respektive Partikel und Substrat gegenüber der elektrostatischen Abstoßung. Bei größeren Abständen werden sie durch die elektrostatische Abstoßungen überlagert. Bei bestimmten Materialkombinationen kann es allerdings auch zu einer Abstoßung aufgrund der VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung kommen, was durch ein negatives Vorzeichen der HAMAHER-Konstante ausgedrückt wird.^[Isr11]

Die Oberfläche von in Lösung befindlichen Partikeln ist oftmals geladen. Bei denen in dieser Arbeit verwendeten Partikeln ist die Schalenoberfläche durch die teilweise dissoziiert vorliegenden funktionellen Gruppen negativ geladen. Durch Anlagerung von in der Lösung befindlichen Ionen wird an der Partikeloberfläche eine sogenannte elektrochemische Doppelschicht ausgebildet, die zu einer Vergrößerung des effektiven Partikelradius führt.^[WFB05] Die elektrochemische Doppelschicht setzt sich zum einen aus einer Schicht hydratisierter Gegenionen (in diesem Fall also Kationen), die sich aufgrund der elektrostatischen Anziehung als starre Schicht an die Oberfläche anlagern (HELMHOLTZ-Modell), und zum anderen aus einer aufgrund der thermischen Bewegung der Teilchen diffusen Doppelschicht, die aus hydratisierten Gegenionen mit einem der HELMHOLTZ-Schicht entgegengesetztem Vorzeichen (GOUY-CHAPMAN-Schicht) besteht, zusammen. Zusätzlich können sich direkt an der Partikeloberfläche dehydratisierte, gleichnamige Ionen durch VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung anlagern und eine weitere innere HELMHOLTZ-Schicht bilden (GRAHAME-Modell).^[Isr11] Der Verlauf des chemischen Potentials kann dann wie folgt beschrieben werden (siehe Abb. **2.10**): An der Oberfläche des Partikels liegt das durch die Partikelladung hervorgerufene NERNST-Potential vor. Die innere und äußere HELMHOLTZ-Schicht weisen als starre elektrochemische Schichten einen linearen Potentialverlauf auf, während die diffuse Doppelschicht einen exponentiellen Abfall des Potentials zeigt. Innere und äußere HELMHOLTZ-Schicht werden oftmals auch als STERN-Schicht zusammengefasst. Durch die elektrochemische Abschirmung wirken die geladenen Partikel aus großer Entfernung elektrisch neutral.^[Isr11] Bewegt sich ein Partikel nun in der Lösung, so wird ein Teil der diffusen Doppelschicht abgeschert. Das elektrochemische Potential an der Scherebene wird als *Zeta*-Potential ζ bezeichnet.^[WFB05]

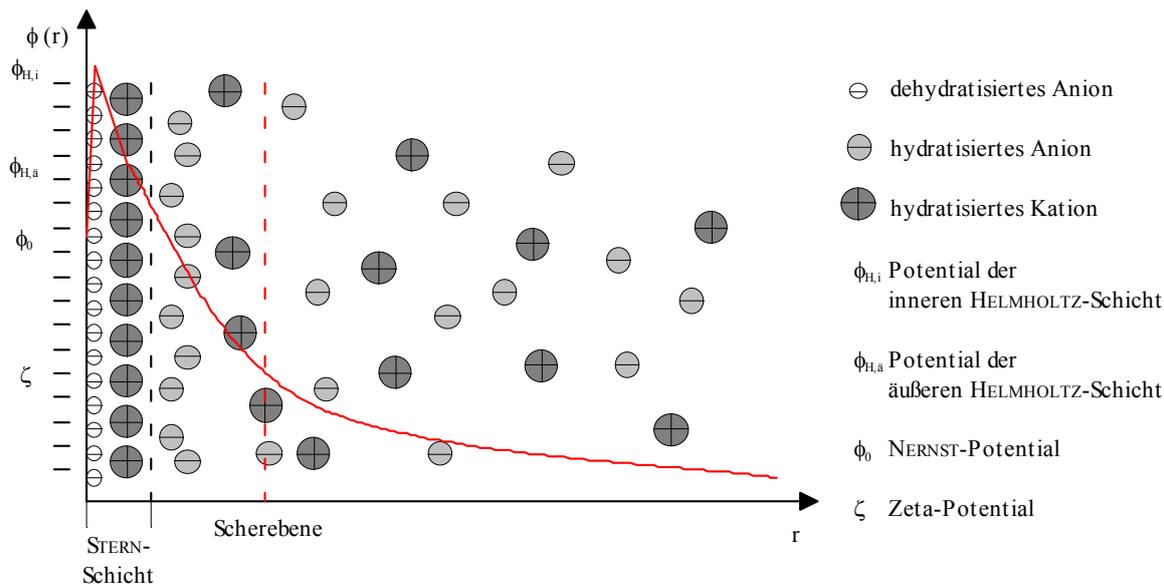


Abbildung 2.10: Darstellung des Oberflächenpotentials im Abstand r zur Partikeloberfläche mit entsprechender Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht sowie des effektiven, in Lösung messbaren *Zeta*-Potentials an der Scherebene (nach [Isr11], [WFB05]).

Überlappen sich die durch die elektrochemischen Doppelschichten hervorgerufenen Potentialwolken zweier Partikel in Lösung, so führt die zwischen den gleichnamig geladenen Partikeln befindliche Atmosphäre aus Gegenionen zu einer Abschirmung der Oberflächenladung und damit zur COULOMB-Anziehung (MAXWELL-Druck). Dem gegenüber steht der osmotische Druck, der eine abstoßende Kraft auf die Partikel ausübt, da zwischen den Teilchen die Gesamtkonzentration der Ionen erhöht ist.^[Isr11] Für die Gesamtheit der elektrostatischen Wechselwirkung wird für die Wechselwirkungsenergiedichte der freien Energie E_{es} der Ausdruck:^[Isr11]

$$E_{es}(D) = \frac{64 N_0 k_B T}{\kappa} \tanh^2 \left(\frac{z e \varphi_0}{4 k_B T} \right) e^{-\kappa D} , \quad (2.27)$$

mit der Teilchenzahldichte N_0 an der Grenzfläche vom Partikel zur Doppelschicht, der BOLTZMANN-Konstanten k_B , der Temperatur T , der reziproken DEBYE-Länge κ , der Ladung z der beteiligten Ionen (in einem $[z:z]$ Elektrolyt), der Elementarladung e , dem Potential φ_0 an der Grenzfläche und dem Abstand D der Partikel erhalten.

Durch Änderungen des pH-Werts kann die elektrochemische Doppelschicht und damit der Abstand zwischen den Partikeln in Lösung (bis hin zur Clusterbildung) respektive den Parti-

keln und der Substratoberfläche beeinflusst werden. Aufgrund dessen wird eine Beeinflussung des gradientengetriebenen Transports superparamagnetischer Partikel im Hinblick auf die Partikelbeweglichkeit beobachtet.^[Göl11]

Bei Anlegen eines externen Magnetfeldes werden die Partikel entlang einer örtlichen Magnetfeldänderung beschleunigt. Nach dem STOKES'schen Gesetz müssen die Partikel mit dem Radius r und der Geschwindigkeit \vec{v} dabei die Reibungskraft \vec{F}_R in einem Medium der Viskosität η (für Wasser bei 20 °C beträgt $\eta = 1,002 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) mit:^[AP06]

$$\vec{F}_R = -6\pi r \eta \vec{v} \quad (2.28)$$

überwinden. Die Kraft \vec{F}_M , die ein Magnetfeldgradient $\nabla\vec{B}$ – in dieser Arbeit durch Anlegen eines inhomogenen Magnetfeldes realisiert – auf ein superparamagnetisches Partikel ausübt, wird beschrieben durch:^[ELW11]

$$\vec{F}_M = \frac{V \cdot (\chi_p - \chi_{fl})}{\mu_0} (\vec{B} \cdot \nabla) \vec{B}, \quad (2.29)$$

mit dem Volumen V des Partikels, den Suszeptibilitäten des Partikels χ_p und der Flüssigkeit χ_{fl} und der magnetischen Feldkonstanten μ_0 . Da bei hinreichend kleinen Abständen zwischen Probe und Partikel die VAN-DER-WAALS-Kräfte eine zusätzliche Haftreibung erzeugen, muss der nach STOKES formulierten Reibungskraft ein zusätzlicher Reibungskoeffizient $f(r, \Delta z)$ hinzugefügt werden.^{[ELW11],[WFB05]} Dieser wird durch:^[WFB05]

$$f(r, \Delta z) = \left[1 - \frac{9}{16} \left(\frac{r}{r + \Delta z} \right) + \frac{1}{8} \left(\frac{r}{r + \Delta z} \right)^3 - \frac{45}{256} \left(\frac{r}{r + \Delta z} \right)^4 - \frac{1}{16} \left(\frac{r}{r + \Delta z} \right)^5 \right]^{-1}, \quad (2.30)$$

mit dem Partikelradius r und dem Abstand zwischen Partikel und Probe Δz definiert. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gradientenfeld in x-Richtung ergibt sich für einen Abstand der Probe vom Polschuh des Elektromagneten von 10 mm ein Abstand $\Delta z \geq 38 \text{ nm}$ zur Probenoberfläche, um die VAN-DER-WAALS-Kräfte durch die Magnetfeldkräfte zu überwinden.^[Hol11]

Für die Gleichgewichtsgeschwindigkeit in x-Richtung wird unter den beschriebenen Bedingungen (mit $F_M = 65 \text{ fN} = F_R$)^[Hol11] für die $1 \mu\text{m}$ Partikel ein Wert von $v_x \approx 2,8 \mu\text{m/s}$ und für die $2 \mu\text{m}$ Partikel ein Wert von $v_x \approx 1,3 \mu\text{m/s}$ erhalten. Die kleineren Partikel würden sich bei gleichem magnetischem Moment demnach mehr als doppelt so schnell durch den externen Magnetfeldgradienten bewegen. In [Wei09] wurde für vergleichbare $1 \mu\text{m}$ Partikel der Firma

Chemicell allerdings ein magnetisches Moment \vec{m}_p von $1,95 \cdot 10^{-14} \text{ Am}^2$ sowie für die gleichen $2 \mu\text{m}$ Partikel der Firma *Micromod* zu $4,48 \cdot 10^{-14} \text{ Am}^2$ ermittelt. Damit sinkt der Wert für die Kraft auf die $1 \mu\text{m}$ Partikel durch den Feldgradienten auf etwa 28 fN ab und die resultierende Gleichgewichtsgeschwindigkeit beträgt $1,2 \mu\text{m/s}$. Aufgrund der geringen Differenzgeschwindigkeit der verwendeten Partikel erscheint demnach eine Größenauftrennung auf Grundlage des magnetfeldgradientengetriebenen Transports als ungeeignet.

Für den Transport der SPP in definierten Schritten (siehe Abschnitt 2.3.3) werden vom Substrat ausgehende, magnetische Streufelder benötigt, an denen die Partikel positioniert werden können. Für die *out-of-plane* Komponente des magnetischen Streufeldes \vec{H}_z wird die Kraft \vec{F}_{SF} auf einen Partikel beschrieben durch:

$$\vec{F}_{SF} = \mu_0 \vec{m}_p (\vec{H}_z \cdot \nabla) \vec{H}_z , \quad (2.31)$$

mit dem magnetischen Moment \vec{m}_p des Partikels und der magnetischen Feldkonstanten μ_0 . Das gesamte magnetische Moment \vec{m}_n eines sphärischen Partikels n ergibt sich aus der Superposition des vom externem Magnetfeld \vec{H} induzierten Moments und der Wechselwirkung mit benachbarten Partikeln zu:^[YFF02]

$$\vec{m}_n = \frac{3\chi_p}{\chi_p + 3} V \left[\vec{H} + \frac{1}{4\pi} \sum_k \left(\frac{3(\vec{m}_k \cdot \vec{r}_{kn})\vec{r}_{kn}}{r_{kn}^5} - \frac{\vec{m}_k}{r_{kn}^3} \right) \right] , \quad (2.32)$$

mit der Suszeptibilität χ_p und dem Volumen V eines Partikel, dem magnetischen Moment \vec{m}_k des benachbarten Partikels k sowie dem Abstandsvektor \vec{r}_{kn} bzw. dem Betrag des Abstandes r_{kn} zwischen den Partikeln n und k . Der Betrag der durch einen Partikel im Abstand r ausgeübten Kraft \vec{F}_p bei angelegtem x-Feld kann durch Ableitung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie (siehe Gl. 2.1) über:

$$|\vec{F}_p| = F_p = 3 \cdot \mu_0 \cdot \frac{m_1 \cdot m_2}{r^4} \quad (2.33)$$

mit den Beträgen der magnetischen Momente m_1 und m_2 und der magnetischen Feldkonstante μ_0 berechnet werden. Dabei werden die Partikel entlang einer Reihe bzw. in zwei benachbarten Reihen mit parallel oder antiparallel ausgerichteten magnetischen Momenten \vec{m}_1 und \vec{m}_2 auf gleicher Höhe ($\vec{m} \perp \vec{r}$) betrachtet. Für einen Abstandsbereich von 100 nm bis $5 \mu\text{m}$ erge-

ben sich mit den magnetischen Momenten nach [Wei09] der in Abbildung 2.11 dargestellte abstandsabhängige Kraftverlauf.

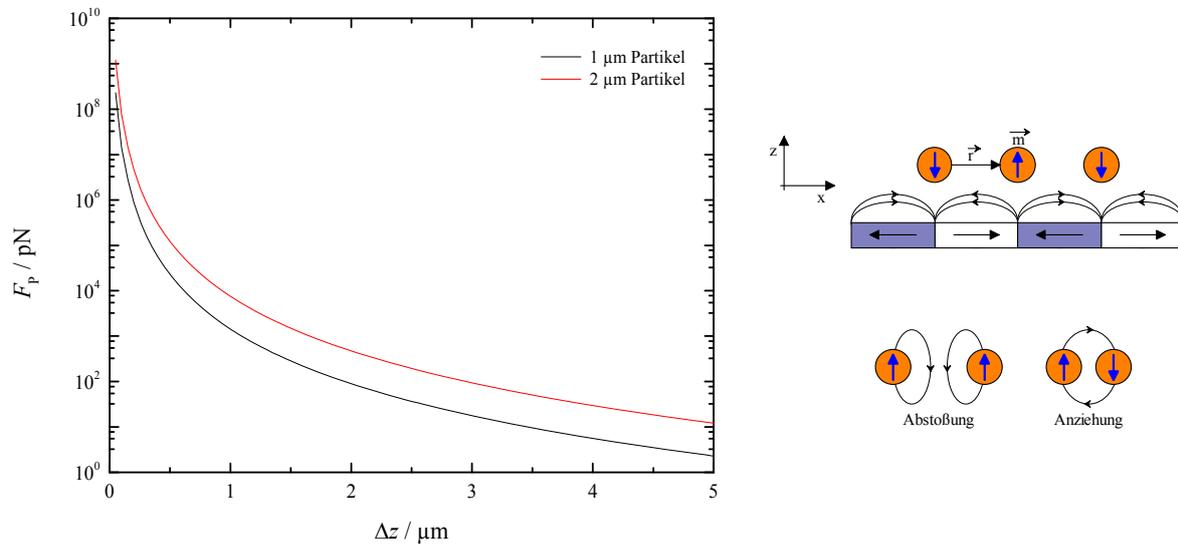


Abbildung 2.11: Betrag der zwischen 1 µm (rot) Partikeln und 2 µm (schwarz) Partikeln wirkenden magnetostatischen Kraft in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den Partikeln mit schematischer Darstellung der Ausrichtung von Abstands- und Magnetisierungsvektor. Durch die antiparallele Ausrichtung der magnetischen Momente ziehen sich Partikel über benachbarten Domänenwänden an, während sich Partikel an der gleichen Domänenwand abstoßen.

In [Wei09] und [Hol11] wurden die Kraftbeiträge der einzelnen Wechselwirkungen abgeschätzt. Während die VAN-DER-WAALS-Kraft für einen Abstand von 100 nm, die Gewichtskraft, die Auftriebs-, die Reibungs- sowie die durch das von einem Elektromagneten bei einem Betriebsstrom von 2 A generierte externe Magnetfeld wirkende Kraft in der Mitte des Probenhalters im Bereich von fN liegen, liefert die magnetische Streufeldkraft mit Werten im Bereich von etwa 1 nN bei Abständen zur Probenoberfläche im Mikrometerbereich den wohl größten Beitrag. Die magnetische Streufeldkraft wurde dabei über das Modell von RUGAR et al. (vgl. Abschnitt 2.2.3) für eine 6,5 nm dicke CoFe Schicht (in dieser Arbeit wurden EB Systeme mit 7,5 nm CoFe verwendet), eine Domänenwandbreite von 1 µm sowie einer Sättigungsmagnetisierung der ferromagnetischen Schicht von 1760 kA/m berechnet.^[Hol11] Die Kräfte zwischen den einzelnen Partikeln liegen jedoch bereits ab Abständen von etwa 1,7 µm (2 µm Partikel) bzw. 1,1 µm (1 µm Partikel) zwischen benachbarten Partikeln in diesem Kraftbereich und mit sinkendem Abstand mehrere Größenordnungen darüber. Die Ausbildung von Clustern zwischen Partikeln, die an innerhalb einer Reihe an einer Domänenwand ange-

lagert sind, wird somit durch die von den magnetischen Streufeldgradienten hervorgerufene parallele Ausrichtung der magnetischen Momente verhindert, da sich die Partikel gegenseitig abstoßen (siehe Abb. 2.11) Die auf zwei benachbarten Domänenwänden befindlichen Partikel mit antiparallel ausgerichteten magnetischen Momenten ziehen sich mit einer Kraft von 2 pN (1 μm Partikel) respektive 12 pN (2 μm Partikel) an. Diese Anziehungskraft ist damit deutlich kleiner als die durch die magnetischen Streufelder des magnetisch strukturierten Substrats hervorgerufene Streufeldkraft. Deshalb bleibt die reihenhafte Anordnung der SPP auch während eines Transportschrittes erhalten. Eine Clusterbildung sollte demnach nur dann möglich sein, wenn die Partikel einen hinreichend großen Abstand zur Substratoberfläche von mehreren Mikrometern besitzen und folglich keine Ausrichtung oder Anziehung durch die magnetischen Streufelder erfahren.

2.3.3 Fernsteuerung superparamagnetischer Partikel

Mittels der in dieser Arbeit verwendeten magnetisch strukturierten EB Substrate mit HH und TT Ausrichtung benachbarter magnetischer Domänen kann über ein gepulstes (inhomogenes) externes Magnetfeld ein gerichteter Transport der SPP erfolgen. Die beobachteten Partikelgeschwindigkeiten liegen dabei um mindestens eine Größenordnung über denen, die durch einen vom Magnetfeldgradienten getriebenen Transport erreicht werden.^{[Wei09],[ELW11]} Der Transport muss demnach durch einen anderen Mechanismus hervorgerufen werden. Wie bereits in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, bilden sich oberhalb der Domänenwände zwischen HH und TT Domänen *out-of-plane* gerichtete Streufelder. Die z-Komponente der magnetischen Streufelder nimmt ausgehend vom Domänenwandzentrum sowohl lateral als auch oberhalb der Substratoberfläche exponentiell ab. Aufgrund dieser räumlichen Feldinhomogenität werden die superparamagnetischen Partikel angezogen und ihr magnetisches Moment entsprechend der Streufeldrichtung ausgerichtet. Zusätzlich wirken die durch die elektrostatische Abstoßung repulsive Kräfte sowohl zwischen einzelnen Partikeln als auch zwischen Partikel und Substrat. Es entstehen damit Reihen von Partikeln, die in dieser Anordnung oberflächennah transportiert werden können. Dazu werden in Rechteckform modulierte externe Magnetfelder in x- und z-Richtung angelegt, sodass die Partikelreihen schrittweise transportiert werden. Dabei ist die x-Richtung parallel zur Probenoberfläche und senkrecht zur langen Streifenachse des magnetischen Substrats und die z-Richtung steht senkrecht zur Substratoberfläche, d.h. parallel zur Oberflächennormalen.

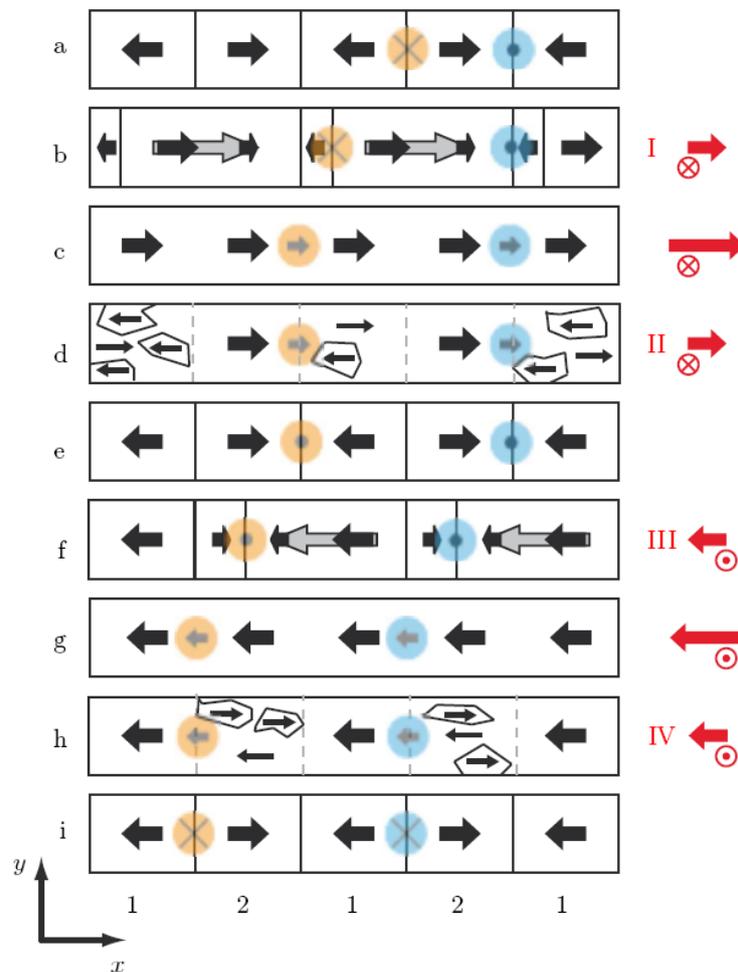


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des DOWMAT-Prinzips; **a)** Ausrichtung der SPP an HH und TT Domänenwänden resultiert in antiparalleler Magnetisierung der Partikel; **b)** Stabilisierung der TT Wand durch externes z-Feld und Sättigung der Probe durch Domänenwandbewegung bei vergrößertem x-Feld; **c)** Partikel mit doppeltem Abstand und paralleler Magnetisierung auf magnetische vollständig gesättigter Probe; **d)** Ummagnetisierung der Domänen bei Verkleinerung der externen Magnetfelder durch kohärente Rotation und Nukleation; **e-f)** Transport über den gleichen Mechanismus in entgegengesetzte Richtung mit einfacher Schrittweite.^[ELW11]

Ein möglicher Ansatz zur theoretischen Beschreibung des gerichteten Transports von superparamagnetischen Partikeln ist das sogenannte DOWMAT (*domain wall movement assisted transport*) Prinzip, welches im Folgenden beschrieben wird (Abb 2.12).

Wird die Probe zunächst durch ein positives Magnetfeld in x-Richtung gesättigt und gleichzeitig ein positives z-Feld angelegt, so vergrößert sich der Abstand der Partikelreihen auf die

doppelte Streifenbreite. Dies ist damit zu erklären, dass die vorher energetisch entarteten HH- und TT-Domänenwände bei Anlegen eines Magnetfeldes in z-Richtung in Abhängigkeit von dessen Vorzeichen entweder stabilisiert oder destabilisiert werden. Wenn ein positives z-Feld angelegt wird (in Abb. 2.12 zeigt dieses in die Blattebene), werden die *tail-to-tail* Domänenwände, deren Streufelder direkt über der Probe parallel zur z-Feldrichtung verlaufen, energetisch stabilisiert. Die *head-to-head* Domänenwände werden dagegen destabilisiert. Die stabilisierten Domänenwände breiten sich bei der durch das externe Magnetfeld in x-Richtung hervorgerufene Ummagnetisierung entlang der negativen x-Richtung durch Domänenwandbewegung aus, bis die Probe magnetisch gesättigt ist (vgl. Abschnitt 2.2.4). Ihre Bewegung stoppt demnach an der nächsten HH-Wand. Die durch die magnetische Streufeldkraft angezogenen Partikel werden durch die Domänenwandbewegung transportiert. Der Abstand der Partikelreihen vergrößert sich deshalb im ersten Transportschritt auf die doppelte Streifenbreite, wobei die reihenförmige Anordnung bestehen bleibt. Werden die Magnetfelder wieder auf 0 zurückgefahren, so findet die Ummagnetisierung wie unter Abschnitt 2.2.4 beschrieben im Wesentlichen durch kohärente Rotation und Nukleation von Domänen statt. Die Partikel werden deshalb nicht wieder zurück transportiert, sondern behalten ihre räumliche Position. Zudem ist die Ausrichtung der magnetischen Momente der SPP nach diesem initialen Transportschritt parallel, sodass für jeden folgenden Schritt die gleiche Ausgangssituation besteht. Werden die externen x- und z-Magnetfelder mit umgekehrten Vorzeichen angefahren, so werden die *head-to-head* Domänenwände energetisch stabilisiert und in negative x-Richtung bewegt. Die Partikel werden somit um eine Streifenbreite weiterbewegt. Für jede weitere Pulsung wiederholt sich dieser Verlauf. Die Partikel werden stets um eine Streifenbreite transportiert, während der Abstand zwischen den Partikelreihen zwei Streifenbreiten beträgt. Durch entsprechende Kombination von x- und z-Feldrichtung kann dabei außerdem die Transportrichtung der Partikel festgelegt werden.^[ELW11]

Das DOWMAT Prinzip stellt bei der Verwendung von externen Magnetfeldern, die vom Betrag her groß genug sind, um die verwendeten Proben magnetisch zu sättigen ($H_{\text{ex}} > H_{\text{eb}}$), eine adäquate Beschreibung der beobachteten Transportphänomene dar. Allerdings wird in dieser Arbeit, wie auch schon in [Göl11] und [Hol11], mit Magnetfeldern gearbeitet, deren Beträge zu niedrig für eine magnetische Sättigung sind ($H_{\text{ex}} \leq H_{\text{eb}}$). Ein 2012 durch DONOLATO et al. entwickeltes Modell zum Transport magnetischer Partikel mittels einer durch externe Magnetfelder modifizierten magnetischen Oberflächenpotentiallandschaft magnetisch strukturierter

Proben liefert eine passendere Erklärung.^[DDH12] Übertragen auf die verwendeten HH und TT Domänenstrukturen ergeben sich ohne angelegtes Magnetfeld an den Domänenwänden wie auch beim DOWMAT Prinzip energetisch entartete Potentialmulden. Bei Anlegen eines positiven z -Feldes werden an parallel verlaufenden magnetischen Streufeldern Energiemaxima erhalten, während die Energieminima an den antiparallel zum positiven z -Feld gerichteten magnetischen Streufeldern bestehen bleiben (siehe Abb. 2.13).

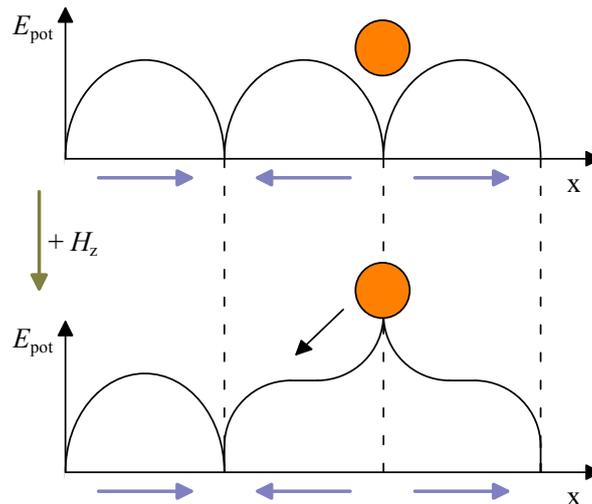


Abbildung 2.13: Zweidimensionale magnetische Oberflächenpotentiallandschaft bei HH und TT Ausrichtung benachbarter Domänen entlang der parallel zur Domänenmagnetisierung verlaufenden x -Achse. Ohne externes Magnetfeld ergeben sich an den Domänenwänden Energieminima, an denen sich die SPP anlagern. Wird ein externes Magnetfeld parallel zum Oberflächennormalenvektor (z -Richtung) angelegt, so werden die magnetischen Streufelder parallel zur z -Magnetfeldrichtung (TT-Domänen) stabilisiert und bilden Energiemaxima. Die Partikel verlagern sich dann in das nächstgelegene Energieminimum, wobei die Richtung des externen x -Magnetfeldes die Transportrichtung vorgibt.

Die Partikel lagern sich an den Domänenwänden, die ein Energieminimum aufzeigen, an. Sie sind demnach – übereinstimmend mit dem ersten Transportschritt des DOWMAT – zwei Streifenbreiten voneinander entfernt. Wird das z -Feld umgepolt, so verschiebt sich das Energieminimum auf die entsprechende Domänenwand, deren magnetische Streufelder nun antiparallel zur z -Magnetfeldrichtung ausgerichtet sind. Die Partikel verlagern sich in das nächste Energieminimum und werden somit um eine Streifenbreite transportiert. Die Transportrichtung wird dabei durch ein zusätzliches Magnetfeld in x -Richtung vorgegeben. Da der Betrag des x -Magnetfeldes allerdings nicht groß genug ist, um eine vollständige magnetische Sätti-

gung des Substrats bzw. Domänenwandbewegung hervorzurufen, führt es lediglich zu einer Verschiebung des Maximums der Potentialmulde über die Domäne entsprechend der Magnetfeldrichtung. Es wird somit die Bewegung in die vorgegebene x-Richtung energetisch begünstigt. Ohne x-Komponente sollte damit lediglich eine Oszillation der Partikel um eine Streifenbreite zu beobachten sein. Die Größenordnungen der von DONOLATO et al. ermittelten Gesamtgeschwindigkeiten für den Transport über ein Substrat mit magnetischen Einzelstreifen stimmen mit denen für den Partikeltransport über *head-to-head* und *tail-to-tail* Domänen erhaltenen überein.^{[DDH12],[Wei09]} Zudem wird in Übereinstimmung mit Arbeiten von YELLEN et al. die Existenz einer maximalen Frequenz für die Pulsung des Magnetfeldes beobachtet, bei der die Partikelbewegung nicht mehr an die sich ändernde Potentiallandschaft gekoppelt ist.^{[DDH12],[YES07]} Für die Bewegung der Partikel mit Hilfe eines rotierenden z-Feldes mit dem Betrag H kann diese maximale Frequenz ω_c durch:^[YES07]

$$\omega_c = \frac{\bar{\chi}\mu_0\sigma_0 H}{18\eta} (2\pi\beta)^2 \exp(-2\pi\beta) \quad (2.34)$$

mit der formkorrigierten Suszeptibilität $\bar{\chi}$, der Viskosität der die Partikel umgebenden Flüssigkeit η , dem Verhältnis von Partikelradius zur charakteristischen Länge der Magnetstrukturen (in den verwendeten Proben die Periodizität der magnetischen Streifenstrukturen) β und dem experimentell ermittelten Parameter σ_0 zur Beschreibung der Verteilung der effektiven Magnetfelder auf der Struktur beschrieben werden. Für kleine Partikel, für die $\beta \ll 1$ gilt, ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit zwischen maximaler Frequenz und Partikelgröße.^[YES07]

2.4 Mikrofluidische Mischprozesse

Die Mikrofluidik beschäftigt sich mit der Analyse und Handhabung von Flüssigkeitsmengen im Bereich weniger Mikroliter auf engstem Raum. Dabei wird der Einfluss der Gravitation auf die Flüssigkeiten mit abnehmenden Flüssigkeitsvolumen immer geringer, während der Einfluss von Kapillarkräften, Oberflächenladungen und -spannungen durch das vergrößerte Oberfläche zu Volumen Verhältnis dominiert. Die daraus resultierenden Vorteile sind insbesondere für analytische Zwecke in der Biochemie und Medizin interessant. Kapillarkräfte ermöglichen einen passiven Flüssigkeitsantrieb, was in sogenannten *Lateral Flow Tests* beispielsweise zur Feststellung einer Schwangerschaft oder Bestimmung der Blutzuckerkonzentration ausgenutzt wird.^[NGW10] Da die Strömungen in mikrometergroßen Kanalstrukturen und damit kleinen REYNOLDS-Zahlen Re laminar sind, ist es beispielsweise möglich, einzelne Zellen zu separieren und zu analysieren.^[WW06] Mikrofluidische Systeme ermöglichen somit Analysen kleinster Substanzmengen und können somit die Kosteneffizienz von biologischen Detektionsverfahren steigern. Mit Hilfe von Herstellungsmethoden, die auch für mikroelektromechanische Systeme (MEMS) genutzt werden, wie Lithographie- und Ätztechniken sowie spezielle Klebverfahren oder materialelektive Top-Down Prozesse, können mehrere mikrofluidische Systeme auf einem Substrat integriert werden.^[ZBL03] Diese sogenannten *Lab-on-a-chip* (LOC) Systeme erfüllen somit die Funktionen eines ganzen Labors auf kleinstem Raum. Insbesondere für den Einsatz in LOC Systemen wurden in den letzten Jahren immer effizientere mikrofluidische Systeme entwickelt, in denen die Analyte durch speziell konstruierte Kanalsysteme gezielt beeinflusst werden.^{[GBJ93],[ZBL03],[HZ07]} Das Mischen kleinster Flüssigkeitsmengen stellt dabei eine besondere Problematik dar, da turbulente Strömungen, die auf makroskopischer Ebene nach gegebener Zeit zu einer gleichmäßigen Verteilung der zu mischenden Substanzkonzentrationen führen, in mikrofluidischen Systemen schwer zu realisieren sind. Auf kleinen Volumenskalen müssen demnach neue Lösungsansätze entwickelt werden, denn für die Analyse chemischer Reaktionen oder biochemischer Prozesse ist die Durchmischung der eingesetzten Edukte unerlässlich. Dabei können sowohl die Kanaleigenschaften ausgenutzt werden als auch ein aktiver Eingriff in das System erfolgen.^[HLS05] Zu den erstgenannten passiven Mischverfahren zählen die Durchmischung durch thermische Diffusion, durch spezielle Injektionsverfahren und Kanalstrukturen, durch Tropfenbildung sowie das Mischen mittels Advektion. Eine aktive Durchmischung kann durch mechanische Einwirkun-

gen, wie etwa das Rütteln von Mikrotiterplatten, durch Druck- sowie Temperaturänderungen, durch (Ultra)Schall oder durch Anlegen elektrischer bzw. magnetischer Felder erfolgen.^[NW04]

2.4.1 Partikelmischer

Ein aktiver Ansatz wird auch bei dem in dieser Arbeit verwendeten Mischer verfolgt, wobei es sich um einen hydrostatischen Ansatz zur Validierung des Partikeltransporteinflusses auf das Mischverhalten handelt. In diesem können durch den oberflächennahen Transport superparamagnetischer Partikel (siehe Abschnitt 2.3.3) kleinste Flüssigkeitsmengen (etwa 1 μL) miteinander gemischt werden.^[HLG12]

Die SPP werden dazu direkt in die zu mischenden Flüssigkeiten gegeben und in die auf dem magnetisch strukturierten EB Substrat befindlichen Kanäle des mikrofluidischen Mischsystems injiziert. Dabei werden die beiden Flüssigkeiten zunächst mittels eines Drahts separiert, sodass eine Durchmischung während des Injektionsvorgangs vor Start der Partikelbewegungsabfolge weitestgehend unterdrückt wird. Wie auch schon in [Hol11] wurden zwei wässrige, miteinander mischbare Farbstofflösungen verwendet. Oberflächenspannungseffekte zwischen den flüssigen Phasen können somit aufgrund des identischen Lösemittels vernachlässigt werden. Die Partikel werden in der Nähe der Substratoberfläche durch entsprechende Modulationsform der externen Magnetfelder (Pulsung) reihenweise bewegt, wobei die Partikelbewegungsabfolge variiert.

In dem in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau beträgt die Kanalbreite 1,5 mm und die Kanalhöhe etwa 500 μm . Um die Strömungen in diesen Kanalstrukturen zu beurteilen, kann die REYNOLDS-Zahl Re die angibt, ob es sich bei einer Strömung um eine laminare oder turbulente Strömung handelt, ermittelt werden. Für Rohrströmungen, wie sie in diesem Fall vereinfacht angenommen werden können, ergibt sie sich zu:^[Ger10]

$$Re = \frac{\rho_{fl} v_m d}{\eta}, \quad (2.35)$$

mit der Dichte ρ_{fl} und der Viskosität η der Flüssigkeit, dem Betrag der gemittelten Geschwindigkeit v_m sowie dem Rohrdurchmesser d . Die REYNOLDS-Zahl stellt damit ein Maß für die Abhängigkeit des Widerstandes eines Körpers in einer Flüssigkeit respektive einer strömenden Flüssigkeit von seiner Trägheit im Verhältnis zur Zähigkeit der Flüssigkeit.^[Ger10] Für die

Injektion der Flüssigkeiten in die Kanäle wurde mit Hilfe einer Kamera und entsprechender Partikelverfolgungssoftware eine maximale Fließgeschwindigkeit von 6 mm/s ermittelt. Wird von einem Kanaldurchmesser von 1,5 mm ausgegangen und werden die bereits in Abschnitt 2.3.2 verwendeten Werte für die Viskosität und Dichte von Wasser angenommen, so ergibt sich:

$$Re < 1 .$$

Da für eine wässrige Rohrströmung der Übergang von laminar zu turbulent erst ab $Re > 1000$ (je nach Quelle auch 2300) erfolgt, ist die Entstehung von Turbulenzen in jedem Fall auszuschließen.^[Ger10] Die Schichtung der Flüssigkeitslamellen bleibt demnach erhalten, die Stromlinien bleiben parallel zu den Rohr- bzw. Kanalwänden. Wird die Flüssigkeit im Kanal als Strömung zwischen zwei parallelen Platten (Spaltströmung) mit dem Substrat als unterer Platte und dem abdeckenden Glas als oberer Platte angesehen, so bildet sich durch die Haftreibung an der Grenzfläche von Flüssigkeit zu Platte ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil aus, bei dem die Strömungsgeschwindigkeit an der Wand der Platte 0 wird. Für die maximale Geschwindigkeit v_0 gilt.^[Ger10]

$$v_0 = \frac{d^2(p_1 - p_2)}{2 l \eta} , \quad (2.36)$$

mit der betrachteten Länge l und dem halbierten Abstand der Platten d , der Viskosität η der Flüssigkeit sowie dem Druckunterschied $p_1 - p_2$ zwischen Ein- und Auslass der Strömung. Die allgemeine Bewegungsgleichung für Strömungen inkompressibler Fluide (beispielsweise Wasser), bei denen sich die Dichte entlang der Teilchenbahnen nicht ändert, wird durch die NAVIER-STOKES-Gleichung dargestellt.^[Ger10]

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} \vec{v} + \rho(\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{v} = \rho \vec{g} - \vec{\nabla} p + \eta \vec{\nabla}^2 \vec{v} , \quad (2.37)$$

mit der Geschwindigkeit \vec{v} eines Teilchens im Flüssigkeitsstrom, der Dichte ρ sowie der Viskosität η der Flüssigkeit, dem Druckgradienten $\vec{\nabla} p$ und der Erdbeschleunigung \vec{g} . Die NAVIER-STOKES-Gleichung vereint neben Druck und Gewichtskraft auch die innere Reibung der Flüssigkeit für die Beschreibung einer Strömung. Es wird dabei ebenfalls von der Randbedingung ausgegangen, dass die Strömungsgeschwindigkeit an den Wänden durch die Haftreibung den Wert 0 annimmt. Die Gewichtskraft, die im makrofluiden System einen entscheidenden Faktor darstellt, kann im mikrofluidischen Mischsystem weitgehend vernachlässigt

werden. Stattdessen üben die sich bewegenden Partikel in Substratnähe einen Impulsübertrag auf die unteren Flüssigkeitsschichten aus und dehnen bzw. stauchen diese damit.^[WZC08] Ähnlich wie bei der Scherung einer zwischen einer stationären und einer bewegten Platte befindlichen Flüssigkeit sollte sich auch in diesem Fall ein nahezu lineares Geschwindigkeitsprofil zwischen dem Substrat und dem Deckglas ausbilden (siehe Abb. 2.14).^{[Ger10],[Wün01]} In dem verwendeten System werden die einzelnen Lamellen nur in x-Richtung bewegt. Es muss zudem berücksichtigt werden, dass die Partikelbewegung und damit die Kraftausübung nicht gleichförmig sind.^[HLG12]

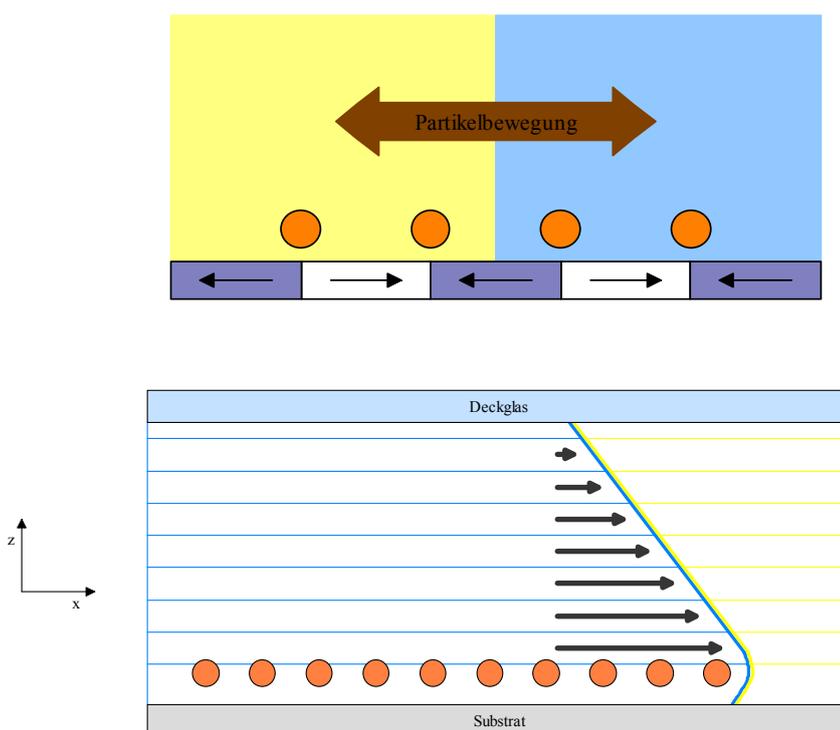


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung des aktiven Mischprinzips über den Transport superparamagnetischer Partikel (oben) sowie des durch die Partikelbewegung hervorgerufenen laminaren Strömungsprofils (unten).

In laminaren Strömungen wird eine Durchmischung mehrerer Komponenten durch die ungerichtete Bewegung der Teilchen aufgrund ihrer thermischen Energie (thermische Diffusion) und die gerichtete Bewegung aufgrund externer Einwirkungen (Migration, Konvektion) hervorgerufen. Dabei wird in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur und den Eigenschaften der Flüssigkeit nach einer bestimmten Zeit eine gleichmäßige Verteilung der Teilchen in der Flüssigkeit erreicht. Dies führt wiederum zur Erhöhung der Entropie und damit zur Minimierung der freien Energie des Systems.^[AP06] Ziel einer aktiven Durchmischung in mikroflu-

dischen Systemen ist stets die Erhöhung der Grenzflächen zwischen den Flüssigkeitslamellen der verschiedenen Komponenten mittels Konvektion, sodass die Diffusionsrate und folglich die Mischgeschwindigkeit zunimmt.

Die thermische Diffusion der Teilchen, die auf der BROWN'schen Bewegung basiert, erfolgt stets vom Ort höherer zum Ort niedrigerer Konzentration. Der Diffusionskoeffizient, als Maß für die temperaturabhängige Beweglichkeit der Teilchen, wird über die STOKES-EINSTEIN-Gleichung wie folgt beschrieben.^[AP06]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta r_h} , \quad (2.38)$$

mit der BOLTZMANN-Konstanten k_B , der Temperatur T , der Viskosität der Flüssigkeit η und dem hydrodynamischen Radius der Teilchen r_h . Die verwendeten Farbstoffe Titangelb und Coomassie Brillant Blau G250 besitzen nahezu identische Moleküldurchmesser. Folglich kann auch der hydrodynamische Radius auf einen etwa gleichen Wert von $r_h = 1,5$ nm angenähert werden.^[Hol11] Es ergibt sich demnach bei 20 °C ein im Bereich von Makromolekülen liegender Diffusionskoeffizient von $D = 1,5 \cdot 10^{-6}$ cm²/s.^{[Hol11],[AP06]} Der Diffusionskoeffizient stellt für einen stationären Diffusionsprozess die Proportionalitätskonstante zwischen dem Teilchenstrom und dem Konzentrationsgradienten dar (1. FICK'sches Gesetz).^[AP06] Bei dreidimensionalen, instationären Strömungen kann auch der Diffusionskoeffizient veränderlich sein. Der Zusammenhang zwischen dem zeitlichen und dem örtlichen Konzentrationsunterschied ergibt sich aus dem Ersten FICK'schen Gesetz und dem Gesetz der Massenerhaltung und wird durch das Zweite FICK'sche Gesetz:^[Ger10]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla (D \nabla c) , \quad (2.39)$$

mit der Konzentration c bzw. deren zeitlicher Änderung $\partial c/\partial t$, dem Diffusionskoeffizienten D und dem Konzentrationsgradienten ∇c erhalten. Folglich lässt sich bei bekanntem Diffusionskoeffizienten und bekannter Strömungsgeschwindigkeit (zeitliche Konzentrationsänderung) die Konzentration an einem bestimmten Ort (x,y,z) in der Strömung zum Zeitpunkt t ermitteln. Liegen ein konstanter Diffusionskoeffizient sowie ein in y -Richtung symmetrisches Strömungsprofil vor, so lässt sich das auf ein eindimensionales Problem reduzierte Zweite FICK'sche Gesetz in der Form:^[AP06]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.40)$$

herleiten. Die Strecke l , die ein Teilchen in der Zeit t durch Diffusion zurücklegt, kann durch eine statische Betrachtung der Diffusion mit der EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Gleichung mittels:^[AP06]

$$l^2 = 2 D t , \quad (2.41)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D bestimmt werden. Bei einer laminaren Strömung Verschiebung der einzelnen Flüssigkeitslamellen zueinander vergrößern sich deren Kontaktfläche und damit auch die Grenzfläche der Diffusion. Die Scherung stellt neben der beidseitigen Dehnung und Stauchung eine Komponente der Konvektion – also der Durchmischung aufgrund der Verzerrung von Fluidelementen – dar. Das ZWEITE FICK'sche Gesetz kann dann um einen zusätzlichen Konvektionsterm erweitert werden. Für ein quaderförmiges Fluidelement ergibt sich:^[AP06]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial t} , \quad (2.42)$$

mit der Strömungsgeschwindigkeit v des quaderförmigen Fluidelements in x -Richtung.

Neben der Konvektion ist für eine effektive Durchmischung auch die Distribution, bei der ein Fluidstrom durch externe Kräfte geteilt und an anderer Stelle wieder zusammengefügt wird, von Bedeutung, was beispielsweise in einem dynamischen System mit kontinuierlicher Strömung quer zur Bewegungsrichtung der SPP umsetzbar wäre.^[Wün01]

2.4.2 Quantifizierung von Mischvorgängen

Eine Mischung kann in verschiedenen Zuständen vorliegen: vollständig entmischt (Ausgangszustand), teilweise vermischt, stochastisch vermischt oder ideal homogen (Abb. **2.15**). Eine ideale Mischkomponentenverteilung ist in mit einem realen Mischvorgang aufgrund von stets vorliegenden, minimalen Druck- und Temperaturschwankungen nicht zu erreichen. Von einer vollständigen Mischung wird dann gesprochen, wenn alle zu mischenden Komponenten so verteilt sind, dass die Wahrscheinlichkeit, einen bestimmten Anteil einer Komponente zu finden, an jedem beliebigen Ort gleich groß ist.^[Wün01]

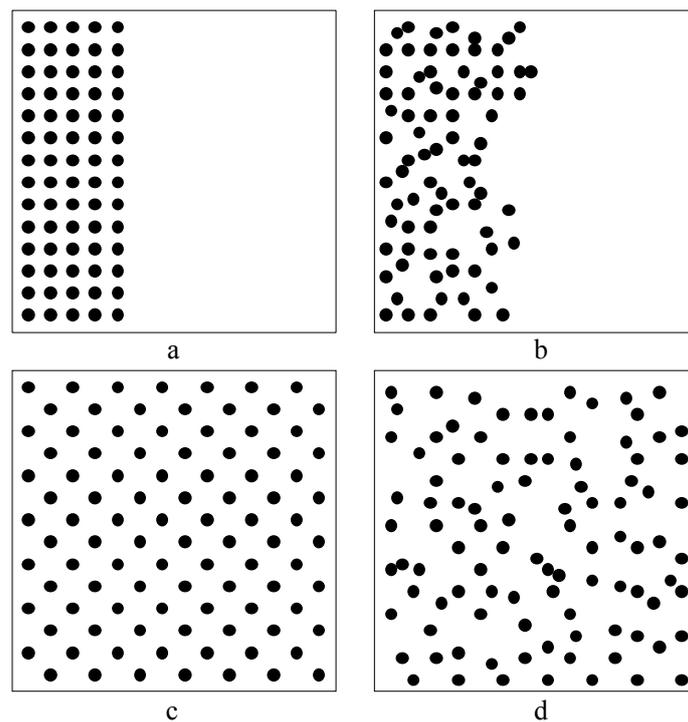


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der räumlichen Verteilung von in schwarz dargestellten Teilchen in einem zweidimensionalen Behälter bei a) vollständiger Trennung, b) teilweiser Vermischung, c) idealer Mischung sowie d) statistischer Mischung (nach [Wün01]).

Qualitativ kann der Mischzustand beispielsweise visuell oder durch Abgleich mit einer Farbskala beurteilt werden. Die quantitative Beurteilung erweist sich oftmals als schwierig, da im Grunde eine vollständige Beschreibung eines jeden Fluidelements (Größe, räumliche Lage, Orientierung und Gestalt) vor und während des Mischprozesses erfolgen müsste, was sich als wenig praktikabel erweist. Deshalb ist eine statistische Auswertung am Ende des Mischvorgangs (unter Beachtung der Mischzeit) sinnvoll. Dazu werden Kenngrößen, wie das arithmetisch Mittel \bar{x} :^[Wün01]

$$\bar{x} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N x_i V_i \quad (2.43)$$

und die empirische Varianz σ^2 mit:^[Wün01]

$$\sigma^2 = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 V_i \quad (2.44)$$

als Maß für die Abweichung vom Mittelwert genutzt. Dabei sind V das gesamte Volumen der zu mischenden Lösung, N die Anzahl der untersuchten Proben aus V , V_i das Volumen der betrachteten Probe und x_i ein bestimmtes Merkmal, wie z.B. die Farbkonzentration, der Probe im Volumen V_i . Bei einer idealen Durchmischung ist die Varianz 0. Je nach Anforderung können verschiedene empirische Mischungsmaße auf Basis der Varianz angewendet werden. Beispiele sind der Variationskoeffizient V_c .^[Wün01]

$$V_c = \frac{\sigma}{\bar{x}} \quad (2.45)$$

oder der Homogenitätaparameter H .^[Wün01]

$$H = \frac{\sigma^2}{\bar{x}} \quad (2.46)$$

sowie das Segregationsmaß (Trennungsmaß) S .^[Wün01]

$$S = \frac{\sigma^2}{\sigma_0^2}. \quad (2.47)$$

Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, werden die Mischungsmaße in der Regel auf Werte zwischen 0 und 1 normiert.^[Wün01] Das Segregationsmaß erwies sich für die Beurteilung des Mischungsgrades für den in dieser Arbeit untersuchten Mischsystem als geeignet und wird deshalb auch in dieser Arbeit zur Beurteilung des Mischerfolgs benutzt.^[HLG12] Die voneinander getrennten Flüssigkeiten werden dazu vor und während des Mischprozesses in regelmäßigen Abständen fotografiert. Der rote Farbkanal der Kamera erbrachte bisher die für die Beurteilung des Farbverlaufs besten Ergebnisse.^[Hol11] Nach dem Prinzip der additiven Farbmischung ergibt sich die Farbe Gelb (Farbstoff Titangelb) aus Rot und Grün, während Blau (Farbstoff Coomassie Brillant Blau G250) die Komplementärfarbe darstellt und damit nicht im gelben Bereich vorhanden sein sollte. Durch Auslesen des Farbkanals kann jedem Punkt (x,y) des Bildes zum Zeitpunkt t der Aufnahme ein Rotanteil zugeordnet werden. Durch Aufsummieren aller y -Zeilenvektoren entsteht somit ein Konzentrationsprofil der Farbstoffe (Abb. 2.16).

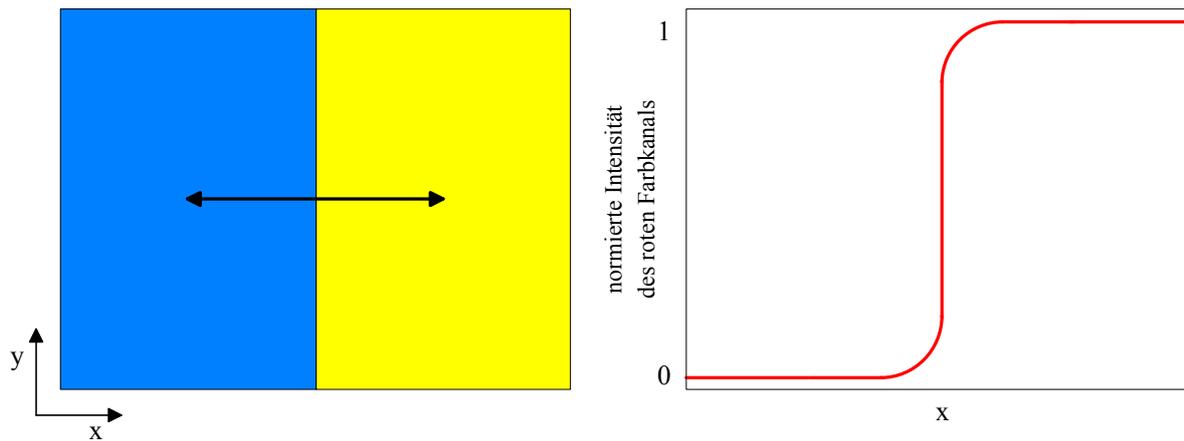


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Grenzfläche zwischen den beiden Farbstofflösungen zu Beginn eines Experiments (Draufsicht) mit normiertem Intensitätsprofil des roten Farbkanals $I_{\text{rot, norm}}$ für das links eingezeichnete Linienprofil.

Mit den Flüssigkeitsvolumina der Farbstofflösungen (im Folgenden als A und B bezeichnet) lässt sich aus dem Farbprofil direkt auf die entsprechenden Volumenanteile $a(x,t)$ und $b(x,t)$ mit:

$$a(x,t) = \frac{V_a(x,t)}{V_a(x,t) + V_b(x,t)} \quad (2.48a)$$

und

$$b(x,t) = \frac{V_b(x,t)}{V_a(x,t) + V_b(x,t)} \quad (2.48b)$$

schließen. Die Segregation – also der Trennungsgrad – wird am Anfang als ideal angesehen. Folglich befindet sich kein Volumen V_a im Farbstoffbereich B und umgekehrt. Die jeweiligen Volumenbrüche werden in dem Fall am Rand der Farbbereiche gleich 0 angenommen. Bei einer vollständigen Mischung sind A und B über das gesamte Volumen gleichmäßig verteilt und somit ist $a(x,t) = b(x,t) = 0,5$. Die mittleren Konzentrationen in der gesamten Mischung werden mit \bar{a} und \bar{b} bezeichnet. Nach dem Gesetz der Massenerhaltung gelten $a + b = 1$ und $\bar{a} + \bar{b} = 1$. Mit diesen Randbedingungen werden auch in dieser Arbeit die aufgenommenen Mischzustände durch die Intensität der Segregation nach DANCKWERTS quantifiziert, um die erhaltenen Ergebnisse mit denen in [Hol11] bzw. [HLG12] vorgestellten hinsichtlich der Mischeffizienz (Mischgeschwindigkeit im Vergleich zur Durchmischung durch thermische Diffusion) besser vergleichen zu können. DANCKWERTS unterscheidet zudem zwischen der Skala und der Intensität der Segregation. Für die Konzentrationen a_1 und a_2 respektive b_1

und b_2 an zwei verschiedenen Punkten im Abstand r ergibt sich der Korrelationskoeffizient R mit:^[Dan52]

$$R(r) = \frac{\overline{(a_1 - \bar{a})(a_2 - \bar{a})}}{(a - \bar{a})^2} \equiv \frac{\overline{(b_1 - \bar{b})(b_2 - \bar{b})}}{(b - \bar{b})^2} \quad (2.49)$$

als Quotient zwischen dem Mittelwert der Konzentrationen und der Varianz. Der Korrelationskoeffizient stellt ein Maß für die Korrelation zweier beliebig gewählter Punkte der Mischung. Für Mischungen ohne langreichweitige Segregation oder reguläres Muster kann R nur Werte zwischen 0 (Punkte haben stark unterschiedliche Konzentrationen an a bzw. b) und 1 (Punkte weisen annähernd gleiche Konzentrationen an a bzw. b auf) annehmen. Der Wert r , an dem $R = 0$ gilt, wird als ξ bezeichnet. An diesem Punkt sind die Konzentrationen statistisch verteilt und es liegt eine homogene Mischung vor (vgl. Abb. **2.14d**). Über die lineare Skala S der Segregation:^[Dan52]

$$S = \int_0^{\infty} R(r) dr = \int_0^{\xi} R(r) dr \quad (2.50)$$

und die Volumenskala V :^[Dan52]

$$V = 2\pi \int_0^{\infty} r^2 R(r) dr = 2\pi \int_0^{\xi} r^2 R(r) dr \quad (2.51)$$

können die Längen bzw. Volumina, über die eine Mischung vorliegt, betrachtet werden. Für eine genaue Bestimmung müssten allerdings viele Messungen der Konzentration zum Zeitpunkt t an verschiedenen Punkten der Mischung erfolgen und dies in kontinuierlichen Zeitabständen verglichen werden. Eine weitere Möglichkeit ergibt sich, indem entlang einer durch die Mischung gezogenen Linie der Länge X der Anteil J einer Komponente bestimmt wird. Es gilt:^[Dan52]

$$J = \int_0^X a(x, t) dx \quad (2.52)$$

mit $a(x, t)$ als Konzentration der Komponente A , die zum Zeitpunkt t im Abstand x vom Endpunkt der Linie entfernt ist. Auch dieses Verfahren müsste an mehreren Punkten der Mischung zum gleichen Zeitpunkt durchgeführt werden. Um über die mikroskopische Konzentration

rationsverteilung Rückschlüsse auf den Mischprozess ziehen zu können, stellt die Skala der Segregation ein geeignetes Mittel dar. Allerdings ist die Bestimmung der Segregationskala in drei Dimensionen numerisch sehr aufwendig.^{[Dan52],[BW07]} Bereits in [Hol11] wurde festgestellt, dass somit die Skala der Segregation für die verwendete Untersuchungsmethode lediglich einer qualitativen Beschreibung des Mischerfolgs dient.

Die Intensität der Segregation I_S , definiert als:^[Dan52]

$$I_S = \frac{\sigma_a^2}{\bar{a} \cdot \bar{b}} \equiv \frac{\sigma_b^2}{\bar{a} \cdot \bar{b}} \equiv \frac{\sigma_a^2}{\bar{a}(1 - \bar{a})} \equiv \frac{\sigma_b^2}{\bar{b}(1 - \bar{b})}, \quad (2.53)$$

liefert hingegen eine umfassendere quantitative Beschreibung, da die Trennung über das gesamte Mischvolumen und nicht nur an einzelnen Punkten betrachtet wird. Durch Normierung auf den maximalen Wert von I_S – im Idealfall sollte dies im Experiment der Anfangswert mit einer scharfen Trennung zwischen den Bereichen A und B sein – und Betrachtung der zeitlichen Änderung dI_S/dt werden die relativen Anteile von A und B eliminiert und es können vergleichbare Aussagen über den Mischzustand und -verlauf getroffen werden. Eine vollständige Segregation ist bei $I_S = 1$ gegeben, während bei $I_S = 0$ eine ideale Mischung vorliegt. Die Mischintensität I_M als Gegenstück zur Segregationsintensität kann über:^[BW07]

$$I_M = 1 - \sqrt{I_S} \quad (2.54)$$

ermittelt werden.

Wie effizient die Durchmischung zweier Stoffe und damit der Transport der Fluidelemente ist, hängt vom Mischvorgang selbst ab. Wird das Mischen als eine Dehnung und Faltung von Fluidelementen betrachtet, so ergibt sich bei Strömungsprofilen ohne Reorientierung (z.B. Partikelbewegung ohne Invertieren der Strömungsrichtung) für die Mischeffizienz ε eine $1/t$ Abhängigkeit (Abb. **2.17a**). Mit steigendem Homogenisierungsgrad bezüglich der Stoffkonzentrationen verringert sich demnach die Geschwindigkeit des Mischens, da an den Grenzflächen der Lamellen von A und B der maximale Konzentrationsunterschied bereits durch Diffusionsprozesse ausgeglichen wurde und eine weitere Diffusion in die Flüssigkeitsschicht entsprechend flacher verläuft. Erfolgt das Mischen – wie im Partikelmischer – durch Hin- und Herbewegen einzelner Komponenten, so kann es zu einer teilweisen Entmischung kommen (Abb. **2.17b**), wobei im gesamten Zeitverlauf trotzdem eine $1/t$ Abhängigkeit beobachtet wird. Wird die induzierte Strömungsrichtung hinreichend schnell invertiert, so nähert sich die

Mischeffizienz ε im Mittel asymptotisch einem von den experimentellen Parametern abhängigen Wert an (Abb. 2.17c).^[Ott89]

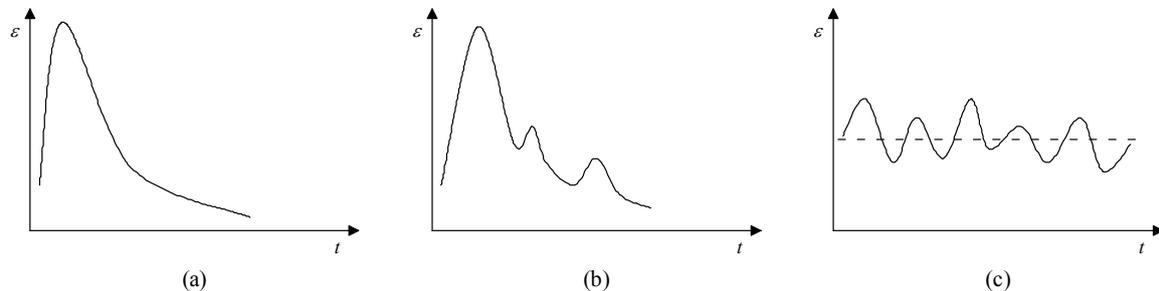


Abbildung 2.17: Zeitlicher Verlauf der Mischeffizienz in laminaren Strömungen; **a)** ohne Reorientierung; **b)** mit partieller Reorientierung sowie **c)** vollständiger Reorientierung (nach [Ott89]).

In [Hol11] wurde bereits festgestellt, dass die Mischeffizienz mit steigender Schrittzahl A (Zahl der Transportschritte, nach der Partikelbewegungsrichtung invertiert wird) und somit steigender zeitlicher Dauer der Dehnung und Stauchung der Flüssigkeitslamellen bis zu einem Maximalwert von etwa 10 Schritten exponentiell ansteigt. Danach wurde für höhere Schrittzahlen bis $A = 50$ ein asymptotischer Verlauf, beobachtet. In dieser Arbeit soll der Verlauf für höhere Schrittzahlen bis $A = 500$ untersucht werden. Nach dem Modell von J. M. OTTINO sollte dabei aufgrund der partiellen Reduzierung der Grenzfläche und damit der für die Durchmischung verantwortlichen Diffusionsrate auch eine teilweise Entmischung und folglich eine Steigerung der Intensität der Segregation während des Mischverlaufs zu erwarten sein.

2.4.3 Kinetik von Mischvorgängen

Die Triebkraft der Diffusion ist die Minimierung der freien Enthalpie G (auch GIBBS'sche freie Energie) durch Maximierung der Entropie S des Systems. Es gilt:^[AP06]

$$G(T, p, N) = H - T S \quad (2.55)$$

mit der Enthalpie H , der Temperatur T , dem Druck p und der Teilchenzahl N des Systems. Werden die Teilchensorten A und B zweier mischbarer Komponenten betrachtet, so kann die

gesamte Entropie S_{misch} des Systems über die Anzahl der mikroskopischen Möglichkeiten, die den makroskopischen Zustand des Systems charakterisieren, mit:^[Bar03]

$$S_{\text{misch}} = -k_B N (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2.56)$$

beschrieben werden, wobei $N = N_A + N_B$ die Gesamtzahl der Partikel und $x_A = N_A/N$, $x_B = N_B/N$ die Molenbrüche bzw. Stoffmengenanteile und k_B die BOLTZMANN-Konstante sind. Werden $2N$ Teilchen in einem Volumen betrachtet und dieses Volumen so halbiert, dass zum Zeitpunkt $t = 0$ in jeder Hälfte exakt die gleiche Anzahl an Teilchen der Sorte A und B vorliegt (Abb. 2.18), so kann das Mischen mit Hilfe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Teilchen zeitlich verfolgt werden.

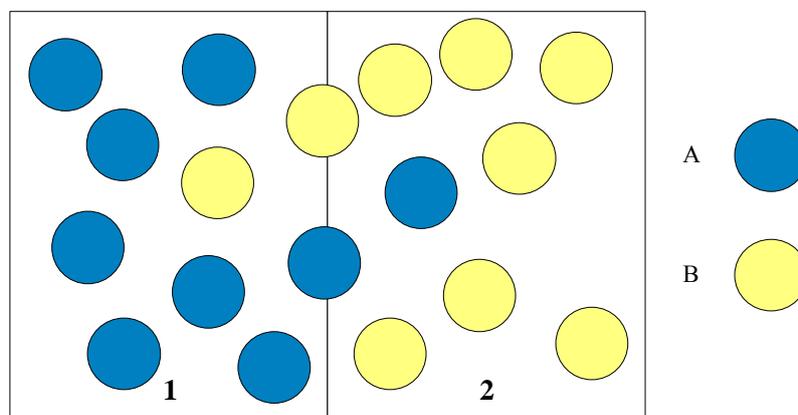


Abbildung 2.18: Verteilung von Teilchen der Sorte A und B im Teilvolumen 1 respektive 2, wobei beide Teilvolumina die gleiche Anzahl an Teilchen beider Sorten enthalten (nach [Bar03]).

Die Wahrscheinlichkeit $P(N_A, N_B)$, dass sich N_A und N_B Teilchen in einer Hälfte des Volumens aufhalten, ergibt sich dann zu:^[Bar03]

$$P(N_A, N_B) = \frac{N!}{N_A! N_B!} \cdot \quad (2.57)$$

Das betrachtete Gesamtvolumen V kann dabei mit dem Übergangsvolumen zwischen zwei Flüssigkeitsschichten gleichgesetzt werden, mit der Annahme, dass beide Teilchen A und B die gleiche Größe und Geschwindigkeit und somit gleiche Übergangswahrscheinlichkeiten von einer Volumenhälfte in die andere aufweisen. Mit den identischen Diffusionskoeffizienten, wie in Abschnitt 2.4.1 erläutert, ist diese Bedingung für die verwendeten Farbstoffe erfüllt. Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten, im Mischprozess ein Teilchen A gegen ein

Teilchen B respektive ein Teilchen B gegen ein Teilchen A aus der zweiten Volumenhälfte auszutauschen, ist mit:^[Bar03]

$$\frac{P(N_A - 1, N_B + 1)}{P(N_A + 1, N_B - 1)} = \frac{(N_A + 1)N_A}{(N_B + 1)N_B} \quad (2.58)$$

gegeben. Die Entropie für die Teilchenverteilung in der ersten Hälfte des Volumens wird dann zu:^[Bar03]

$$S(N_A, N_B) = k_B \ln P(N_A, N_B) \quad (2.59)$$

bestimmt. Bei unendlichen vielen Teilchen A und B ($N_A, N_B \rightarrow \infty$) wird für die Änderung der Entropie bei Austausch von Teilchen A und B – also dem Mischprozess – folgender Ausdruck erhalten:^[Bar03]

$$\begin{aligned} \Delta S &= k_B \ln P(N_A - 1, N_B + 1) - k_B \ln P(N_A + 1, N_B - 1) \\ &= k_B \ln \frac{P(N_A - 1, N_B + 1)}{P(N_A + 1, N_B - 1)}. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Für das Gesamtvolumen $V = V_1 + V_2$ sind die Wahrscheinlichkeiten für den Aufenthalt von N_A und N_B Teilchen am Anfangszeitpunkt mit:^[Bar03]

$$P_1^0(N_A, N_B) = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad P_2^0(N_A, N_B) = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (2.61)$$

und nach dem Übergang eines Teilchens in das jeweils andere Volumen mit:^[Bar03]

$$\begin{aligned} P_1^1(N_A - 1, N_B + 1) &= \frac{N!}{(N_A - 1)! (N_B + 1)!} \\ P_2^1(N_B + 1, N_A - 1) &= \frac{N!}{(N_B + 1)! (N_A - 1)!} \end{aligned} \quad (2.62)$$

gegeben. Aus der Kombination der Übergangsraten wird eine Entropieänderung von:^[Bar03]

$$\Delta S = k_B \ln \left(\frac{N_A}{N_B + 1} \right)^2 \cong 2 k_B \ln \left(\frac{N_A}{N_B} \right) \quad (2.63)$$

erhalten. Die Entropieänderung wird bei Austausch zweier Teilchen demnach verdoppelt. Jeder weitere Übergang führt dann zu einer entsprechenden Vergrößerung der Entropieände-

rung bis zu einer maximale Entropie in einer ideal homogenen Durchmischung. Entropieänderungen bei Wärmeübertrag – etwa durch Reibung – oder anderweitige Wechselwirkungen zwischen den Teilchen werden in diesem Fall vernachlässigt. Da der Austausch der Teilchen wie eine chemische Reaktion erster Ordnung zu betrachten ist, mit:



wird eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von:^[Bar03]

$$P(N_A, N_B) = \frac{N!}{N_A! N_B!} \exp(N_B \Delta s / k_B) \quad (2.64)$$

und eine Übergangsrate von:^[Bar03]

$$\frac{P(N_A - 1, N_B + 1)}{P(N_A, N_B)} \cong \frac{N_A}{N_B} \exp(\Delta s / k_B) = \frac{[1]}{[2]} \frac{\vec{k}}{\bar{k}} \quad (2.65)$$

erhalten. Dabei sind [A] und [B] die Konzentrationen der Stoffe A und B, Δs die innere Entropieänderung pro Molekül, wobei Teilchensorte B als bevorzugt betrachtet wird. Die Werte \vec{k} und \bar{k} stellen die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- bzw. Rückreaktion dar. Im Gleichgewichtszustand werden gleich viele Teilchen A gegen gleich viele Teilchen B getauscht. Zur Beschreibung der Mischkinetik kann dann der Ausdruck:^[Bar03]

$$\frac{\vec{k}}{\bar{k}} = \frac{[2]}{[1]} = K = \exp(-\Delta s / k_B) \quad (2.66)$$

mit der Gleichgewichtskonstante K verwendet werden.

Es wird ersichtlich, dass die Mischgeschwindigkeit analog zu einer chemischen Reaktion erster Ordnung mit steigender Mischzeit abnimmt. Entsprechend der Taylorreihen-Entwicklung für eine Exponentialfunktion erster Ordnung wird dabei zunächst ein linearer Verlauf der Mischgeschwindigkeit erwartet. Dies stimmt mit den in Abschnitt 2.4.2 zur Mischeffizienz getroffenen Aussagen überein, wobei die Mischgeschwindigkeit als ein Maß für die Mischeffizienz angesehen werden kann. In dieser Arbeit wird die Mischgeschwindigkeit v_{mix} als zeitliche Änderung der Intensität der Segregation mit:

$$v_{mix} = \frac{dI_S}{dt} \quad (2.67)$$

gleichgesetzt.

3. Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die Geräte vorgestellt, die zur Charakterisierung der magnetischen Dünnschichtsysteme verwendet wurden. Dazu erfolgt zunächst eine Beschreibung des Vibrationsmagnetometers. Im Anschluss wird das Rasterkraftmikroskop, das gleichzeitig als Magnetkraftmikroskop betrieben werden kann, vorgestellt.

3.1 Vibrationsmagnetometer

Das Vibrationsmagnetometer (*Vibrating-sample magnetometer*, im Folgenden mit VSM abgekürzt) wurde 1955 von SIMON FONER entwickelt.^[Fon59] Mit diesem Gerät ist es möglich, unter Ausnutzung des Induktionsprinzips die Probenmagnetisierung in Abhängigkeit von einem externen Magnetfeld zu messen. Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau des in der Arbeitsgruppe benutzten Vibrationsmagnetometers.

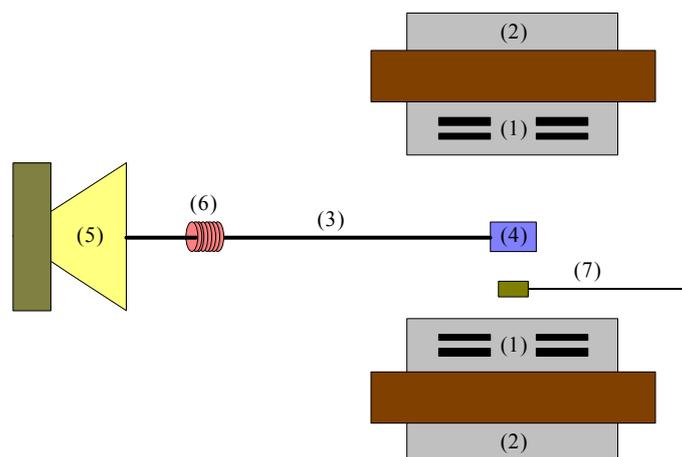


Abbildung 3.1: Aufbau des verwendeten VSM mit den Bestandteilen: 1) Messspulen; 2) Elektromagnet; 3) Glasstab; 4) Probenhalter; 5) Lautsprecher; 6) Referenzspule; 7) HALL-Sonde (nach [Wei09]).

Die zu vermessende Probe wird mittels Unterdruck an einem Glasstab fixiert und mittig zwischen die Polschuhe eines Elektromagneten platziert. Der Probenhalter wird dann mit Hilfe

eines Lautsprechers in eine Schwingung versetzt (33 Hz bei 2 mm Amplitude, Sinusschwingung). Die Bewegung von Probe und Probenhalter verläuft dabei senkrecht zum Verlauf des vom Elektromagneten erzeugten homogenen Magnetfeldes ($\vec{B}_{max} = 2 \text{ T}$). Der sich zeitlich ändernde magnetische Fluss \vec{B} bewirkt dabei eine Rotation des elektrischen Feldes \vec{E} , die über das Induktionsgesetz wie folgt beschrieben werden kann:^[TM06]

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}. \quad (3.1)$$

In den stationären Spulen wird somit eine Spannung erzeugt, die direkt proportional zur Magnetisierung der Probe ist. Über einen Lock-in Verstärker wird das Signal des Lautsprechers gemessen und mit dem der ebenfalls am Probenhalter angebrachten Referenzspulen mit Magnetkern abgeglichen. Dazu werden beide sinusförmigen Signale miteinander multipliziert, wobei die Kreuzkorrelation beider Signale berechnet wird. Weisen die phasenverschobenen Signale die gleiche Frequenz auf, so ergibt die Kreuzkorrelation ein endliches Ergebnis, andernfalls ist das Ausgangssignal gleich Null. Durch einen nachgeschalteten Tiefpassfilter wird am Ausgang des Lock-In Verstärkers ein Gleichspannungssignal erhalten, welches proportional zur Amplitude des Eingangssignals sowie zum Kosinus der Phasenverschiebung ϕ zwischen Mess- und Referenzsignal ist. Für eine Phasenverschiebung von $\phi = 0^\circ$ wird das Ausgangssignal maximal, für $\phi = 90^\circ$ minimal. Somit stellt der Lock-In Verstärker einen schmalbandigen Bandpassfilter dar, mit dem auch Signale, die mehrere Größenordnungen unter dem durch Störquellen verursachten Rauschen liegen, gemessen werden können.^[Sco93] Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Lock-In Verstärker wird ein Ausgangssignal mit einer Genauigkeit von $\pm 5 \cdot 10^{-8} \text{ V}$ erhalten. Über die Phaseneinstellung wird das Signal vor der eigentlichen Messung maximiert. Da das Signal nicht nur von den Abmessungen der Probe, sondern auch von den Parametern des verwendeten Gerätes (Polschuhabstand, Form der Spulen etc.) abhängt, muss bei jedem Gerät eine Kalibrierung mit einer Standardprobe erfolgen.^[Fon59] Für das verwendete VSM ist zudem die Messung bei verschiedenen Temperaturen möglich. Dazu wird ein Gasstrom aus einer Flüssigstickstoff-Flasche über einen Heizwendel geleitet und dadurch mit einer definierten Temperatur um die Probe verteilt. Es kann somit ein Temperaturbereich von $-140 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $300 \text{ }^\circ\text{C}$ angesteuert werden.

3.2 Rasterkraftmikroskop

Die Rasterkraftmikroskopie wurde 1986 von GERD BINNIG, CALVIN QUATE und CHRISTOPH GERBER entwickelt.^[BQG86] Sie dient der mechanischen Abtastung von Oberflächen und Messung von atomaren Kräften. Vorteile dieser Charakterisierungsmethode liegen in der zerstörungsfreien Probenuntersuchung und der Möglichkeit, die Messungen an Luft und ohne aufwendige Probenvorbereitungen durchzuführen. Die Auflösung eines Rasterkraftmikroskops wird durch die Scangeschwindigkeit, die eingestellten Feedbackparameter, den Abstand zweier Rasterpunkte, die Spitzegeometrie sowie den Spitzenradius und die Umgebungsbedingungen – wie Luftfeuchtigkeit oder Vibrationen – beeinflusst.

Die Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops basiert im einfachsten Fall auf dem Prinzip des optischen Hebels (siehe Abb. 3.2). Am Ende einer Blattfeder (Cantilever) ist eine feine Spitze befestigt, deren Ende im Idealfall einen atomaren Durchmesser aufweist. Die Probenoberfläche wird entweder in direktem Kontakt oder in einem Abstand von 120 nm von der Spitze zeilenweise abgerastert (gescannt). Dabei kann entweder die Spitze über die Probe geführt werden oder auch die Probe unter einer starren Spitze bewegt werden. Die Detektion der Cantileverauslenkung in Abhängigkeit vom Oberflächenprofil der Probe erfolgt über einen vom Cantilever reflektierten Laserstrahl und eine Photodiode (oftmals eine Vier-Quadranten-Photodiode). Dabei wird die Differenz des reflektierten Signals auf der Photodiode von der Nulllage zum ausgelenkten Zustand gemessen. Die Regelkreise, beispielsweise für Spitzenhöhe und -bewegung, werden üblicherweise über Piezostellelemente gesteuert.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Rasterkraftmikroskop der Firma *Surface Imaging Systems* (SIS) mit einem ULTRAObjective Messsystem ist der Messkopf in ein Mikroskopobjektiv integriert. Damit kann vor dem Scannen eines Probenbereichs zunächst eine Orientierung auf der Probenoberfläche mit Hilfe des Mikroskops der Firma *Zeiss* (Typ *Axiotech*) erfolgen. Die platzsparende Detektionseinheit besteht aus einem Glasfaserkabel, welches sich in einem Abstand von etwa 50 µm über dem Cantilever befindet. In das Glasfaserkabel wird ein monochromatischer Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 790 nm eingekoppelt, der an zwei Ebenen am Ende des Glasfaserkabels reflektiert wird.^[Sur06] Der am planaren Ende direkt reflektierte Laserstrahl ist der Referenzstrahl, der am Cantilever reflektierte Laserstrahl der Detektionsstrahl. Die beiden reflektierten Strahlen interferieren miteinander und werden über das Glasfaserkabel als interferometrisches Signal an eine Photodiode und die entsprechende

Elektronik weitergeleitet. Je nach Auslenkung des Cantilevers verschiebt sich die Phase zwischen Referenz- und Detektionsstrahl, was eine Änderung des interferometrischen Signals zur Folge hat.

Die Biegung des Cantilevers, der in der Regel aus Silizium oder Siliziumnitrid gefertigt ist, stellt ein Maß für die atomaren Kräfte zwischen Spitze und Probe dar.^[DI00] Dazu zählen zum einen die anziehenden und langreichweitigen VAN-DER-WAALS-Kräfte und bei Wasserfilmen auf der Probenoberfläche auch die Kapillarkräfte. Zum anderen wirken die kurzreichweitigen abstoßenden Kräfte aufgrund des PAULI-Prinzips und der COULOMB-Abstoßung der Atomkerne. Je näher die Spitze an die Probe geführt wird, desto größer wird die Abstoßung. Diese Abstandsabhängigkeit kann durch das LENNARD-JONES-Potential $V(r)$ mit der Potentialmulde ε und dem Abstand σ , bei dem $V = 0$ gilt (Gleichgewichtsabstand), beschrieben werden:^[AP06]

$$V(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} . \quad (3.2)$$

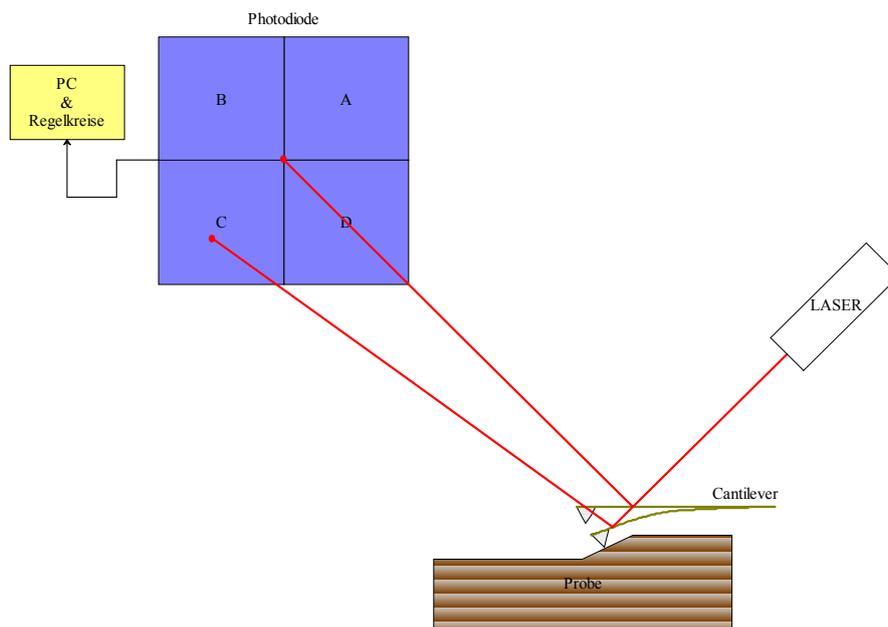


Abbildung 3.2: Prinzip des optischen Hebels bei einem Rasterkraftmikroskop mit Vier-Quadranten-Photodiode (nach DI00).

Der erste Term kennzeichnet dabei die abstoßenden bzw. repulsiven Kräfte, der letzte Term die anziehenden bzw. attraktiven Kräfte. Es wird ersichtlich, dass die anziehenden Kräfte, die mit der sechsten Potenz des Abstands r abnehmen, über einen deutlich längeren Bereich wir-

ken als die abstoßenden. Je nach Betriebsmodus befindet sich die Spitze entweder im Bereich der repulsiven oder in dem der attraktiven Kräfte (Abb. 3.3). Bei den Betriebsmodi wird zwischen bildgebenden Verfahren und spektroskopischen Verfahren unterschieden. Letztere dienen zur Messung von Kraft-Abstands-Kurven oder zur Einzelmolekülkraftspektroskopie. Im Folgenden wird lediglich auf die bildgebenden Modi näher eingegangen. Diese lassen sich in einen Kontakt-, einen Nicht-Kontakt- und einen intermittierenden Modus einteilen.

Beim **Kontaktmodus** ist die Spitze direkt in mechanischem Kontakt zur Oberfläche der Probe. Damit überwiegen die repulsiven Kräfte und der Cantilever wird entsprechend der Proben topographie ausgelenkt. Bei großen Höhenunterschieden besteht allerdings die Gefahr einer Spitzenbeschädigung durch Kollision mit der Probe (*Tip Crash*). In diesem Fall wird die Spitzenhöhe durch den Regelkreis nicht schnell genug reguliert und sowohl Probe als auch Spitze werden durch das Einkratzen der Spitze in die Oberfläche beschädigt. Zudem ist die Abnutzung der Spitze durch den direkten Kontakt zur Probe stark erhöht. Daher sollten möglichst harte und topographisch glatte Oberflächen im Kontaktmodus gescannt werden.^{[BQG86],[DI00]}

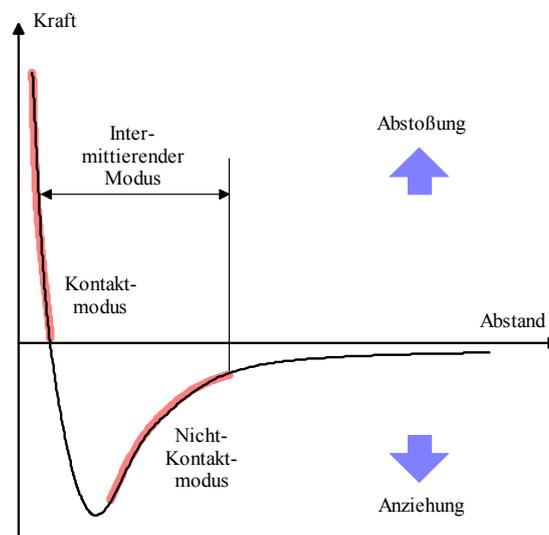


Abbildung 3.3: Qualitative Abstandsabhängigkeit der atomaren Wechselwirkungen. Die Bereiche, in denen sich die Spitze des Rasterkraftmikroskops im Kontakt-, Nicht-Kontakt- und intermittierenden Modus befindet, sind farblich gekennzeichnet (nach [OSL03]).

Einen für weiche und raue Proben geeigneten Betriebsmodus stellt der **Nicht-Kontakt-Modus** (auch *Non Contact Mode*, NC) dar. Hierbei wird der Cantilever in einem definierten Abstand über der Probe mit seiner Resonanzfrequenz zur Schwingung angeregt. Dies ist nö-

tig, da sich die Spitze in diesem Modus nur im Bereich der attraktiven VAN-DER-WAALS-Kräfte befindet und die Auslenkung des Cantilevers zu gering für eine aussagekräftige Detektion ist. Je nach Stärke der von der Oberflächenbeschaffenheit abhängigen Kraft zwischen Spitze und Probe ändern sich die Resonanzfrequenz und die Schwingungsphase des Cantilevers, da die langreichweitigen VAN-DER-WAALS-Kräfte eine Dämpfung der Oszillation des Cantilevers hervorrufen. Diese Änderungen können detektiert werden und liefern somit ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe. Der Nicht-Kontakt-Modus wurde für die Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Dünnschichtsysteme genutzt.

Der **intermittierende Modus** (bei der Firma *Digital Instruments* auch *Tapping Mode*TM genannt^[DI00]) zählt, wie auch der Nicht-Kontakt-Modus, zu den dynamischen Betriebsmodi. Er eignet sich ebenso für weiche und raue Proben und wird zudem auch bei der Analyse von Oberflächen mit Flüssigkeitsfilmen eingesetzt. Die Spitze durchläuft dabei sowohl den attraktiven als auch den repulsiven Kraftbereich – sie tippt sozusagen auf die Oberfläche. Wie auch im Nicht-Kontakt-Modus werden die Änderung der Schwingungsamplitude und der Phase des Cantilevers detektiert. Allerdings erfolgt die Anregung nahe der Resonanzfrequenz bei einer erhöhten Amplitude, um das Anhaften der Spitze an der Probe zu vermeiden.^[BQG86]

Neben den verschiedenen Betriebsmodi existieren weitere Regelmechanismen, zwischen denen je nach Probenbeschaffenheit und benötigter Scangeschwindigkeit gewählt werden kann. Beim **constant height** Modus bleibt die Spitze auf einer konstanten Höhe über der Probe und die Kraftänderung wird beim Scanvorgang detektiert. Dieser Modus ist besonders für schnelle Übersichtsscans geeignet. Beim **constant force** Modus wird die Spitze über einen externen Regelkreis in ihrer Höhe so angepasst, dass die Kraft zwischen Spitze und Probe stets gleich bleibt.^{[BQG86],[DI00],[Was05]}

Mit Hilfe von entsprechend funktionalisierten Spitzen können neben der Oberflächentopographie auch die Magnetisierung (Magnetic Force Microscopy MFM), die Ladung (Electrostatic Force Microscopy EFM), die Kapazität (Scanning Capacitance Microscopy SCM), die Zustandsdichte und Austrittsarbeit (Scanning Tunneling Microscopy STM) oder thermische Eigenschaften (Scanning Thermal Microscopy SThM) einer Probe bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde die Magnetkraftmikroskopie genutzt, um die künstliche magnetische Strukturierung der Proben zu untersuchen. Auf diese Technik deshalb soll im Folgenden näher eingegangen werden.

3.2.1 Magnetkraftmikroskop

Bei der Magnetkraftmikroskopie werden die Kräfte, die auf magnetostatische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurückzuführen sind, detektiert.^[RGM90] Um Überlagerungen durch VAN-DEER-WAALS-Kräfte auszuschließen, erfolgt zuerst die Messung der reinen Topographie und dann in einem etwas größeren Abstand die der magnetischen Kräfte im gleichen Bereich. Dazu wird eine zuvor aufmagnetisierte Spitze verwendet, die im Idealfall als sphärisch und ein-domänig angenommen wird. Der Betrag der magnetischen Kraft F_{mag} zwischen der Spitze mit der Magnetisierung \vec{M} respektive dem magnetischen Moment \vec{m} und einer magnetischen Probe mit der magnetischen Streufeldstärke \vec{H} respektive der magnetische Flussdichte \vec{B} ergibt sich dann zu:

$$F_{mag} = -\nabla \int_{Spitze} \vec{M}_{Spitze} \cdot \vec{H}_{Probe} dV = (\vec{m}_{Spitze} \nabla) \vec{B}_{Probe} \quad (3.3)$$

Es wird ersichtlich, dass nicht die Kraft, sondern vielmehr der Kraftgradient zwischen Spitze und Probe die eigentlich signifikante Messgröße ist. Innerhalb einer magnetischen Domäne kann deshalb keine Signaländerung detektiert werden. Nur an den Domänenwänden zeigen sich Signaländerungen in Form von hellen oder dunklen Kontrasten im resultierenden Abbild der gescannten Oberfläche.^[Was05]

Da die Magnetisierung der Spitze oftmals nicht genau bekannt ist und zudem durch das Magnetfeld der Probe beeinflusst wird, sollte mittels des oben genannten Idealfalls immer auch eine Simulation der zu erwartenden Ergebnisse erfolgen, um einen Ausgangspunkt für Auswertung der reellen Messdaten zu erhalten und Fehlinterpretationen zu vermeiden.

4. Experimentelle Realisierung

In diesem Kapitel werden die experimentellen Grundlagen für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche vorgestellt. Dazu werden zunächst die einzelnen Prozessierungsschritte für die Herstellung magnetisch strukturierter *Exchange Bias* Substrate erläutert. Anschließend erfolgt eine Beschreibung der experimentellen Aufbauten für die zum Partikeltransport und mikrofluiden Mischen per Fernsteuerung superparamagnetischer Partikel durchgeführten Experimente. Dabei wird sowohl auf die jeweilige Präparation der Probe als auch auf den apparativen Aufbau eingegangen. Abschließend wird die bereits in [Hol11] angewandte Methode zur Probenreinigung erläutert.

4.1 Herstellung magnetisch strukturierter Proben

Sowohl für die Partikeltransport- als auch für die Mischexperimente wurden durch IBMP prozessierte *Exchange Bias* Dünnschichtsysteme verwendet, deren Herstellung mittels Kathodenzerstäubung in einer HF-Dioden Sputteranlage vom Typ *Z400* der Firma *Leybold Heraeus* erfolgte. Dazu wurden aus einem (100) Silizium-Wafer quadratische Teilstücke mit einer Kantenlänge von 15 mm ausgeschnitten und anschließend mit Aceton, Isopropanol und destilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt. Durch Trocknen der Proben im Stickstoffstrom wurde eine saubere und weitgehend staubfreie Oberfläche gewährleistet. Nach Einschleusen in den Rezipienten der Sputteranlage wurden die einzelnen Schichten durch Erzeugung eines Plasmas zwischen dem jeweiligen Target und der Probe unter einem Druck von $1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar und einem Gasfluss von 160 sccm nacheinander abgeschieden. Das eingesetzte Prozessgas Argon bietet dabei einen zusätzlichen Oxidationsschutz für die Proben. Es wurde zunächst eine 50 nm dicke Pufferschicht aus Kupfer abgeschieden. Darauf folgten 10 nm IrMn (AFM), 7,5 nm CoFe (FM) und eine Deckschicht von 10 nm Ta (Abb. 4.1), um die Proben vor Oxidation an Luft zu schützen. Die für die einzelnen Targets zuvor ermittelten Sputterparameter und -raten sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

Targetmaterial	Ar-Fluss [sccm]	DC-Potential [V]	Kathodenstrom [mA]	Sputterrate [nm/min]
Cu	160	600	50	$5,6 \pm 0,2$
IrMn	160	600	50	$2,7 \pm 0,7$
CoFe	160	400	30	$1,4 \pm 0,2$
Ta	160	600	60	$3,4 \pm 0,3$

Tabelle 4.1: Betriebsparameter und ermittelte Sputterraten für die in dieser Arbeit zur Probenherstellung verwendeten Targets.

Während des Sputterprozesses lag ein durch zwei Hartferrite erzeugtes, homogenes Magnetfeld von 2 - 3 kA/m am Probenhalter an. Die Proben waren auf dem Halter jeweils so ausgerichtet, dass das Wachstumsfeld parallel zur Kante der Probe anlag. Damit wurde bereits während des Wachstums eine uniaxiale Anisotropie in der ferromagnetischen Schicht induziert. Auch konnten VSM-Messungen direkt nach dem Sputterprozess bereits eine leichte Verschiebung der Hysterese und damit das Vorhandensein eines EB Feldes (ca. -9 kA/m) zeigen.

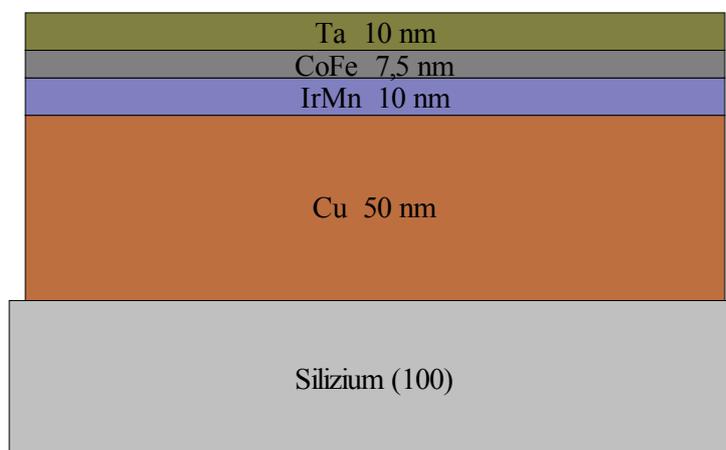


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des verwendeten Dünnschichtsystems.

Um den EB Effekt nochmals zu verstärken, wurden die Proben in einem von der *LabView* Software gesteuerten Temperstand einem Feldkühlungsprozess unterzogen. Dazu wurden sie in einem zur induzierten Anisotropie parallel anliegenden homogenen Magnetfeld von 70 kA/m zunächst auf eine Temperatur T oberhalb der Blocking-Temperatur des Schichtsystems (etwa $250\text{ °C}^{\text{[Hol11]}}$) von $T = 300\text{ °C}$ erhitzt. Diese wurde über eine Zeit von 30 min kon-

stant gehalten. Im Anschluss wurden die Proben mit einer Rate von 4 °C/min wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Der gesamte Feldkühlungsprozess wurde unter einem Druck von $3 \cdot 10^{-6}$ mbar durchgeführt. Für 10 ausgewählte Proben, die mit den gleichen Parametern gesputtert und getempert wurden, ergab sich nach diesen ersten Prozessierungsschritten ein EB Feld von -25 ± 3 kA/m und ein Koerzitivfeld von 10 ± 1 kA/m.

Für die Erzeugung magnetischer Streifendomänen erfolgte im nächsten Schritt ein photolithographischer Prozess. Dazu wurde im Reinraum unter Gelblicht auf die zuvor ausgeheizten und mit Aceton und Isopropanol gereinigten Proben der Positivlack *AZI505* mit Hilfe einer Lackschleuder (*Spin Coater*) aufgebracht. Als Haftvermittler zwischen Probe und Lack diente der titanhaltige *TI-Prime*. Der erhaltene Lackfilm weist eine Höhe von 700 - 800 nm auf, wobei die vom Hersteller empfohlene Drehzahl für den *Spin Coater* halbiert wurde.^[Alb08] Über Belichtung mit einer Quecksilberdampfampe bei 440 nm wurden durch eine entsprechende Lithographiemaske Streifenstrukturen mit 5 µm sowie 2 µm Breite und einer Periodizität von 10 µm respektive 4 µm auf den Lack übertragen. Die Entwicklung des belichteten Lackes erfolgte in 0,8%iger KOH-Lösung. Die belichteten und dadurch löslichen Strukturen des Lackes wurden dabei entfernt. Anschließendes Eintauchen in ein Wasserbad stoppt den Entwicklungsprozess und verhindert, dass Reste des entfernten Lackes wieder auf die Probenoberfläche gelangen.

Das so erzeugte Streifenmuster wurde in der Ionenstrahlanlage mit He⁺-Ionen bestrahlt, um durch die gezielte Modifikation des EB Feldes in den unbelackten Bereichen des Substrats eine magnetische Streifenstrukturierung zu erhalten. Am Probenhalter der Ionenstrahlanlage lag dabei ein durch zwei Permanentmagnete erzeugtes homogenes Magnetfeld an, das eine Feldstärke von 80 kA/m aufwies. Die Proben wurden auf dem Probenhalter so ausgerichtet, dass die EB Feldrichtung antiparallel zum anliegenden Bestrahlungsfeld orientiert war. Die Ionendosis für die maximale Erhöhung des EB Feldes bei antiparalleler Ionenbestrahlung wurde zuvor zu $1 \cdot 10^{15}$ Ionen/cm² ermittelt. Die Proben wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV im Hochvakuum mit einem He⁺-Ionenstrahl entsprechender Dosis bestrahlt. Die an den Spulen des Elektromagneten der PENNING-Ionenquelle anliegende Spannung betrug dabei 8,5 V, der verwendete Strahlstrom $9,4 \cdot 10^{-7}$ A. In den unbelackten Bereichen des magnetischen Substrats wurde ein um 180° zum Ausgangsfeld gedrehtes EB Feld gleichen Betrages induziert. Es entstanden somit 5 µm und 2 µm breite Domänen mit *head-to-head* und *tail-to-tail* Ausrichtung (siehe Abb. 4.2).

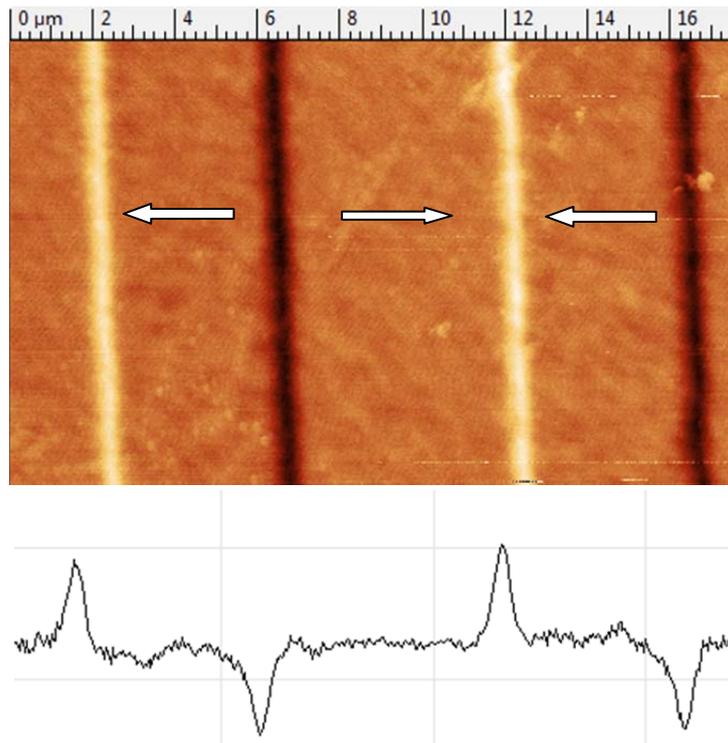


Abbildung 4.2: MFM-Aufnahme einer 5 µm-Streifenprobe mit Signalprofil des Cantilevers. Die Oberfläche kann mit einer Rauigkeit von unter 1 nm nach dem Sputterprozess als topographisch glatt angesehen werden.

Nach der Ionenbestrahlung erfolgte in einem letzten Schritt die Entfernung der Lackstreifen von der beschossenen Probe. Dazu wird die Probe bei 50 °C im Ultraschallbad 6 min in 3%iger KOH-Lösung, 3 min in Aceton und 3 min in dH₂O behandelt und anschließend mit Aceton, Isopropanol und dH₂O abgespült. Das Entlacken sollte möglichst innerhalb weniger Stunden nach Ionenbestrahlung erfolgen, da sonst eine vollständige Entfernung des Lackes nicht mehr möglich ist. Dies kann auf eine Modifikation des Lackes durch die Ionenbestrahlung und zum anderen auf Alterungsprozesse zurückzuführen sein.

Nach jedem Prozessierungsschritt wurden, zusätzlich zur Charakterisierung der Probenoberfläche durch Raster- bzw. Magnetkraftmikroskop, die magnetischen Eigenschaften des Schichtsystems via VSM charakterisiert (Abb. 4.3).

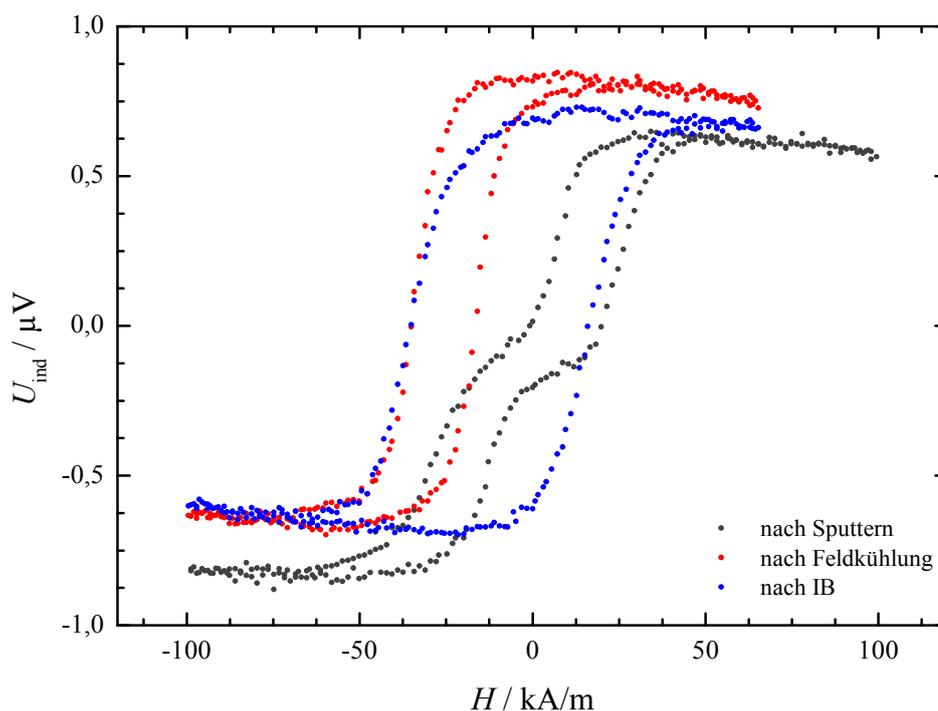


Abbildung 4.3: Beispielhafte Darstellung der mit dem VSM aufgenommenen Hysteresekurven des verwendeten EB Systems nach dem Sputtern (blau), nach Feldkühlung (rot) und nach Strukturierung durch Ionenbestrahlung (schwarz).

Für die gezeigte Probe wird deutlich, dass nach Feldkühlung eine Zunahme des EB Effekts mit einer Verschiebung des EB Feldes von -9 kA/m auf -24 kA/m zu verzeichnen ist. Nach dem IBMP wird eine Doppelhysterese erhalten, die im Idealfall – bei gleichmäßig breiten Streifenstrukturen und der entsprechenden Ionendosis für eine maximale Erhöhung des EB Effekts – gleiche Beträge für die Koerzitiv- sowie EB Felder in beiden Einzelhysteresen aufweist. Für die linke und rechte Kurve der dargestellten Probe wurden Koerzitivfeldwerte von $(10 \pm 2) \text{ kA/m}$ respektive $(9 \pm 2) \text{ kA/m}$ und EB Feldwerte von $(-20 \pm 2) \text{ kA/m}$ respektive $(21 \pm 2) \text{ kA/m}$ erhalten.

4.2 Partikeltransport

Um den Transport superparamagnetischer Partikel auf den zuvor hergestellten magnetisch strukturierten Dünnschichtsystemen zu untersuchen, wurde ein Aufbau verwendet, der bereits für frühere experimentelle Arbeiten in der Arbeitsgruppe zum Einsatz kam.^{[Göll11],[Hol11]}

Der in Abbildung 4.4 gezeigte Partikelbeobachtungsstand befindet sich auf einem Wägetisch und ist im Wesentlichen aus einem Elektromagneten zur Ansteuerung der Partikel, einem schwingungsgedämpften xy-Verschiebetisch mit Probenhalter und einem Objektiv mit angeschlossener Kamera zur Aufnahme der Partikelbewegung aufgebaut.

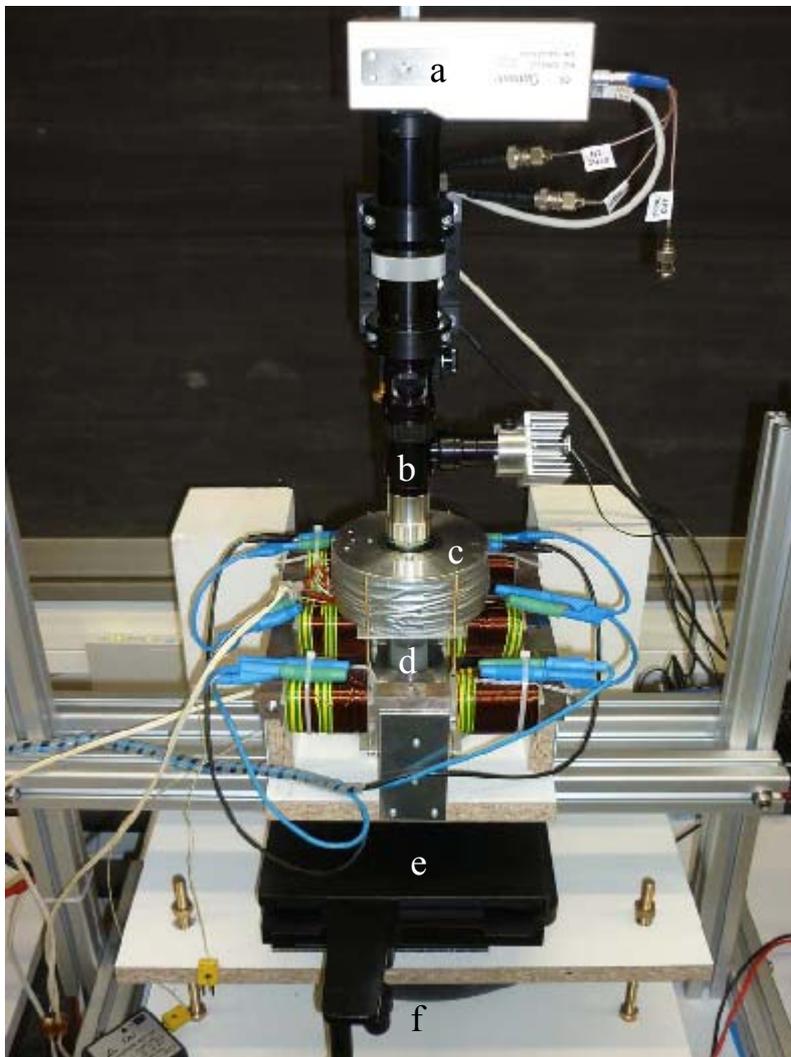


Abbildung 4.4:

Partikeltransportstand bei aufgesetzter z-Spule mit High-Speed-Kamera (a), Objektiv (b), Elektromagnetaufbau (c), Probenhalter (d), xy-Verschiebetisch (e) und Schwingungsdämpfung (f).

Der Elektromagnet besteht aus einem äußeren Ring aus ST37 Automatenstahl und zwei Polshuhen aus Reineisen. Entlang des äußeren Rings sind vier Spulen mit jeweils 450 Windun-

gen Kupferlackdraht (Dicke 1mm) verteilt, auf den Polschuhen sitzt jeweils eine weitere Spule der gleichen Windungszahl. Die Verschaltung des Magneten ist so gewählt, dass ein inhomogenes Feld zwischen den Polschuhen erzeugt wird. Dazu bilden der linke und rechte Ringabschnitt jeweils einen geschlossenen Stromkreis, sodass das Feld von Ring und einer Polschuhspule der sechsten Spule entgegengesetzt gerichtet ist.^[Göl11] Der Polschuhabstand beträgt 4 cm, was eine Positionierung des Probenhalters und des Objektivs der Kamera zwischen den Polschuhen erlaubt. Der gesamte Kern mit Spulen ist auf einer Halterung aus Holz und Metallplatten fixiert. Zur Erzeugung eines homogenen z-Feldes zwischen den Polschuhen befinden sich ober- und unterhalb des Elektromagneten Luftspulen, die über ein Drahtgestänge mit der Halterung verbunden sind. Damit kann die obere z-Spule, welche durch Muttern an den Gewindestangen höhenverstellbar gelagert ist, separat entfernt werden, was sich für den Probenwechsel als äußerst praktisch erweist. Über zwei Bipolarnetzteile der Firma *KepCo* vom Typ *BOP* werden sowohl der ringförmige Elektromagnet als auch die z-Spulen angesteuert. Der gesamte Elektromagnetaufbau liegt auf einem Gestell aus *Item*-Profilstangen auf. Um eine Schwingungsentkopplung sowohl von Gebäudeschwingungen bzw. Erschütterungen am Beobachtungsstand als auch von den z-Spulen des Magnetaufbaus zu gewährleisten, befindet sich der Mikroskoptisch auf einem speziellen Aufbau zur Schwingungsdämpfung. Dieser besteht aus zwei über Gewindestangen miteinander verbundenen Holzplatten, zwischen denen ein luftgefüllter Reifen von etwa 40 cm Durchmesser fixiert ist. Zur Stabilisierung sind die Holzplatten auf einer in den Wägetisch eingelassenen Granitplatte platziert. Um Schief lagen von Probenhalter und Mikroskop auszugleichen, wurden die Holzplatten mit entsprechenden Gegengewichten tariert. Als Probenhalter wird ein Zylinder aus Plexiglas benutzt, der mit einer Schraube an dem xy-Verschiebetisch befestigt ist. Die High-Speed-Kamera der Firma *Optronis* ist höhenverstellbar an einer Schiene am Ende des Mikroskoptischs so angebracht, dass Objektiv und Probenhalter direkt übereinander stehen. Zur Beleuchtung wird das Licht einer weißen LED seitlich in den Objektivtubus eingekoppelt.

Bei den Partikelexperimenten kamen zwei verschiedene Partikelsorten zum Einsatz: Zum einen die 2 μm großen, sphärischen Core-Shell-Partikel *micromer*[®]-M der Firma *Micromod Partikeltechnologie GmbH*, zum anderen die ebenfalls sphärischen 1 μm großen *SiMAG-Silanol* Partikel der Firma *Chemicell*. In beiden Fällen liegen die Partikel in einer wässrigen Suspension mit einer Konzentration von 50 mg/mL vor. Die 2 μm Partikel besitzen einen Kern aus Polystyrol und eine Schale aus mit Carboxylgruppen funktionalisiertem Poly-

ethylenglykol (PEG-COOH); der Anteil an superparamagnetischen Eisenoxidpartikeln im Kern beträgt 10 – 15 m%, die Zahl an Partikeln pro Milliliter Suspension $1,2 \cdot 10^{10}$.^[Mic12] Die 1 μm Partikel weisen einen superparamagnetischen Eisenoxidkern in einer nicht-porösen Silicamatric, die mit Silanolgruppen (-Si-OH) funktionalisiert ist, auf. In einem Milliliter Suspension sind $9 \cdot 10^{10}$ Partikel vorhanden. Über den prozentualen Anteil an superparamagnetischem Material sind keine Angaben vom Hersteller gegeben.^[Che12]

Zur Durchführung eines Experiments wurden zunächst die Stammlösungen bestehend aus den Partikellösungen und bidestilliertem Wasser ddH₂O hergestellt und zwei Minuten im Ultraschallbad dispergiert. In Tabelle 4.2 sind die verwendeten Volumina und Konzentrationen aufgeführt.

	2 μm Partikel Stammlösung	Partikelgemischlösung
Volumen ddH ₂ O [mL]	2	4
Volumen 2 μm PL [μL]	7,5	7,5
Volumen 1 μm PL [μL]	—	7,5
Konzentration 2 μm SPP [mg/mL]	19	19
Konzentration 1 μm SPP [mg/mL]	—	19

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der für die Herstellung der Stammlösungen verwendeten Volumina und Konzentrationen. Volumen PL bezeichnet dabei das eingesetzte Volumen an Partikellösung und Konzentration SPP die Konzentration an superparamagnetischen Mikropartikeln in der Stammlösung.

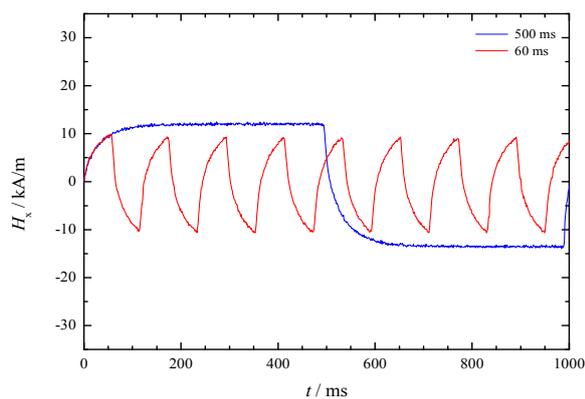
Für die Präparation der Flüssigkeitszelle wurde ein Tropfen der jeweiligen Lösung (etwa 25 μL) mit einer EPPENDORF-Pipette auf das bereits auf dem Probenhalter befindliche magnetische Substrat gebracht. Das Substrat wurde dabei mittig zwischen die Polschuhe mit Orientierung der unidirektionalen Anisotropie parallel zum Magnetfeld in x-Richtung positioniert.

Um ein Austrocknen sowie Auslaufen der Lösung während des Experiments zu verhindern, war das Substrat mit der Verschlussfolie *Parafilm* umrandet (siehe Abb. 4.5). Die so entstandene Flüssigkeitszelle wurde durch ein quadratisches Deckglas mit einer Kantenlänge von 18 mm abgeschlossen, sodass sich die Partikellösung gleichmäßig bis an die Ränder des Parafilms verteilte.

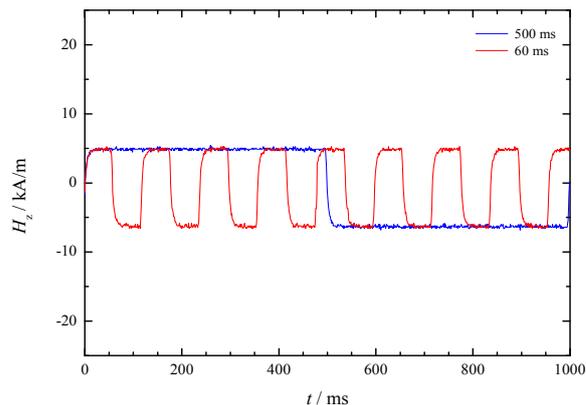


Abbildung 4.5: Substrat mit Parafilm (links) und mit Partikellösung befüllte Flüssigkeitszelle (rechts).

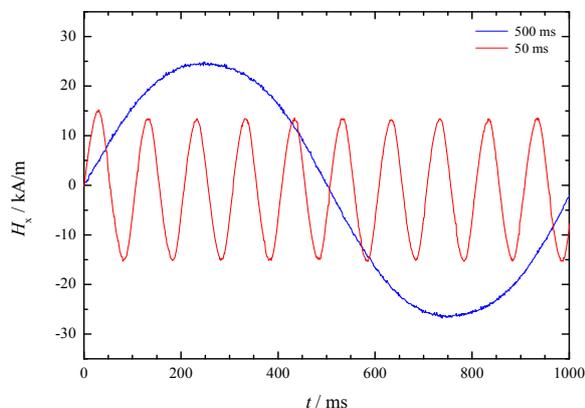
Wie bereits oben beschrieben, wurde vor Beginn des Experiments die obere z-Spule aufgesetzt und das Kameraobjektiv in die entsprechende Position gebracht. Die Partikelbewegungen wurden für verschiedene experimentelle Parameter mit Hilfe der Kamera-Software beobachtet. Die Kamera nahm dabei ein etwa acht Sekunden langes Video mit 1000 Bildern pro Sekunde und einer Auflösung von $640 \text{ px} \times 480 \text{ px}$ auf. Gleichzeitig wurden die Elektromagnete mit der in *LabView* konzipierten Software *MagneX 1.7a* separat angesteuert. Über die Benutzeroberfläche können dabei die Ströme zur Erzeugung des Magnetfelds \vec{H}_x bzw. \vec{H}_z , die Modulationsform (Rechteck-, Sinus- oder Trapezpulsung), die Pulslänge t_p sowie Umpoldauer t_U (nur für Trapezpulsung), die Schrittzahl A in positive bzw. negative Richtung und die Gesamtdauer der Ansteuerung eingestellt werden. Die Ansteuerung der Elektromagnete ist dabei so konzipiert, dass der Transport zunächst mit einfacher Schrittzahl in eine x-Richtung und für den weiteren Transportverlauf mit doppelter Schrittzahl in die entgegengesetzte x-Richtung erfolgt ($A, -2A, +2A, \dots$). Für Rechteckpulsung wurden die z-Spulen von einem Strom $I_z = 1 \text{ A}$ und die xy-Spulen von $I_x = 2 \text{ A}$ durchflossen. Bei diesen experimentellen Parametern hatte sich in vorherigen Arbeiten eine maximale Transporteffizienz hinsichtlich der Anzahl und Geschwindigkeit der transportierten Partikel gezeigt. Für Sinus- und Trapezpulsung mussten Ströme von $I_z = 3 \text{ A}$ für die z-Spulen und $I_x = 4 \text{ A}$ für die xy-Spulen verwendet werden, da bei niedrigeren Strömen kein Transport beobachtet werden konnte. Abbildung 4.6 zeigt den mit Hilfe einer HALL-Sonde ermittelten Verlauf der Magnetfelder in x- und z-Richtung während einer Periode (Doppelpuls) für die bei der jeweiligen Pulsform verwendete größte und kleinste Pulslänge.



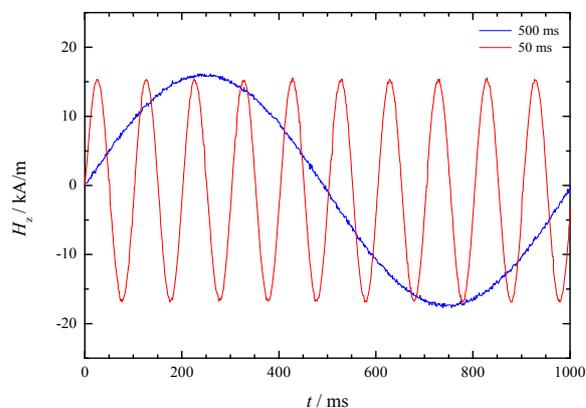
Rechteck, x-Magnetfeld



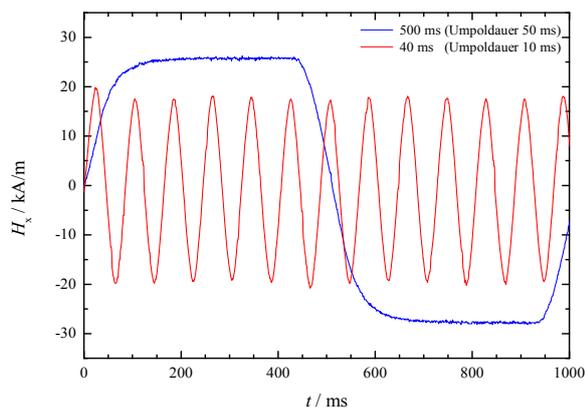
Rechteck, z-Magnetfeld



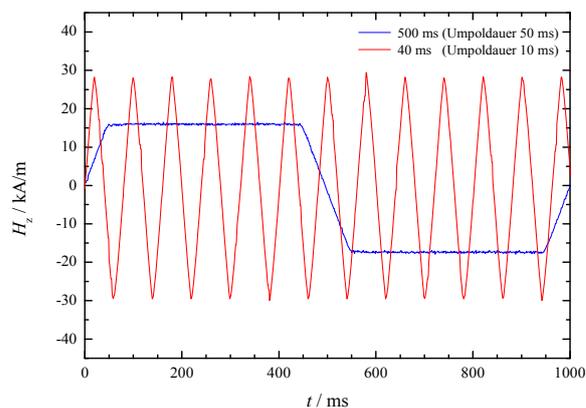
Sinus, x-Magnetfeld



Sinus, z-Magnetfeld



Trapez, x-Magnetfeld



Trapez, z-Magnetfeld

Abbildung 4.6: x- und z-Magnetfeldverläufe für Rechteck-, Sinus- und Trapezpulsung bei der jeweils größten und kleinsten verwendeten Pulslänge; blau: 500 ms Pulslänge, rot: 60 ms (Rechteck), 50 ms (Sinus), 40 ms (Trapez).

Es ist zu erkennen, dass bei allen Modulationsformen eine gewisse Zeit Δt (Flankenanstiegszeit) benötigt wird, bis die für die eingestellte Stromstärke zu erwartende Magnetfeldstärke

erreicht wird. Dieser Umstand ist auf die Trägheit des Eisenkerns bei der Umpolung des Magnetfeldes zurückzuführen. Im massiven Eisen werden durch die zeitlich veränderliche magnetische Flussdichte in den stromdurchflossenen Spulen Wirbelströme erzeugt, die nach der LENZ'schen Regel einen entgegengesetzt gerichteten magnetischen Fluss hervorrufen. Dadurch wird der Aufbau des Magnetfeldes im Inneren des Kerns verzögert. Vor allem bei der Rechteckpulsung führt diese Verzögerung zu einer Abweichung des Magnetfeldverlaufs in von der durch die Spulenströme vorgegebenen Rechteckfunktion. Bei $t_p = 500$ ms ergibt sich somit eine Flankenanstiegszeit von $\Delta t_{Rx} = 130$ ms für das Feld in x-Richtung. Da es sich bei den z-Spulen um Luftspulen handelt, weist das Magnetfeld der z-Spule eine wesentlich geringere Anstiegszeit von $\Delta t_{Rz} = 20$ ms auf. Bei der Trapez- und Sinuspulsung sollte dieser Effekt für die xy-Magnete weniger stark ausgeprägt sein, da die Umpolung im Gegensatz zur Rechteckpulsung nicht abrupt erfolgt. Es entstehen somit geringere Wirbelströme im Eisen. Der Pulsverlauf ist sozusagen dem Verhalten des Kerns besser angepasst. Allerdings ist die zeitliche Verzögerung des Magnetfeldaufbaus aus den Magnetfeldmessungen für diese beiden Pulsformen nicht zugänglich. Durch die im Vergleich zur jeweiligen Pulslänge relativ große Zeitspanne, die der Magnetfeldaufbau einnimmt, erklärt sich auch das Phänomen, dass bei kleineren Pulslängen kleinere Felder erzeugt werden. Für die Rechteckpulsung sinkt die x-Feldstärke von 12 kA/m bei 500 ms Pulslänge auf 10 kA/m bei 60 ms Pulslänge ab. Zudem ist der Magnetfeldverlauf bei der kleineren Pulslänge eher sägezahnförmig. Bei der Sinuspulsung sinkt die Feldstärke in x-Richtung von 24 kA/m bei 500 ms Pulslänge auf 15 kA/m bei 50 ms Pulslänge und bei Trapezpulsung von 26 kA/m bei 500 ms Pulslänge mit einer Umpoldauer von 50 ms auf 19 kA/m bei 40 ms Pulslänge mit einer Umpoldauer von 10 ms. Bei beiden Pulsformen ergibt sich für kleinere Pulslängen ein stark gestauchter Sinusverlauf. Das Magnetfeld kann in diesem Fall vor Umpolung der Spulen nicht die volle Feldstärke erreichen.

4.3 Mischexperimente

Für die Experimente zum mikrofluidischen Mischen wurde der oben beschriebene Partikelstand leicht modifiziert. Die in [Hol11] benutzte Mischzelle wurde durch einen aus Plexiglas gefertigten Halter ersetzt, der passgenau auf den Plexiglaszylinder aufgesetzt werden kann. An Stelle einer Digital-Kamera wurde nun ein USB-Mikroskop vom Typ *eScope* mit maximal 200-facher Vergrößerung und zwei Megapixeln Auflösung verwendet. Dieses ist mit Doppel-

kreuzmuffen und Stativklammern an einem Gestänge befestigt, welches sich auf der gleichen Holzplatte wie der Mikroskopisch befindet und folglich ebenfalls schwingungsentkoppelt ist. Damit das Mikroskop nah genug an die Mischzelle herangeführt werden kann, wurde die Gummierung am Einstellring für die stufenlose Vergrößerung entfernt. Auch der LED-Ring, der der Ausleuchtung betrachteter Objekte dienen soll, wurde entfernt, um Reflexionen auf der Probenoberfläche und damit Verfälschungen des Kontrasts der aufgenommenen Bilder zu unterdrücken. Die Mischexperimente wurden im abgedunkelten Raum nur unter der indirekten Beleuchtung einer weißen LED der Firma *Lumotech*, die über das USB-Mikroskop-Gestänge seitlich neben dem Probenhalter platziert ist, durchgeführt. Die LED wurde mit einer Spannung von 3,0 V und einem Strom von 130 mA betrieben. Abbildung 4.7 zeigt ein Foto des beschriebenen Aufbaus für die Mischexperimente.

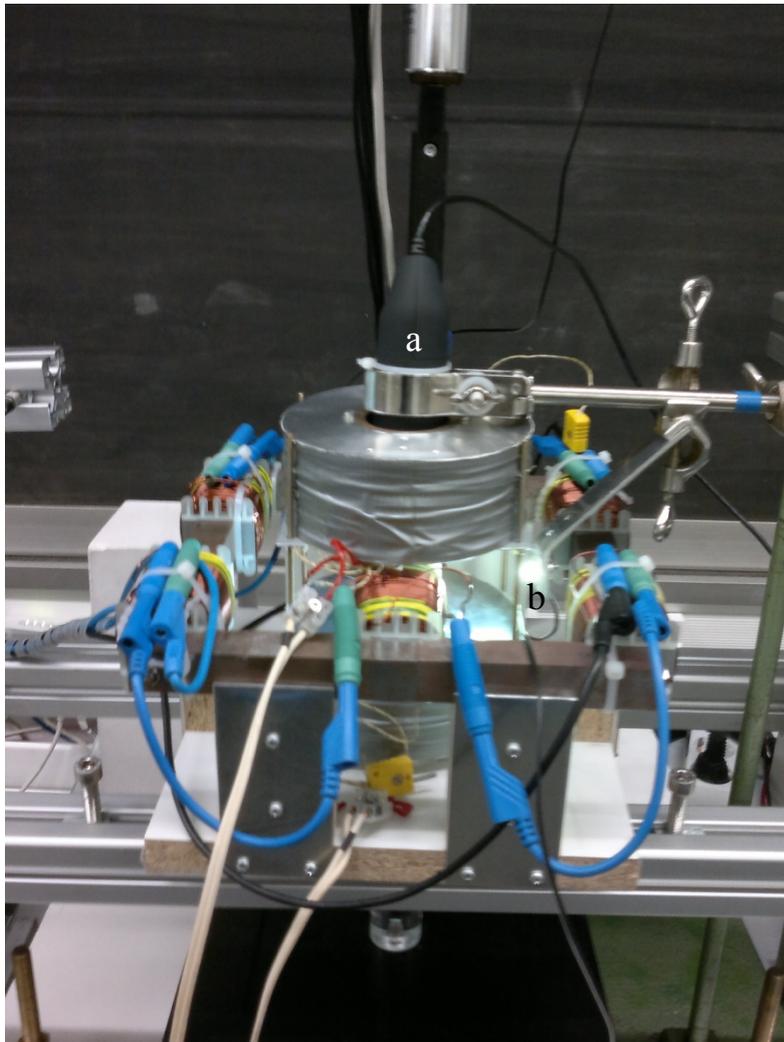


Abbildung 4.7:

Für die Mischexperimente modifizierter Partikelbeobachtungsstand mit USB-Mikroskop-Kamera (a) sowie LED-Beleuchtung (b). Beide sind an einem auf dem schwingungsentkoppelten Platten befindlichen Gestell befestigt.

Zur Durchführung eines Mischexperiments wurde das magnetisch strukturierte EB Substrat in den unteren Teil des Plexiglashalters eingesetzt. Die Ausrichtung des Substrats im Halter entsprach dabei bezüglich der unidirektionalen Anisotropierichtung der bei den Transportexperimenten gewählten Ausrichtung. Auf das Substrat wurde mit Hilfe einer Pinzette eine aus zwei Hälften bestehende, 500 μm dicke Silikonmaske platziert. Diese ist so strukturiert, dass bei Aneinanderlegen der Hälften eine hufeisenförmige Kanalstruktur, ein Auslass und eine Aussparung, die als Einschub für den Trenndraht von der dem Auslass gegenüberliegenden Seite dient, entstehen (Abb 4.8).

Die Kanalstruktur wurde durch schmalere Einlasskanäle von etwa 1,5 mm Breite und durch die Hufeisenform so optimiert, dass während des Befüllens der Kanäle mit den Farbstofflösungen keine Luftblasen eindringen können. Der Auslass von etwa 1 mm Breite diente dazu, die durch die Farbstofflösung verdrängte Luft nicht wieder in die Kanäle zurückgelangen zu lassen, was eine Befüllung unmöglich gemacht hätte.



Abbildung 4.8: Mischzelle mit Trenndraht unbefüllt (links) und befüllt mit Titangelb und Coomassie Brillant Blau G250 (rechts).

In [Hol11] wurde zur Trennung der Farbstofflösungen in der Mischzelle eine über den Auslass eingeführte 300 μm dicke Schnur aus Polyethylen verwendet. Da es bei Entfernen der leicht gekrümmten Schnur zu induzierten Turbulenzen in die getrennten Farbstofflösungen kommen kann, wurde zur Erhöhung der Formstabilität ein mit Kunststoff überzogener 400 μm dicker Metalldraht benutzt. Dieser kann mit Hilfe einer Schraube von der gegenüberliegenden Seite langsam und gleichmäßig herausgezogen werden, wobei er durch die Silikonmaske zusätzlich stabilisiert wird. Auf die zur Verstärkung der Adhäsion leicht angepresste Maske mit eingebrachtem Draht wurde nun ein Deckglas mit entsprechenden Bohrungen für den Flüssigkeitseinlass gelegt. Anschließend wurde der obere Teil des Plexiglashalters aufgesetzt und mit zwei Schrauben kompaktiert. Der Halter enthält zur zusätzlichen Abdich-

tung zwei etwa 3 mm breite (Außendurchmesser) und 1 mm starke O-Ringe aus dem Nitrilkautschuk NBR in den zum Deckglas gerichteten Einlassöffnungen. Die Farbstofflösungen wurden mit Hilfe einer 100 μL EPPENDORF-Pipette über Injektionsschläuche von ca. 7 mm Länge, die in entsprechenden Aussparungen im Plexiglashalter fixiert waren, in die Kanäle gefüllt. Nach diesem Vorgang wurde die obere z-Spule wieder aufgesetzt, das Mikroskop mit LED positioniert und der Trenndraht entfernt. Danach erfolgte eine Abdunkelung des Labors und die Einstellung der entsprechenden Parameter an der *LabView* Software Oberfläche. Die Aufnahme eines Experiments begann somit etwa 20 Sekunden nach Entfernen des Trenndrahtes.

Durch die eigens für die Mischexperimente konzipierte *LabView* Software (Interface siehe Abbildung 4.9) wird zunächst der gewählte Farbkanal (in diesem Fall der rote) des USB-Mikroskops ausgelesen. Durch entsprechende Schaltflächen kann vor Experimentbeginn der für das Mischen relevante Bereich in der Mikroskop-Aufnahme per Rahmen festgelegt werden. Dieser Rahmen wurde für alle Experimente weitestgehend konstant gehalten, sodass vergleichbare Mischvolumina – die sich aus der Größe des Rahmens und der entsprechenden Pixelzahl ableiten lassen – betrachtet werden konnten. Der so erhaltene Ausschnitt wird in eine Falschfarbendarstellung umgewandelt. Über die Pixelzahl in x- und y-Richtung wird zum Zeitpunkt der Aufnahme t eine Matrix mit den jeweiligen Farbintensitätswerten erhalten. Es wird der Mittelwert entlang der y-Richtung gebildet und auf Werte zwischen 0 und 1 normiert. Das so erhaltene Konzentrationsprofil wird in einem separaten Fenster auf der Software-Oberfläche dargestellt. Mit einer BOLTZMANN-Funktion der Form:^[Hol11]

$$a_{f,t}(x) = \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp[(x - x_0)/\Delta u]} + A_2 \quad (3.5)$$

werden die erhaltenen Profilverläufe approximiert. Dabei sind A_1 und A_2 die Fit-Parameter für den asymptotischen Minimal- und Maximalwert, Δu die Breite des Übergangsbereichs und x_0 der zentrale Punkt der Funktion. Letzterer ist der x -Wert, bei dem $a_{f,t}(x)$ der halben Höhe $f(x)$ entspricht. Ausgehend von einer maximalen Durchmischung bei mittleren Volumenbrüchen von $\bar{a} = \bar{b} = 0,5$ werden über Gleichung (2.53) die Intensität der Segregation zum aktuellen Zeitpunkt der Aufnahme des Profilbildes erhalten. Der Verlauf der „Live-Intensität“ $I_{S,L}(t)$ bzw. *IntSegLive* wird ebenfalls in einem separaten Fenster gezeigt. Abschließend werden die erhaltenen Intensitätswerte auf den maximalen Trennungswert im Farbintensitätsverlauf während eines Experiments normiert und somit die normierte Intensität der Segregation $I_S(t)$ er-

halten. Ausführliche Angaben zum für die Berechnung der Segregationsintensitäten verwendeten *MatLab*-Code finden sich in [Hol11].

Durch Verbindung mit der Software *MagneX* können ebenfalls entsprechende Einstellungen für die Magnetansteuerung vorgenommen werden, sodass die Aufnahme eines Mischexperiments zeitgleich mit der Magnetfeldpulsung startet. Die Schwingungsentkopplung der Mikroskop-Kamera ermöglicht es zudem, das Experiment ohne Unterbrechung der Pulsung für einen vorher festgelegten Zeitrahmen durchzuführen. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Aufnahmen (Aufnehmrate) kann ebenfalls an der Software eingestellt werden. Zudem wird über den Vergleich der Pixelanzahl mit den verwendeten Kanalbreiten und die Annahme einer nominellen Kanalhöhe von $500\ \mu\text{m}$ das untersuchte Mischvolumen berechnet und angezeigt.

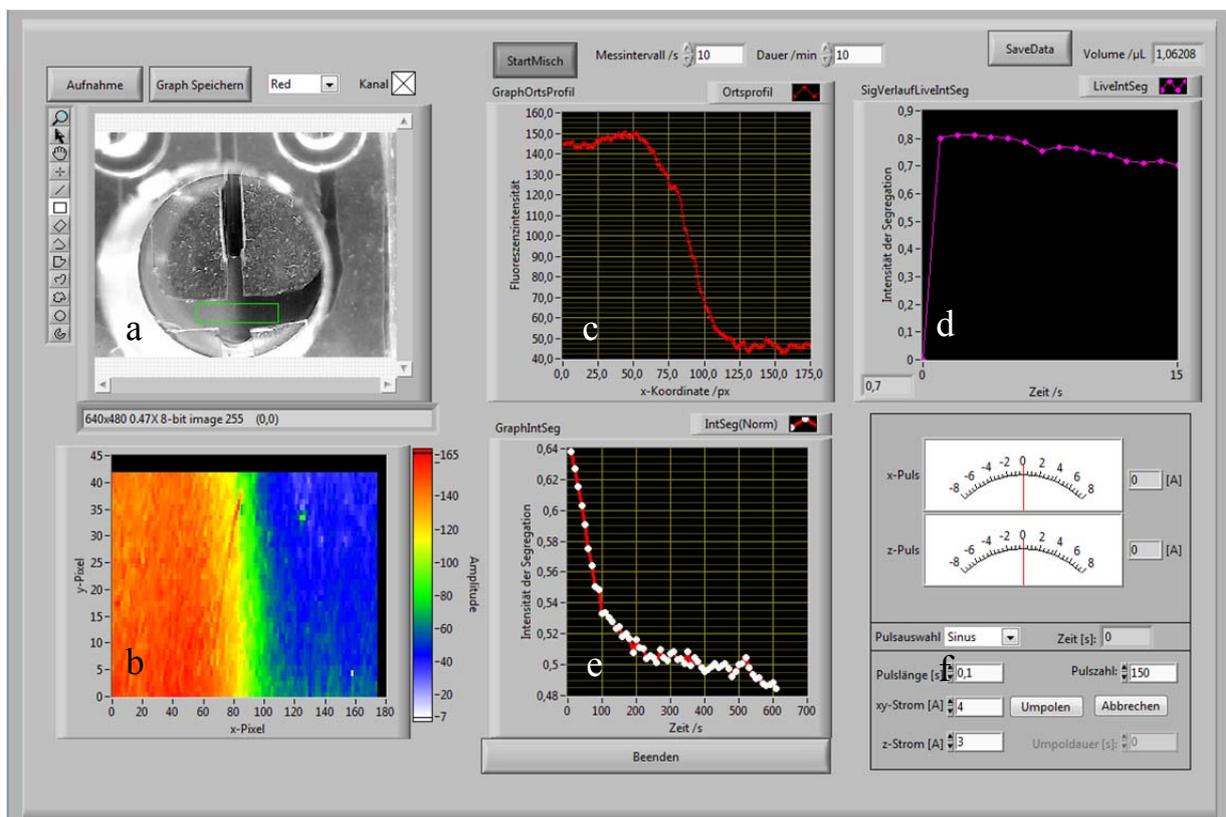


Abbildung 4.9: Screenshot der in *LabView* zur Auswertung der Mischexperimente konzipierten Software. Der ausgewählte Bildausschnitt (a) wird in eine Falschfarbendarstellung (b) umgewandelt, aus der das Farbintensitätsprofil (c) erstellt wird. Die Intensität der Segregation wird in Abhängigkeit von der Zeit während des Experiments (d) und nach dem Experiment, normiert auf den maximalen Segregationswert, angezeigt (e). Die Magnetsteuerungs-Software *MagneX* ist ebenfalls in die Software integriert (f).

In der verschraubten Zelle weicht die Kanalhöhe aufgrund der Materialelastizität der Kanalstrukturen nach mechanischer Kompaktierung von 500 μm ab. Ein genauer Wert ist allerdings nicht zugänglich.

Als *Tracer*-Farbstoffe wurden die bereits in [Hol11] verwendeten Farbstoffe Titangelb und Coomassie Brillant Blau G250 eingesetzt. Abbildung 4.10 zeigt die chemische Struktur beider Substanzen.

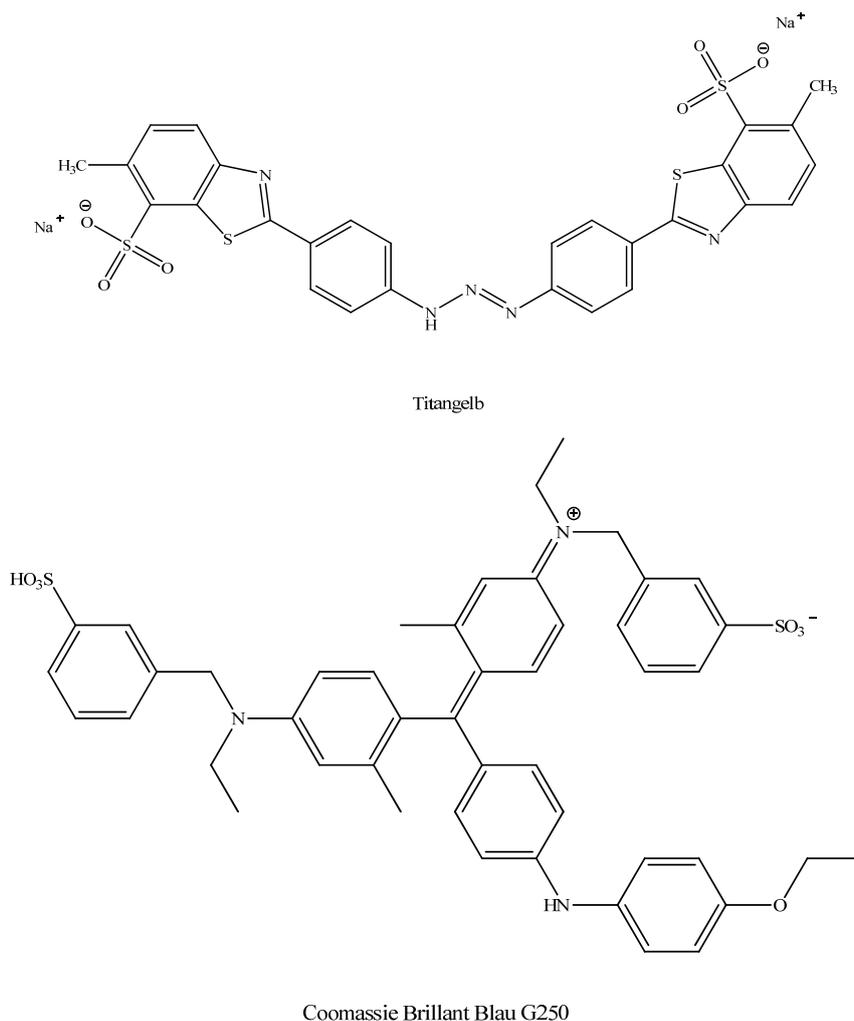


Abbildung 4.10: Mit der Software *ChemBioDraw Ultra* erstellte chemische Strukturformeln der verwendeten Farbstoffe Titangelb (oben) und Coomassie Brillant Blau G250 (unten).

Im Vorfeld wurden Versuche zum Einsatz des Fluoreszenzfarbstoffs Natrium-Fluorescein (auch Uranin) anstelle des Titangelbs durchgeführt. Durch photospektrometrische Untersuchungen konnten für die verwendete wässrige Uranin-Lösung mit einer Konzentration von

250 mg/L ein Absorptionsmaximum bei 490 nm und ein Fluoreszenzmaximum bei 514 nm festgestellt werden. Die Mischzelle wurde indirekt mit einer aus einem handelsüblichen Kugelschreiber entnommenen blauen LED – welche einen Spektralbereich von etwa 435 nm bis 510 nm abdeckt – beleuchtet. Die Detektion sollte durch den Einsatz eines grünen *FDIG* Breitbandfilters (505-575 nm) der Firma *Thorlabs*, welcher vor dem Objektiv des Mikroskops befestigt war, hinsichtlich des Kontrasts verbessert werden.

Es zeigte sich jedoch, dass die detektierte Fluoreszenz schon von kleinsten Änderungen in der Positionierung der Beleuchtung sehr stark beeinflusst wurde. Zudem nahm die Fluoreszenzintensität bereits nach zehn Minuten auf 95% ab, was eine Beeinflussung der Ergebnisse zur Folge hatte.

Um dennoch eine Verbesserung des Kontrasts zu erzielen, wurden die Konzentrationen der Farbstoffe in den Farbstoff-Partikellösungen verdoppelt. Für die Herstellung der Farbstoff-Partikellösungen S1 und S2 wurden zunächst Stammlösungen angesetzt. Dazu wurden für die erste Stammlösung 15 μL der 2 μm Partikel in 2 mL ddH₂O und für die zweite Stammlösung 30 μL Partikel in 2 mL ddH₂O gegeben. Die Farbstofflösungen wurden durch Suspension von jeweils 1 mg Farbstoffpulver in 1 mL ddH₂O hergestellt. Um die Lösungen S1 und S2 zu erhalten, wurden jeweils 180 μL Farbstofflösung und 600 μL Stammlösung zusammengegeben. Es lagen also insgesamt vier Lösungen mit gleicher Farbstoff- und einfacher bzw. doppelter Partikelkonzentration vor (siehe Tabelle 4.3).

	S1 (T)	S1 (C)	S2 (T)	S2 (C)
Konzentration SPP [mg/mL]	0,28	0,28	0,57	0,57
Konzentration T [mg/mL]	0,23	—	0,23	—
Konzentration C [mg/mL]	—	0,23	—	0,23

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der für die Farbstoff-Partikellösungen S1 und S2 verwendeten Konzentrationen. SPP bezeichnet die superparamagnetischen Partikel, T den Farbstoff Tingtangelb und C den Farbstoff Coomassie Brilliant Blau G250.

Ein Mischexperiment zur aktiven Durchmischung wurde mit einer Aufnehmrage von 10 Sekunden 10 Minuten lang, die passive Durchmischung mittels thermischer Diffusion bei gleicher Aufnehmrage 20 Minuten lang dokumentiert. Zeitgleich mit dem Aufnahmestart erfolgte die Ansteuerung der Elektromagnete, wobei die Rechteckpulsung mit 500 ms Pulslänge (1 s Doppelpulslänge) und die Sinuspulsung mit 100 ms Pulslänge für verschiedene Schritzzahlen von 50 bis 500 gewählt wurde. Die untersuchten Mischvolumina lagen dabei im Bereich von $0,8 \pm 0,2 \mu\text{L}$. Über die Software konnten die Daten am Ende des Experiments direkt aus einer Textdatei entnommen werden.

4.4 Probenreinigung

Bei beiden Versuchsdurchführungen wurden die verschiedenen Komponenten im Anschluss an jedes Experiment einer Reinigungsprozedur unterzogen, um immer gleiche Ausgangsbedingungen für jedes neue Experiment zu schaffen und Verfälschungen der Ergebnisse durch Verunreinigungen zu vermeiden.

Die magnetischen Substrate werden zunächst mit destilliertem Wasser abgspült und mechanisch mittels Präzisionswisch Tuch der Firma *Kimtech* und 2 vol%iger *Hellmanex*[®] II-Lösung gereinigt. Diese dient der Entfernung von groben Verschmutzungen wie beispielsweise Hafrückstände durch den *Parafilm* oder die Silikonmaske. Laut Herstellerangabe wird die *Hellmanex*[®] II-Lösung hauptsächlich zur Reinigung empfindlicher optischer Komponenten benutzt. Sie sollte deshalb die Probenoberfläche nicht oder nur in vernachlässigbarem Maße angreifen. Zur Entfernung der Rückstände der Lösung wird die Probe wiederholt mit dH₂O abgspült. Da die verwendeten magnetischen Partikel nach Aussage des Herstellers in halogenierten Kohlenwasserstoffen instabil sind, wird die Probe nun mit einem Präzisionswisch Tuch und Chloroform (ebenfalls möglich wäre Dichlormethan) gereinigt. Anschließend wird die Probe mit Aceton zur Entfernung der Rückstände des Chloroforms und der Farbstoffe abgspült. Um durch das Aceton verursachte Schlieren auf dem Substrat zu entfernen, folgt eine Spülung mit Isopropanol. Da dies zu einem veränderten Benetzungsverhalten an der Probenoberfläche führt, wird die Probe abschließend noch einmal mit destilliertem Wasser gspült und im Luftstrom getrocknet.

Die Reinigung der verwendeten Deckgläser kann in einer weniger aufwendigen Prozedur erfolgen. Sie werden lediglich nacheinander in dH_2O , Aceton, Isopropanol und abschließend wiederholt in dH_2O getaucht. Getrocknet wird ebenfalls im Luftstrom oder mit einem Präzisionswischtuch.

Die für den Partikeltransport verwendeten *Parafilm*-Stücke werden in der Regel nach dem Experiment entsorgt. Die Silikonmaske für die Mischzelle ist dagegen wiederverwendbar. Sie wird mit dH_2O und Isopropanol gereinigt. Aceton ist in diesem Fall ungeeignet, da dieses Silikon auflöst und die Maske dadurch zerstört.

5. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die in den Experimenten erhaltenen Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Dafür gliedert sich dieses Kapitel in zwei Teile, die jeweils die Experimente zu den Grundlagen des Partikeltransports und der Anwendung in Form des Partikelmischers beinhalten. Im ersten Teil werden die experimentellen Untersuchungen zur Fernsteuerung der SPP bei zeitlich variierenden externen Magnetfeldern hinsichtlich ihrer Amplitude, Frequenz und Modulationsform (Rechteck-, Sinus- sowie Trapezpulsung) beschrieben und die daraus resultierenden Partikelgeschwindigkeiten sowie Trajektorien während eines Transportschrittes analysiert. Zudem wird in einem weiteren experimentellen Ansatz der Partikeltransport in einem Gemisch zwei verschieden großer superparamagnetischer Partikel untersucht. Im zweiten Auswertungsteil, der sich mit der Anwendung des Partikeltransports als mikrofluidischer Mischer beschäftigt, wird die Mischeffizienz in Abhängigkeit von der externen Magnetfeldfrequenz, der Schrittzahl sowie der Konzentration der Partikel durch Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Intensität der Segregation analysiert.

5.1 Partikelexperimente

Alle Experimente zum Transport superparamagnetischer Partikel wurden auf den in Abschnitt 4.1 beschriebenen magnetisch strukturierten *Exchange Bias* Substraten mit einer Streifenbreite von 5 μm und 2 μm sowie einer *head-to-head* bzw. *tail-to-tail* Ausrichtung der Magnetisierung in benachbarten Domänen durchgeführt. Mit der High-Speed-Kamera (siehe Abschnitt 4.2) wurden für jede Pulsform Videos der Größe 640 px \times 480 px für einen Zeitraum von 8 s mit einer Bildwiederholungsrate von 1000 pro Sekunde aufgenommen. Abbildung 5.1 zeigt eine Momentaufnahme des Partikeltransports. Dabei sind die reihenhafte Anordnung der Partikel entlang der magnetischen Streufelder des Substrats nach dem ersten Transportschritt (Abstand der Partikelreihen beträgt bereits doppelte Streifenbreite) sowie wenige vereinzelte Partikelagglomerate (Cluster) zu erkennen. Während des Transports blieb die reihenhafte Anordnung der Partikel erhalten, d.h. die Partikel führten lediglich eine Bewegung in x-Richtung aus. Minimale Abweichungen in y-Richtung sind dabei auf Abweichungen in der Positionierung des Substrats auf dem Probenhalter relativ zum xy-Elektromagneten sowie auf die Ab-

stoßung der Partikel untereinander entlang einer Partikelreihe aufgrund der parallelen Ausrichtung der magnetischen Momente zurückzuführen.

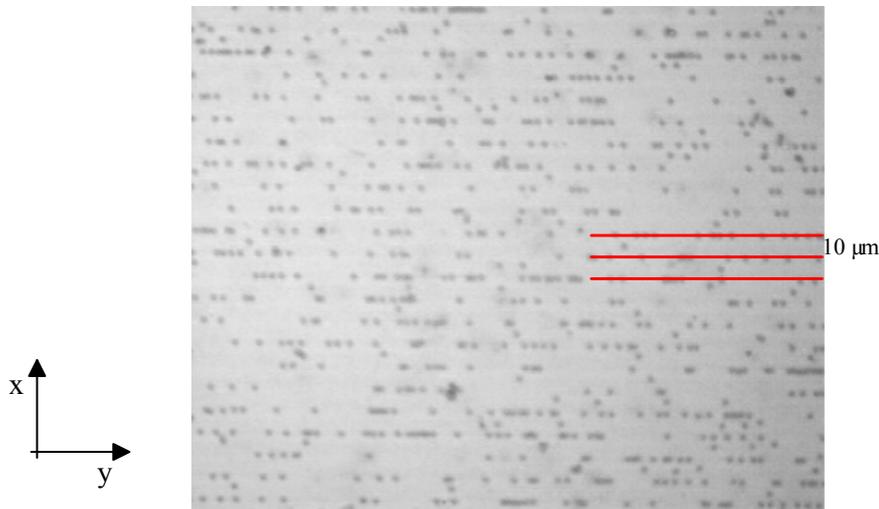


Abbildung 5.1: Momentaufnahme des reihenhaften Partikeltransports in x-Richtung über ein streifenstrukturiertes EB Substrat (10 nm IrMn, 7,5 nm CoFe) mit HH und TT Ausrichtung benachbarter Domänen sowie 5 μm Domänenbreite. Die Partikelreihen (rote Markierungen) weisen nach dem ersten Transportschritt einen Abstand von 10 μm auf.

Zur Auswertung der Partikeltrajektorien aus den erhaltenen Videoaufnahmen wurde die Software *Video Spot Tracker* Version 6.02 der Firma *CISMM* verwendet. Über den Kontroll-Kernel (Abb. 5.2) konnten dabei die Partikelform und der Partikelradius eingestellt werden. Zudem wurden die Partikel als dunkle Spots auf hellem Untergrund angegeben und die Einstellung „follow jumps“ ausgewählt, um während des Partikeltransports eine möglichst präzise Analyse der Partikeltrajektorien (Tracking) zu gewährleisten.

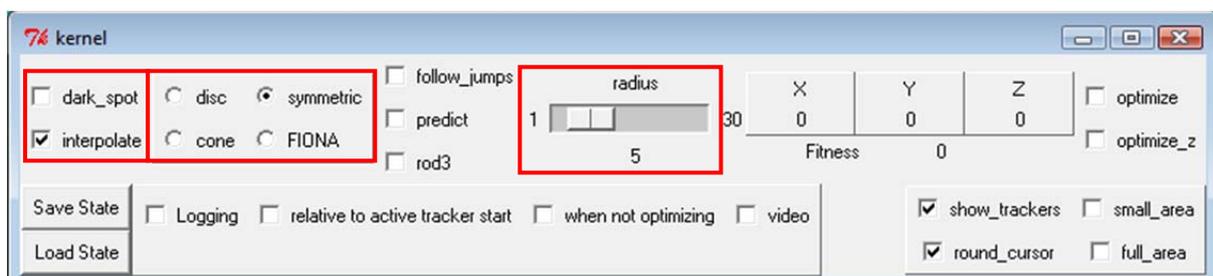


Abbildung 5.2: Kontroll-Kernel der *Video Spot Tracker* Software. Es können Einstellungen für das Erscheinungsbild (dark spot), die Form (disc, symmetric etc.) und die Größe (radius) der Partikel vorgenommen werden (rote Markierungen).

Bei der Videoauswertung wurde darauf geachtet, dass möglichst Partikel mit freier Bewegungsbahn und großem Abstand zu benachbarten Partikeln ausgewählt wurden. Dadurch

wurde ein Überspringen der Software auf ein anderes Partikel während des Trackings weitgehend unterbunden. Pro Video wurden etwa fünf bis acht Partikel analysiert. Bei größeren Pulslängen t_p wurden somit für die Dauer eines Videos etwa 50 bis 60 Einzelschritte ausgewertet. Bei niedrigeren Pulslängen nahm die Zahl der analysierten Partikel auf zwei bis drei pro Video ab, da innerhalb des ausgewählten Videoausschnittes nur noch bei wenigen Partikeln ein gerichteter Transport beobachtet werden konnten. Innerhalb des betrachteten Zeitrahmens erfolgen bei geringen Pulslängen jedoch mehr Bewegungsschritte. Somit konnten auch bei den kleinsten gewählten Pulslängen 15 bis 20 Schritte pro Video ausgewertet werden.

Zu jedem markierten Partikel wurde durch das Tracking-Programm bei Aktivieren der Funktion „logging“ die Position in x-, y- und z-Richtung aufgezeichnet. Zur Umrechnung der in Pixel angegebenen Partikeltrajektorien wurde ein geeigneter Mikroskopmaßstab verwendet. Im Programm *Matlab* wurden somit s - t -Diagramme für jeden getrackten Partikels erstellt und mit Hilfe des Datencursors die Zeit und Wegdifferenz während eines Transportschritts ermittelt (siehe Abb. 5.3).

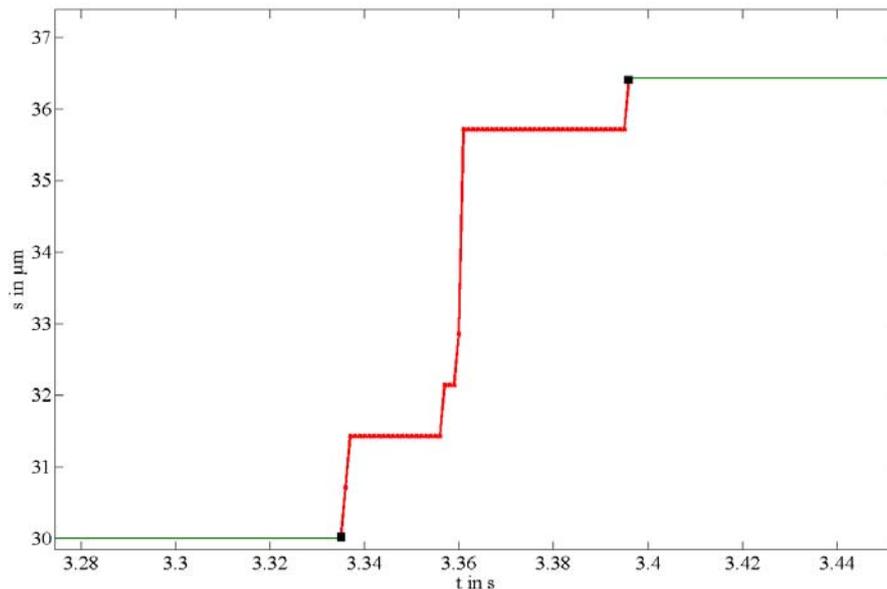


Abbildung 5.3: In *Matlab* erhaltenes Bewegungsprofil eines Transportschritts bei einer Pulslänge von 500 ms (Rechteckpulsung). Der rot markierte Bereich kennzeichnet den für die Ermittlung der Weg- und Zeitdifferenz verwendeten Abschnitt.

Die daraus berechneten Geschwindigkeiten für die verschiedenen Pulsformen werden im Folgenden dargelegt. Aufgrund der durch die Einstellungen der Kamera sowie Vergrößerung des Mikroskops experimentell gegebenen Orts- und Zeitaufösung wurde für die Fehlerbetrach-

tung der Trajektorien eine zeitliche Ungenauigkeit von 1 ms und eine Ortsunschärfe von 1 μm angenommen.

5.1.1 Rechteckpulsung

Der Transport bei rechteckiger Pulsform wurde für einen Pulslängenbereich von $500 \text{ ms} \geq t_p \geq 60 \text{ ms}$ analysiert. Die niedrigste Pulslänge oder auch Grenzpulslänge $t_{p,G}$ ist dabei ein experimentell ermittelter Wert für das Detektionslimit einer noch feststellbaren schrittweisen Partikelbewegung. Unterschreitet die Pulslänge diesen Wert, so sind bei etwa 99% der Partikel Oszillationen um ihre Position abwechselnd in x- und -x-Richtung zu verzeichnen. Bei vereinzelt Partikeln wurde abwechselnd Oszillation und Transport beobachtet. Pulslängen kleiner als 10 ms führten zum Stillstand der Partikel. Abbildung 5.4 zeigt exemplarisch die erhaltenen Bewegungsprofile für eine Pulslänge von 500 ms (5.4a) und 60 ms (5.4b).

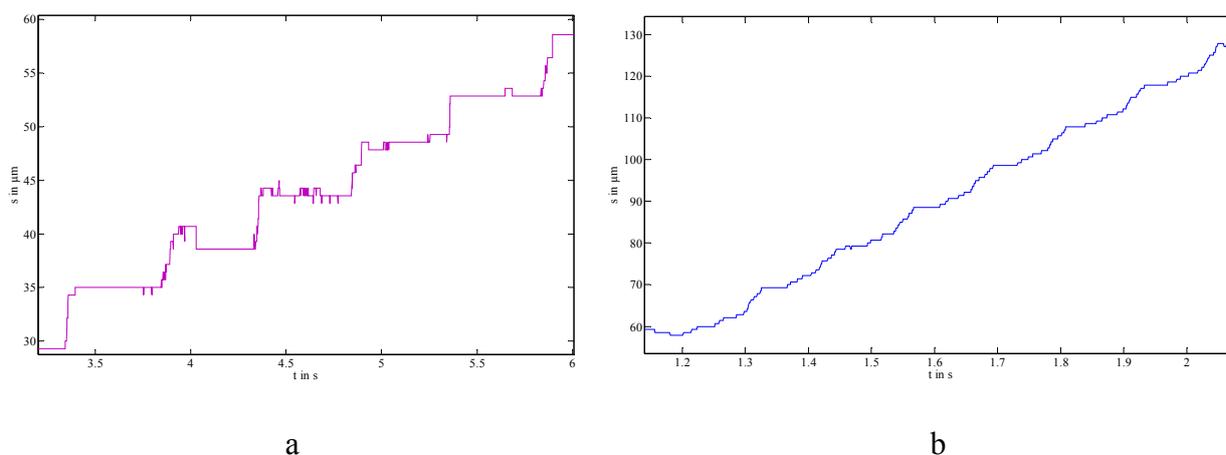


Abbildung 5.4: Bewegungsprofile der SPP bei Rechteckpulsung für a) 500 ms und b) 60 ms Pulslänge.

Um die Sprünge besser identifizieren zu können, wurde in 5.4b eine geringere Skalierung der Zeitachse gewählt. Es wird deutlich, dass das einer Stufenfunktion gleichende Profil bei einer Pulslänge von 500 ms mit kleiner werdender Pulslänge immer mehr in eine fließende Bewegung übergeht. Eine Approximation mit einer Stufenfunktion war aufgrund der unterschiedlichen Schrittweiten bei der gegebenen Ortsauflösung nicht möglich. Die zurückgelegte Wegstrecke der Partikel pro Schritt variierte dabei zwischen 3,5 μm und 6 μm . Die Abweichung der gemessenen Schrittweite von der durch die magnetische Strukturierung zu erwartenden Schrittweite ist auf den zweiten Schritt Prozessierungsprozesses zurückzuführen. Bei

der photolithographischen Strukturierung der Probe können minimale Abweichungen von den vorgesehenen Belichtungs- oder Entwicklungszeiten zu einer Variationen der Lackstreifenbreite und -höhe führen, sodass dadurch bedingt bei der anschließenden Ionenbestrahlung entsprechend größere oder kleinere magnetische Streifenstrukturen entstehen. Die Vermessung eines Schritts musste aufgrund dieser Abweichungen manuell erfolgen, wobei der Anfang eines Schritts stets mit dem Ende des bewegungslosen Plateaus vor Bewegung in positive x-Richtung und das Ende eines Schritts mit dem Anfang des nächsten Plateaus gleichgesetzt wurden (siehe Abb. 5.3). Die Geschwindigkeit v_i für einen Transportschritt wurde aus dem Differenzenquotienten der erhalten Weg- und Zeitdifferenzen Δs_i respektive Δt_i wie folgt berechnet:

$$v_i = \frac{\Delta s_i}{\Delta t_i}. \quad (5.1)$$

Aus den erhaltenen Geschwindigkeiten wurde für die jeweilige Pulslänge der Mittelwert \bar{v}_R gebildet. Der Maximalfehler wurde mit den Maximalabweichungen für Weg $\Delta_{max,s}$ und Zeit $\Delta_{max,t}$ über folgende Gleichung bestimmt:

$$\Delta v_i = \frac{\partial v_i}{\partial (\Delta s_i)} \Delta_{max,s} + \frac{\partial v_i}{\partial (\Delta t_i)} \Delta_{max,t} = \frac{\Delta_{max,s}}{\Delta t_i} - \frac{\Delta s_i}{(\Delta t_i)^2} \Delta_{max,t}. \quad (5.2)$$

Die maximalen Abweichungen der Schritte wurden ebenfalls für jede Pulslänge gemittelt. In Tabelle 5.1 sind die gemittelten Geschwindigkeiten \bar{v}_R und deren Maximalfehler $\Delta \bar{v}_R$ für jede untersuchte Pulslänge aufgeführt.

In Abbildung 5.5 ist die Geschwindigkeitsverteilung in Abhängigkeit von der Pulslänge (Werte aus Tab. 5.1) graphisch dargestellt. Es ist ersichtlich, dass bei einer Pulslänge von 500 ms die höchste Geschwindigkeit $v_{max,R}$ erreicht wird. Diese ist mit

$$v_{max,R} = (545 \pm 52) \mu\text{m/s}$$

im Vergleich zu den anderen Geschwindigkeiten um das Fünffache erhöht.

Pulslänge t_p [ms]	Geschwindigkeit \bar{v}_R [$\mu\text{m/s}$]	Maximalfehler $\Delta\bar{v}_R$ [$\mu\text{m/s}$]
500	545	52
400	111	30
300	73	18
200	110	31
100	106	29
90	85	23
80	79	13
70	111	24
60	126	16

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der bei Rechteckpulsung erhaltenen Schrittgeschwindigkeiten \bar{v}_R sowie deren Maximalfehler $\Delta\bar{v}_R$ für verschiedene Pulslängen.

Insbesondere bei dieser Pulslänge zeigten sich Sprünge in Zeitbereichen von nur 10 ms. Dieses stellt somit das geringste Zeitintervall, das für einen Transportschritt beobachtet wurde, dar.

Es fällt zudem auf, dass mit steigender Pulsfrequenz keine signifikante Vergrößerung der Geschwindigkeit zu verzeichnen ist. Vielmehr streuen die Werte um einen Mittelwert $v_{m,R}$, der mit der zugehörigen Standardabweichung zu

$$v_{m,R} = (100 \pm 19) \mu\text{m/s}$$

bestimmt wurde. Bei 500 ms Pulslänge ist bereits das bei geringeren Pulslängen und insbesondere bei 60 ms für jeden Schritt deutlich sichtbare Verhalten ausgeprägt, dass ein Schritt nicht innerhalb der höchsten auflösbaren Zeitspanne stattfindet, sondern sich in mehrere kleine Teilschritte aufgliedert (vgl. Abb. 5.4b). Über die genaue Bewegung der Partikel zwischen den Teilschritten kann aufgrund der begrenzten zeitlichen Auflösung jedoch keine quantitative Aussage getroffen werden.

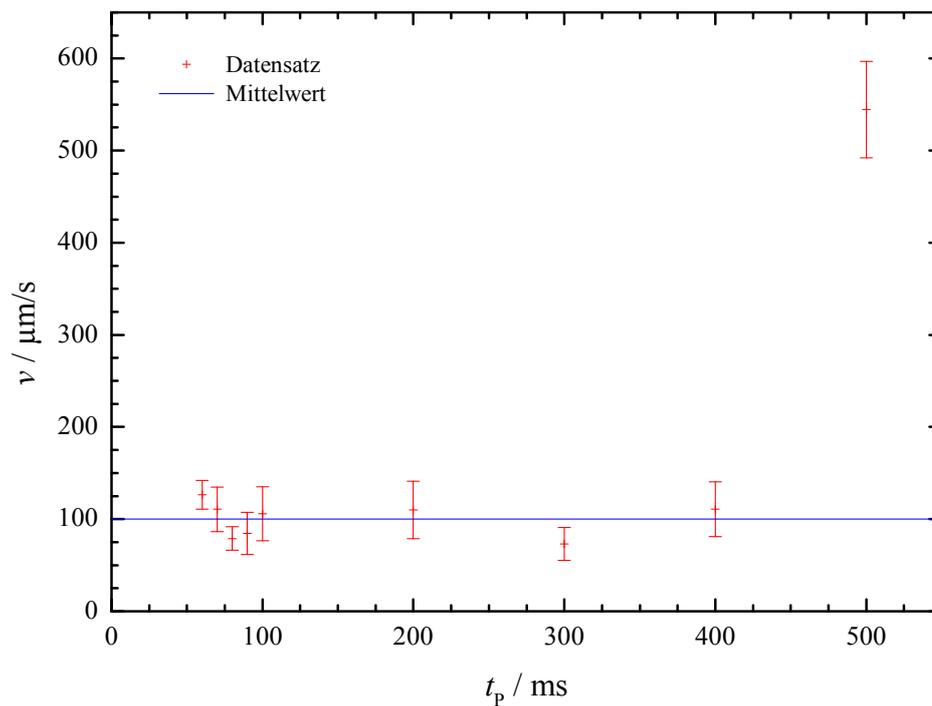


Abbildung 5.5: Graphische Darstellung der bei Rechteckpulsung erhaltenen Schrittgeschwindigkeiten für verschiedene Pulslängen. Die beigefügte Gerade kennzeichnet den Mittelwert der Geschwindigkeit für Pulslängen $t_p \leq 400$ ms.

Der Fehlerbereich der ermittelten Geschwindigkeiten von 15% bis 20% ist vor allem auf die für den Weg s angenommenen Maximalfehler von $1 \mu\text{m}$ zurückzuführen. Bei $t_p = 500$ ms wurde die Einführung dieses Fehlerbereichs aufgrund der kurzen Schrittzeit als notwendig angesehen und für weitere Berechnungen beibehalten. Die entsprechenden Standardabweichungen vom jeweiligen Geschwindigkeitsmittel der Pulslänge weisen mit etwa 40% noch größere Werte auf. Dies zeigt, dass sich die Partikel während der Sprünge hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit stark unterscheiden und bestätigt, dass eine manuelle Auswertung der erhaltenen Daten zwingend erforderlich ist.

5.1.2 Sinuspulsung

Für die Sinuspulsung wurde die niedrigste Pulslänge, bei der das Bewegungsprofil noch einen schrittweisen Transport der Partikel erkennen ließ, zu $t_{P,G} = 50$ ms ermittelt. In Abbildung **5.6a** und **5.6b** sind die Partikeltrajektorien für $t_P = 500$ ms respektive $t_P = 50$ ms dargestellt.

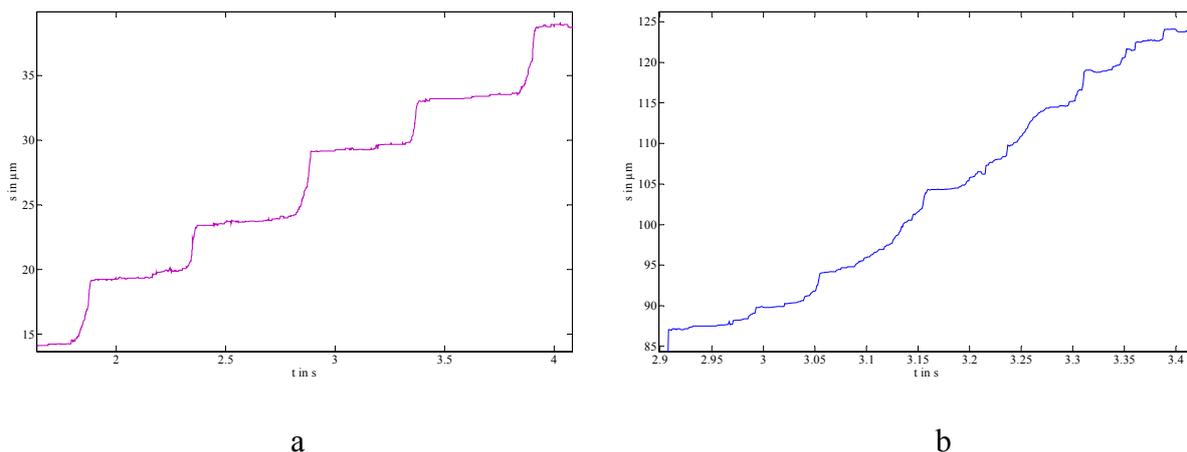


Abbildung 5.6: Bewegungsprofile der SPP bei Sinuspulsung für **a)** 500 ms und **b)** 50 ms Pulslänge.

Auch bei dieser Pulsform wurden bei Pulslängen $t_P < t_{P,G}$ Bewegungszitterungen mit anschließendem Bewegungsstillstand beobachtet. Es fällt auf, dass die Sprünge bei Sinuspulsung im Gegensatz zur Rechteckpulsung bei gegebener Zeitaufösung eine Beschleunigungsphase aufgrund des nichtlinearen Verlaufs innerhalb des s - t -Diagramms aufweisen. Zudem wird besonders in Abbildung **5.6b** deutlich, dass die erkennbare Schrittzeit t_S größer ist als die Pulslänge t_P , da die durch die magnetische Streifenbreite vorgegebene Schrittweite innerhalb des Zeitintervalls von t_P nicht erreicht wird. Die Partikel sind aufgrund ihrer Trägheit demnach nicht in der Lage, den Änderungen des Magnetfeldes bei Umpolfrequenzen von $f \geq 20$ Hz (Pulslängen $t_P \leq 50$ ms) zu folgen und gehen direkt von einem Transportschritt in den nächsten über. Dies erklärt die scheinbar kontinuierliche Bewegung bei Pulslängen $t_P < 50$ ms, die vor der Oszillation ab $t_{P,G} = 10$ ms zu beobachten ist.

Die Schrittgeschwindigkeiten wurden ebenfalls durch manuelle Auswertung ermittelt. Der Startpunkt eines Schrittes wurde am Anfang der Beschleunigungsphase nach einem Plateau und der Endpunkt am Anfang eines neuen Plateaus festgesetzt. Die mittleren Geschwindigkeitswerte \bar{v}_S sowie deren Maximalfehler $\Delta\bar{v}_S$ wurden für die einzelnen Schritte analog zur den bei Rechteckpulsung erhaltenen Werten nach Gleichung (5.1) respektive (5.2) berechnet und sind in Tabelle **5.2** aufgeführt sowie in Abbildung **5.7** graphisch dargestellt.

Pulslänge t_p [s]	Geschwindigkeit \bar{v}_S [$\mu\text{m/s}$]	Maximalfehler $\Delta\bar{v}_S$ [$\mu\text{m/s}$]
500	47	12
400	64	17
300	68	18
200	96	27
100	104	30
90	110	31
80	113	31
70	142	39
60	115	30
50	124	37

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der bei Sinuspulsung erhaltenen Schrittgeschwindigkeiten \bar{v}_S sowie deren Maximalfehler $\Delta\bar{v}_S$ für verschiedene Pulslängen.

Innerhalb der Fehlergrenzen ist bei der Sinuspulsung die Tendenz zu erkennen, dass mit steigender Pulsfrequenz die Geschwindigkeit der Partikel während eines Schritts ebenfalls bis zu einem Maximalwert von

$$v_{\max} = (124 \pm 37) \mu\text{m/s}$$

steigt. Bei linearer Regression der Geschwindigkeitsverteilung (siehe Abb. 5.7) unter Fehlerberücksichtigung mit der Fitfunktion $f(t) = mt + n$ wurde für den Fitparameter n , der bei gegebener Auftragung der maximal erreichbaren Geschwindigkeit $v_{\max,S}$ bei unendlich kleiner Pulslänge entspricht, der Wert

$$n = v_{\max,S} = (127 \pm 5) \mu\text{m/s}$$

erhalten. Der reduzierte Chi-Quadrat-Wert des Fits betrug dabei 0,11. Dieser Wert entspricht damit innerhalb der Fehlergrenzen dem experimentell bestimmten Wert für die Maximalgeschwindigkeit bei Sinuspulsung und deutet an, dass für Pulslängen $t_p < t_{p,G}$ keine signifikante Steigerung der Schrittgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der erhaltenen Daten zu erwarten ist.

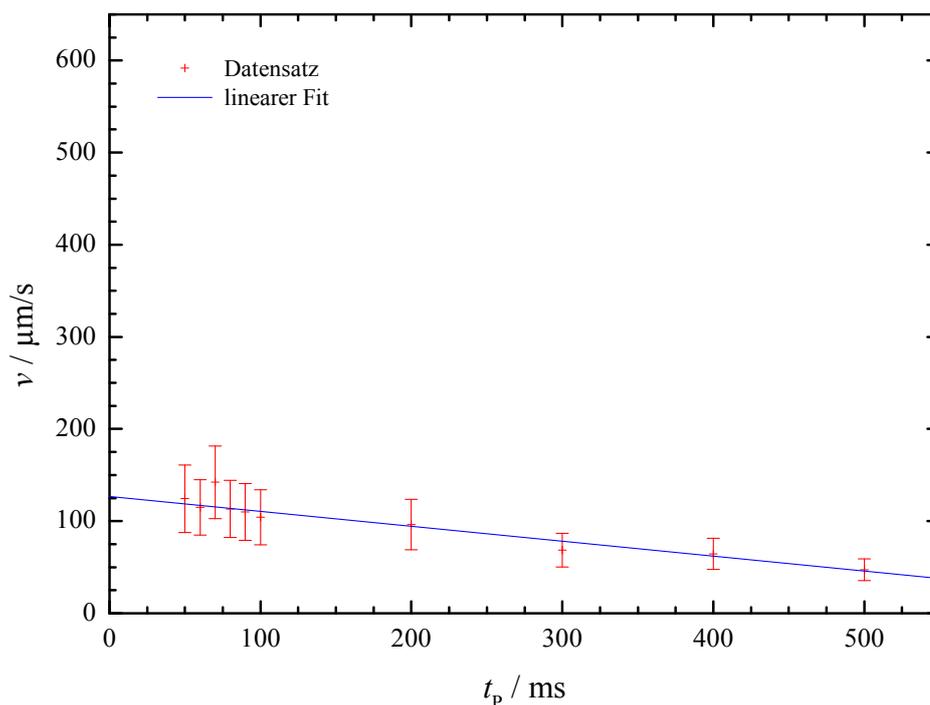


Abbildung 5.7: Graphische Darstellung der bei Sinuspulsung erhaltenen Schrittgeschwindigkeiten für verschiedene Pulslängen. Beigefügt ist die Fitgerade zur Ermittlung der maximalen Geschwindigkeit.

Die mittlere Geschwindigkeit $v_{m,S}$ wurde zum Vergleich mit Rechteck- und Trapezpulsung ebenfalls berechnet. Aus den in Tabelle 5.2 zusammengefassten Daten wird für die mittlere Geschwindigkeit sowie deren Standardabweichung ein Wert von

$$v_{m,S} = (98 \pm 27) \mu\text{m/s}$$

erhalten, welcher nur geringfügig vom Mittelwert, der für die Rechteckpulsung erhalten wurde, abweicht. Die in Abbildung 5.6 zu erkennenden nichtlinearen Partikeltrajektorien wurden für 10 Sprünge unterschiedlicher Partikel pro Pulslänge mit Hilfe einer nichtlinearen Regression zweiter Ordnung der Form $f(t) = At^2 + Bt + C$ approximiert (siehe Abb. 5.8). In Analogie zur Bewegungsgleichung aus der klassischen Mechanik bei konstanter Beschleunigung mit $s(t) = a/2 \cdot t^2 + v_0 \cdot t + s_0$ (mit der Beschleunigung a , der Anfangsgeschwindigkeit v_0 und dem zum Zeitpunkt t_0 zurückgelegten Weg s_0), entspricht der Fitparameter A der halben Beschleunigung. Es wurden reduzierte Chi-Quadrat-Werte zwischen 0,06 und 0,01 erhalten. Damit erweist sich die nichtlineare Regression zweiter Ordnung als angemessene Näherung für die erhaltenen Bewegungsprofile, wie auch in Abbildung 5.8 deutlich zu erkennen.

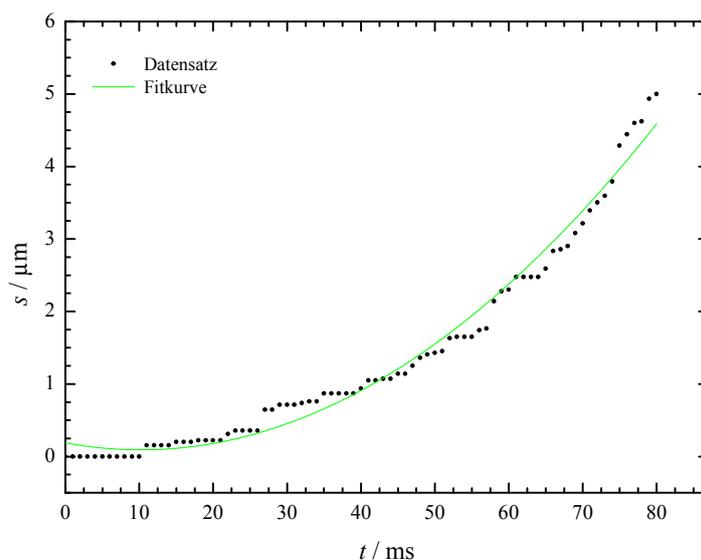


Abbildung 5.8: Exemplarische Darstellung der bei Sinuspulsung auftretenden Beschleunigungsphase (hier für eine Pulslänge von 500 ms) mit nichtlinearer Fitfunktion (grün).

Für die Beschleunigungen wurden die in Tabelle 5.3 zusammengefassten Mittelwerte für jede Pulslänge mit den entsprechenden Standardabweichungen erhalten.

Pulslänge t_P [s]	Beschleunigung a [mm/s ²]	Standardabweichung Δa [mm/s ²]
500	1,7	0,3
400	2,8	1,2
300	2,7	0,6
200	3,9	0,8
100	3,7	0,7
90	9,2	2,0
80	12,4	3,0
70	12,7	3,4
60	13,1	3,8
50	9,4	4,0

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der bei Sinuspulsung erhaltenen Beschleunigungen a sowie deren Standardfehler Δa für verschiedene Pulslängen.

Wie auch bei den zuvor ermittelten Geschwindigkeitsverteilungen ist für die Beschleunigung ein tendenzieller Anstieg mit kleiner werdender Pulslänge zu verzeichnen (siehe Abb. 5.9). Bei Vergleich mit den erhaltenen Fitgüten für einen Schritt im Bereich von 0,01 bis 0,06 (reduziertes χ^2) sind die Standardabweichungen mit bis zu 43% für eine Pulslänge ein deutliches Indiz dafür, dass auch bei dieser Pulsform die Bewegung der einzelnen Partikel bei gleicher Pulslänge stark divergiert.

Beachtlich ist zudem die Größenordnung der ermittelten Beschleunigung im Bereich von mm/s^2 . Die Partikel erreichen demnach ihre maximale Geschwindigkeit am Ende der Beschleunigungsphase innerhalb weniger Millisekunden: bei 60 ms Pulslänge mit der größten Beschleunigung wird die maximale Geschwindigkeit innerhalb von 9 ms erreicht, bei 500 ms Pulslänge innerhalb von 27 ms.

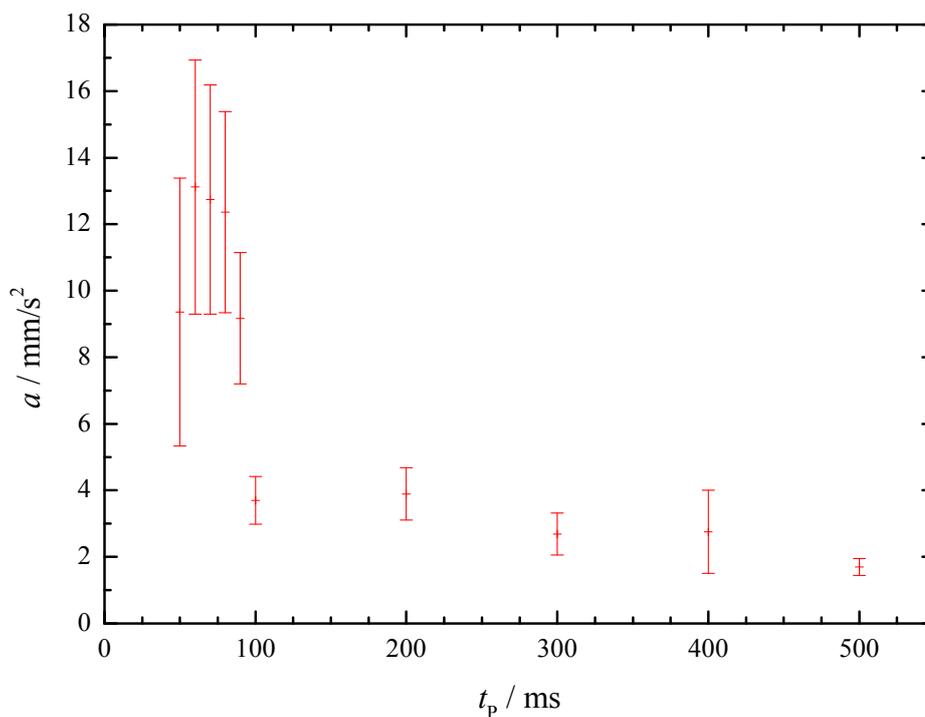


Abbildung 5.9: Graphische Darstellung der bei Sinuspulsung erhaltenen Beschleunigungen a für verschiedene Pulslängen.

In beiden Fällen liegen die Werte unterhalb der für den Aufbau des bei gegebener Stromstärke maximal erreichbare Magnetfeldwertes (vgl. Abb. 4.6) in x-Richtung erforderlichen Zeiten von 250 ms und 30 ms bei 500 ms respektive 60 ms Pulslänge. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Beschleunigung der Partikel nicht vom Verlauf der externen Magnetfelder, sondern vielmehr von einem intrinsischen Effekt des magnetisch strukturierten Substrats, wie derzeit durch das DOWMAT Prinzip theoretisch beschrieben (siehe Ab-

schnitt 2.3.3), bzw. von der zeitlichen Änderung der magnetischen Oberflächenpotentiale des strukturierten Substrats abhängt.

5.1.3 Trapezpulsung

Der Partikeltransport bei Trapezpulsung wurde bis zu einer Pulslänge von $t_P = t_{P,G} = 40$ ms analysiert. Abbildung 5.10 zeigt die durch das Tracking der Partikeltrajektorien erhaltenen Bewegungsprofile exemplarisch für die Pulsängen $t_P = 500$ ms (**a**) und $t_P = 40$ ms (**b**).

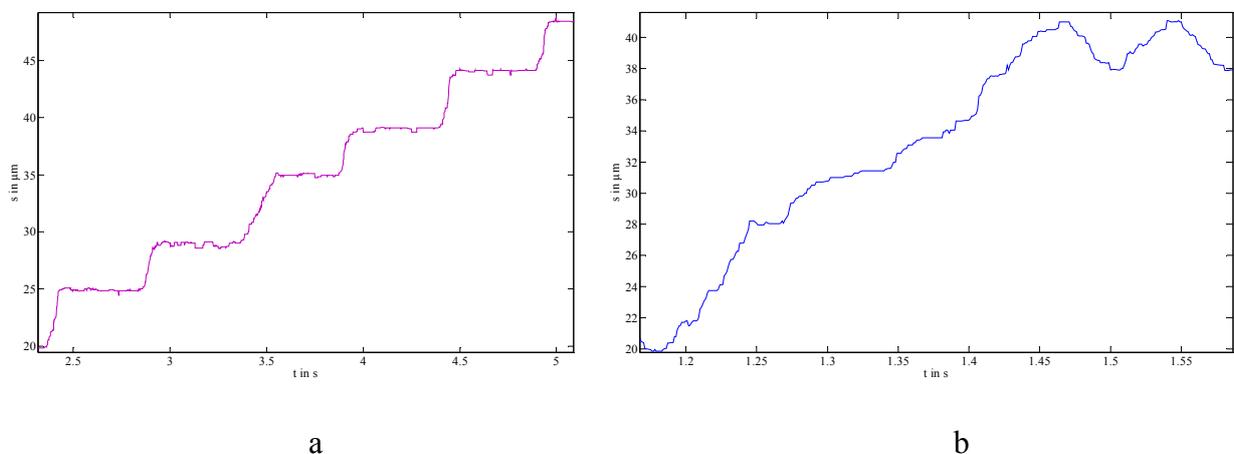


Abbildung 5.10: Bewegungsprofil der SPP bei Trapezpulsung für **a**) 500 ms und **b**) 40 ms Pulslänge.

Bei $t_P = 40$ ms ist neben der Transportbewegung bereits ein oszillatorisches Verhalten hinsichtlich der Bewegungsrichtung zu erkennen (Abb. 5.10b, ab etwa 1,42 s). Es fällt zudem auf, dass die einzelnen Schritte unterschiedliche Profile, teilweise mit Beschleunigungsphasen (als nichtlinear identifizierte Streckenabschnitte), geringeren Steigungen oder Abflachungen am Schrittcende, die auf eine Abbremsung hindeuten, aufweisen. Im Vergleich zur Rechteck- und Sinuspulsung existiert kein sich wiederholendes Bewegungsprofil für die Schritte. Es finden sich Merkmale sowohl von Sinus- als auch von Rechteckpulsung wieder, wie Beschleunigungsphasen oder steile Anstiege von nur wenigen Millisekunden. Zusätzlich sind Schritte mit einer vergleichsweise langen Anstiegszeit, die mit dem zeitlichen Anstieg des Magnetfeldes bei einer Trapezpulsung vergleichbar sind, auszumachen. Auch für diese Pulsform wurden die mittleren Geschwindigkeiten \bar{v}_T sowie deren Maximalfehler $\Delta\bar{v}_T$ über die Gleichungen (5.1) und (5.2) und anschließende Mittelung berechnet (Tabelle 5.4 sowie Abbildung 5.11).

Pulslänge t_p [s]	Geschwindigkeit \bar{v}_T [$\mu\text{m/s}$]	Maximalfehler $\Delta\bar{v}_T$ [$\mu\text{m/s}$]
500	66	17
400	71	18
300	80	21
200	90	25
100	103	29
90	102	28
80	114	32
70	115	32
60	138	38
50	183	53
40	94	12

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der bei Trapezpulsung erhaltenen Schrittgeschwindigkeiten \bar{v}_T sowie deren Maximalfehler $\Delta\bar{v}_T$ für verschiedene Pulslängen.

Wie auch bei der Sinuspulsung steigt die Geschwindigkeit mit kleiner werdender Pulslänge t_p an. Der bei $t_p = 500$ ms ermittelte Maximalwert $v_{\max,T}$ liegt bei

$$v_{\max,T} = (183 \pm 53) \mu\text{m/s}$$

und ist damit um 48% größer als die bei Sinuspulsung ermittelte Maximalgeschwindigkeit von $v_{\max,S} = 124 \mu\text{m/s}$.

Der mittels linearer Regression unter Verwendung der Fitfunktion $f(t) = mt + n$ unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen ermittelte Maximalwert mit

$$n = v_{\max,T} = (109 \pm 7) \mu\text{m/s}$$

ist allerdings um 14% niedriger als der bei Sinuspulsung über die lineare Regression ermittelte Wert von $v_{\max,S} = 127 \mu\text{m/s}$. Die Fitgüte ist mit einem nahezu verfünffachten Chi-Quadrat-Wert von 0,47 im Vergleich zur Sinuspulsung allerdings deutlich herabgesetzt.

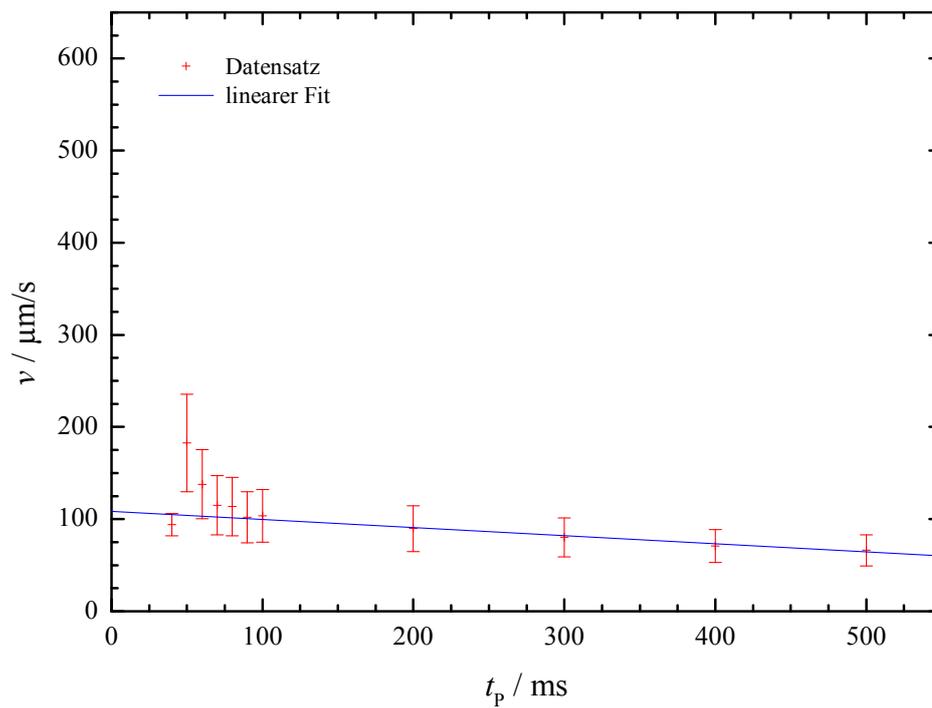


Abbildung 5.11: Graphische Darstellung der bei Trapezpulsung erhaltenen Schrittgeschwindigkeiten für verschiedene Pulslängen. Beigefügt ist die Fitgerade zur Ermittlung der maximalen Geschwindigkeit.

Der Mittelwert $v_{m,T}$ sowie dessen Standardabweichung wurden zu

$$v_{m,T} = (105 \pm 33) \mu\text{m/s}$$

berechnet und liegt innerhalb der Fehlergrenzen im gleichen Bereich wie die mittleren Geschwindigkeiten für Rechteck- und Sinuspulsung.

Die für bei Rechteck-, Sinus- und Trapezpulsung erhaltenen Werte für die mittleren Geschwindigkeiten v_m sowie die experimentell ermittelten und über einen linearen Fit der Geschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Pulslänge erhaltenen maximalen Geschwindigkeiten v_{max} mit dem jeweiligen reduzierten Chi-Quadrat-Wert als Maß für die Güte des Fits sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Pulsform	v_m [$\mu\text{m/s}$]	v_{max} experimentell ermittelt [$\mu\text{m/s}$]	v_{max} lineare Regression [$\mu\text{m/s}$]	Fitgüte (reduziertes Chi-Quadrat)
Rechteck	100 ± 19	545 ± 52	–	–
Sinus	98 ± 27	124 ± 37	127 ± 5	0,11
Trapez	105 ± 33	183 ± 53	109 ± 7	0,47

Tabelle 5.5: Zusammenfassung der bei Rechteck-, Sinus- und Trapezpulsung erhaltenen Werte für die mittleren und maximalen Schrittgeschwindigkeiten der Partikel sowie der durch lineare Regression erhaltenen Maximalgeschwindigkeiten mit dem jeweiligen reduzierten Chi-Quadrat-Wert.

Die mittleren Geschwindigkeiten vergleichbare Werte aufweisen, die maximalen Geschwindigkeiten jedoch stark divergieren. Die lineare Regression bei Sinuspulsung mit einer Fitgüte von 0,11 und einem Maximalwert, der innerhalb der Fehlergrenzen mit dem experimentell ermittelten Wert übereinstimmt, stellt eine geeignete Näherung der Pulslängenabhängigkeit der Schrittgeschwindigkeiten dar. Bei Trapezpulsung weichen die experimentell und über lineare Regression ermittelten Maximalwerte dagegen um fast 60% voneinander ab. Mit einem reduzierten Chi-Quadrat-Wert von 0,47 wird deutlich, dass bei Trapezpulsung keine lineare Abhängigkeit der Schrittgeschwindigkeit von der Pulslänge zu verzeichnen ist.

5.1.4 Partikelgemisch

Die im Folgenden dargelegte Studie dient der Untersuchung des Verhaltens von superparamagnetischen Partikeln mit $1\ \mu\text{m}$ Durchmesser im direkten Vergleich zu Partikeln mit einem Durchmesser von $2\ \mu\text{m}$ auf magnetisch strukturierten Substraten mit einer Streifenbreite von $5\ \mu\text{m}$ bzw. $2\ \mu\text{m}$ hinsichtlich unterschiedlicher Geschwindigkeiten und einer möglichen Größentrennung durch den reihenweisen Transport. Abbildung 5.12 zeigt eine Momentaufnahme aus dem mit der High-Speed-Kamera aufgenommenen Video.

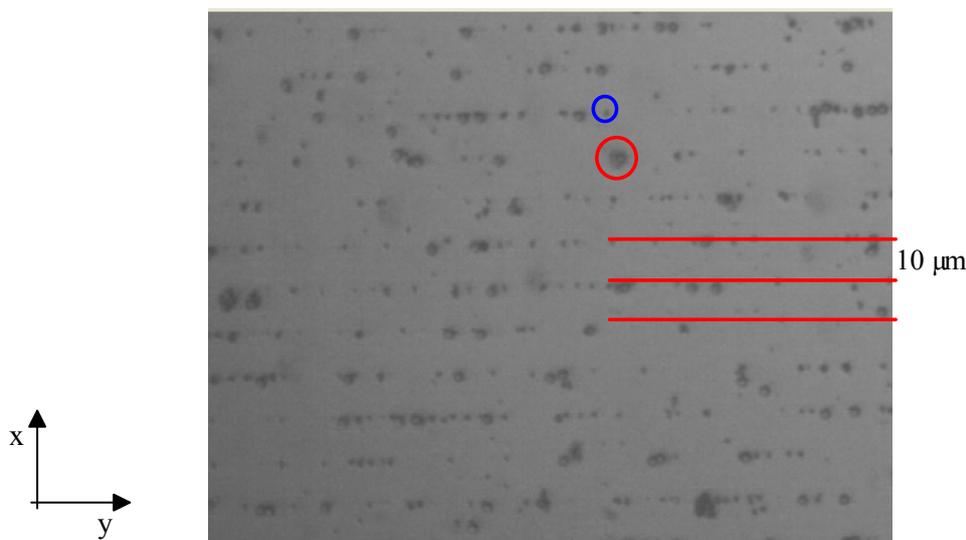


Abbildung 5.12: Momentaufnahme des reihenhaften Partikeltransports von $1\ \mu\text{m}$ (blau) und $2\ \mu\text{m}$ (rot) großen Partikeln in x-Richtung über ein streifenstrukturiertes EB Substrat mit $5\ \mu\text{m}$ Domänenbreite. Die Partikelreihen (rote Markierungen) weisen nach dem ersten Transportschritt einen Abstand von $10\ \mu\text{m}$ auf.

Die Dauer der Experimente betrug jeweils 15 Minuten, wobei die Partikel mit Reihenbewegung in positive x-Richtung bei Rechteckpulsung mit einer Pulslänge von 250 ms und 20 ms transportiert wurden. Bei einer Analyse der Trajektorien konnte kein Unterschied bezüglich der individuellen Partikelgeschwindigkeiten und Partikelgrößen ausfindig gemacht werden. Sowohl für die $5\ \mu\text{m}$ als auch für die $2\ \mu\text{m}$ Streifenproben wurde gerichteter Transport beobachtet. Die Schritte von $2\ \mu\text{m}$ und $1\ \mu\text{m}$ Partikeln waren bei den $2\ \mu\text{m}$ Streifenproben teilweise um etwa drei bis fünf Millisekunden versetzt. Für die größeren Partikel wurde auf diesen Proben zudem zeitweilig ein Transport in entgegengesetzter Richtung beobachtet. Sowohl für dieses Phänomen als auch für die zeitliche Versetzung der Schritte konnten jedoch keine Regelmäßigkeiten festgestellt werden. Da für die Untersuchung der $1\ \mu\text{m}$ Partikel die doppelte Vergrößerung am Kameraobjektiv gewählt wurde, war beim Transport über die $5\ \mu\text{m}$ Strei-

fenprobe – bei der durch kleine Lackreste auf Streifenanfang und -ende geschlossen werden konnte – zu beobachten, dass vor allem die 1 μm Partikel die Streifen oftmals nur bis zur Hälfte passierten und im nächsten Transportschritt den verbleibenden Weg entweder in die gleiche oder die entgegengesetzte Richtung zurücklegten. Zudem ließ sich beobachten, dass die 2 μm Partikel während eines Transportschrittes die eingestellte Fokalebene der Kamera verlassen (siehe Abb. 5.13). Sie sind demnach bei Beginn eines Schrittes aufgestiegen und bei Schritttende wieder abgesunken.

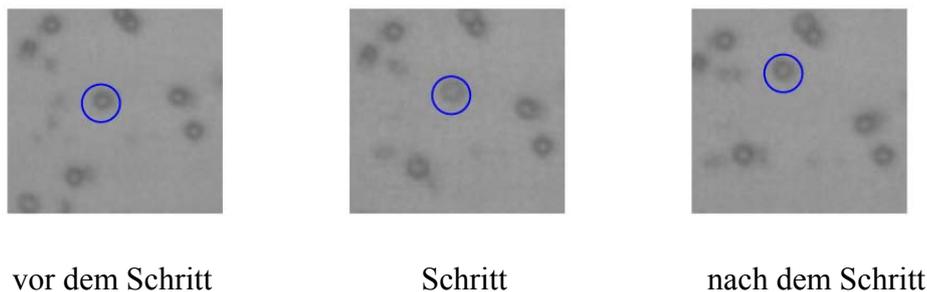


Abbildung 5.13: 2 μm Partikel während eines Transportschritts. Während des Schritts tritt das blau markierte Partikel aus der Fokalebene der Kamera, vor und nach dem Schritt liegt es in der Fokalebene.

Obwohl die Pulslänge von 20 ms im Oszillationsbereich der größeren Partikel liegt, wurden diejenigen Partikel, die von 1 μm Partikelreihen umgeben waren, bewegt. Die 1 μm Partikel bildeten selbst bei der geringeren Pulslänge geschlossene Reihen, während die 2 μm Partikel vereinzelt oder als unbewegliches Cluster (vor allem bei 2 μm Streifen) vorlagen. Für beide Pulslängen wurden die Experimente mehrere Minuten lang durchgeführt, um anschließend die Probe hinsichtlich des Trennungsgrades zu untersuchen. Es konnte dabei jedoch keine Anreicherung einer Partikelsorte am Probenrand festgestellt werden.

5.1.5 Diskussion

Die Partikelexperimente bei Rechteck-, Sinus- und Trapezpulsung zeigten, dass die Partikel beim Transport über das magnetisch strukturierte Substrat durch die schnellere Abfolge von Schritten bei kleiner werdenden Pulslängen in der gleichen Zeit immer größere Strecken zurücklegen. Dies ist allerdings kaum auf höhere Geschwindigkeiten während eines Transportschrittes zurückzuführen. Zwar ist bezüglich der Partikelbewegung bei Sinus- und Trapezpulsung die Tendenz zu erkennen, dass eine ansteigende Pulsfrequenz zu einer Erhöhung der individuellen Schrittgeschwindigkeiten führt; die Maximalgeschwindigkeiten liegen jedoch innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen in einem engen Wertebereich, der allgemein auf $v_{\max} = 100 - 130 \mu\text{m/s}$ begrenzt werden kann. Als Ausnahme ist die bei einer Pulslänge von $t_p = 500 \text{ ms}$ mit Rechteckpulsung erhaltene Geschwindigkeit anzusehen, die etwa um das Vier- bis Fünffache im Vergleich zu den Maximalgeschwindigkeiten bei Sinus- und Trapezpulsung vergrößert ist. Eine mögliche Ursache könnte die bei Rechteckpulsung kleinste Flankenanstiegszeit des äußeren Magnetfeldes sein, zumal bei dieser Pulslänge die höchsten Feldwerte erreicht werden. Wie die Ergebnisse zeigen, besteht eine zum Teil deutliche Abhängigkeit der Partikeltrajektorie von der angelegten Pulsform des externen Magnetfeldes. Dies würde demzufolge auch erklären, weshalb bei Sinus- und Trapezpulsung bei kleineren Pulslängen höhere Geschwindigkeitswerte zu verzeichnen sind. Mit sinkender Pulslänge weisen diese Pulsformen immer steilere Anstiege der Magnetfelder auf, während dies bei Rechteckpulsung durch die begrenzende Flankenanstiegszeit nur bedingt der Fall ist (siehe Abschnitt 4.2, Abb. 4.6). Doch bereits bei der nächstkleineren Pulslänge von 400 ms wird dieses Phänomen nicht mehr beobachtet. Ein auf die Tracker-Software zurückzuführender Fehler ist damit nicht ausgeschlossen. Untersuchungen mit zeitlich hochauflösender Kamera mit Bildwiederholungsraten $> 1000/\text{s}$ könnten weitere Aufschlüsse über das Verhalten der Partikel geben.

Eine weitere Auffälligkeit des Partikeltransports hinsichtlich der angelegten Magnetfelder besteht darin, dass die verwendeten Magnetfeldstärken mit maximal 26 kA/m und (aufgrund der Limitierung durch die Flankenanstiegszeit) weitaus geringeren Werten bei höheren Pulsfrequenzen nicht ausreichend groß sind, um die magnetisch strukturierten Substrate zur Um-magnetisierung zu bringen (siehe Abb. 4.3). Somit kann eine Domänenwandbewegung als Ursache des Partikeltransports weitestgehend ausgeschlossen werden. Das in Kapitel 2 beschriebene Modell von DONOLATO et al. liefert daher eine für diese Experimente besser geeignete theoretische Grundlage (siehe Abschnitt 2.3.3). Das bei Transport der 2 μm Partikel

über 5 μm Streifen beobachtete Verlassen der Fokalebene oberhalb einer Domäne ist auf eine erhöhte Abstoßung und damit auf eine Veränderung der energetischen Potentiallandschaft oberhalb der Domänenwand zurückzuführen, während die Anlagerung an benachbarten Domänenwänden auf entsprechende Potentialmulden deutet (vgl. Abb. 2.13). Der Übergang von einer Domänenwand zur nächsten und damit der Transport der Partikel wird durch die vom angelegten z-Feld hervorgerufene Änderung der energetischen Potentiallandschaft des magnetischen Substrats bewirkt, bei welcher die vorher energetisch entarteten Energieminima an HH- und TT-Domänenwänden je nach paralleler oder antiparalleler Ausrichtung zum externen Feld entweder Potentialmulden bleiben oder sich in Maxima umkehren. Die potentielle Energie E_{pot} oberhalb des magnetisch strukturierten Substrats ist demnach nur von der Änderung der z-Komponente des angelegten Magnetfeldes H abhängig und es gilt:

$$-\frac{dE_{\text{pot}}}{dz} \propto \frac{dH}{dz} .$$

Das Feld in x-Richtung sorgt dabei lediglich für eine Verschiebung der Potentialmulde in entsprechend positive oder negative x-Richtung. Demnach werden die energetischen Oberflächenpotentiale an den Domänenwänden hauptsächlich von den z-Magnetfeldern beeinflusst, wobei die x-Felder lediglich die Richtung des Übergangs der Partikel von einem Minimum ins nächste – also die Transportrichtung – bestimmen. Da die z-Spulen ein schnelleres Umpolen der Magnetfelder ermöglichen, ändert sich bei den einzelnen Pulslängen lediglich die Plateauzeit, in der die Partikel bewegungslos an einem Ort verharren, nicht aber die Umpoldauer selbst. Somit unterliegt die Partikelbewegung stets der gleichen zeitlichen Änderung der Oberflächenpotentiale des Substrats, was durch die ermittelten Geschwindigkeiten bestätigt wird. Die gewählte Pulsform bestimmt damit die Geschwindigkeit, mit der sich die Potentiallandschaft ändert. Für Sinus- und Trapezpulsung ändert sich die energetische Potentiallandschaft oberhalb einer Domäne zunächst langsamer, was zu der beobachteten Beschleunigungsphase im Bewegungsprofil der Partikel führt. Nach Erreichen der maximal eingestellten Feldstärke wird eine vergleichbare Krümmung des Potentials erhalten. Deshalb wird nach der Beschleunigungsphase ein entsprechend ähnliches Bewegungsprofil wie bei Rechteckpulsung beobachtet.

Erfolgt die Veränderung durch das in x-Richtung angelegte Feld zu schnell, wechseln die Partikel aufgrund ihrer reibungsbedingten Trägheit lediglich von einem Minimum ins nächste, ohne eine bevorzugte Bewegungsrichtung zu besitzen. Die Frequenz, für die der gerichtete Transport in eine Oszillationsbewegung übergeht, konnte für die 2 μm Partikel zu $f = 20$ Hz

ermittelt werden. Bei Frequenzen ab 100 Hz erfolgt die Verschiebung der Oberflächenpotentiale in so kleinen Zeiträumen, dass das magnetische Moment der Partikel im Mittel keiner Änderung durch Streufeldenergien ausgesetzt ist und ein Stillstand an den Domänenwänden beobachtet wird.

Die Ergebnisse der Experimente mit dem Gemisch aus 2 μm und 1 μm großen Partikeln können als weitere Bestätigung der beschriebenen Theorie angesehen werden. Bei einer Domänenwandbewegung sollte die Wandgeschwindigkeit aufgrund der Wechselwirkung zwischen Domänenwand und angelagerten Partikeln in Abhängigkeit von deren Größe verlangsamt werden.^[BDS¹⁰] Bei gleichen Volumina an Partikellösung in der Stammlösung waren jedoch weniger 2 μm als 1 μm Partikel in der Lösung und damit auch an den Domänenwänden positioniert. Zudem war die Konzentration der 2 μm Partikel im Vergleich zu den vorigen Experimenten halbiert. Es wären bei Domänenwandbewegung demnach höhere Geschwindigkeiten zu erwarten als bei einer reinen 2 μm Partikellösung. Stattdessen gleichen sich die Geschwindigkeiten und Bewegungsprofile der Partikel unterschiedlicher Größe bei gleichen Transportparametern. Abweichungen treten jedoch bei Änderung der Aspektverhältnisse zwischen Partikelgröße und Streifenbreite auf. So bewegen sich die 1 μm Partikel auf Substraten mit 5 μm breiten Domänen teilweise nur bis zur Hälfte eines Streifens, während sie auf 2 μm Streifen dieses Verhalten nicht zeigen. Für diese Partikel (mit halbiertem magnetischem Moment, vgl. Abschnitt 2.3.2) führt die Wechselwirkung mit den Magnetstrukturen der Probe entweder zu einer geänderten Potentiallandschaft oder es existiert ein weiteres lokales Energieminimum innerhalb einer Domäne, dessen Einfluss sich nur bei geringerer Partikelgröße respektive geringerem Aspektverhältnis bemerkbar macht. Die Klärung dieser Frage ist daher Gegenstand zukünftiger experimenteller Untersuchungen sowie mikromagnetischer Simulationen. Der Transport von 2 μm Partikeln auf 2 μm Streifenstrukturen mit teilweise willkürlich erscheinender Bewegung in positive und negative x-Richtung ist ebenfalls auf das Aspektverhältnis zurückzuführen. Die Partikel befinden sich bei Anlagerung auf den Domänenwänden nicht in einem abgegrenzten Energieminimum oder -maximum. Die Bewegung ist daher eher zufälliger Natur und kann durch Abweichung in der Form oder der Anordnung des superparamagnetischen Materials innerhalb eines Partikels beeinflusst werden. Bei Eingliederung in eine Reihe aus 1 μm Partikeln werden die 2 μm Partikel durch die magnetischen Dipolwechselwirkung zwischen den Partikeln beeinflusst und führen somit auch bei höheren Frequenzen noch eine gerichtete Bewegung aus – sie werden sozusagen von kleineren Partikeln „mitgezogen“. Das Erreichen höherer Transportfrequenzen bei kleineren Partikeln lässt sich schließlich auf

die verringerte Reibung mit der umgebenden Flüssigkeit und damit geringere Trägheit zurückführen.

Es zeigt sich, dass mit der verwendeten Auswertemethodik bereits viele grundlegende Aspekte der Fernsteuerung superparamagnetischer Partikel analysiert werden konnten. Die manuelle Auswertung der Experimente zum Partikeltransport ist aufgrund des reduzierten Zeit-Nutzen-Verhältnisses die größte Problematik hinsichtlich der quantitativen Datenerfassung. Eine weitere Optimierung des magnetischen Strukturierungsprozesses, dessen Qualität im Umkehrschluss durch die Analyse des Partikeltransports überprüft werden kann, sowie eine Kamera mit noch höherer Bildwiederholungsrate und eine Optimierung der Partikelverfolgung, beispielsweise durch den Einsatz fluoreszierender Partikel und einer entsprechend darauf abgestimmten Tracking-Software, könnten zu einer weiteren Verbesserung beitragen.

Auf Grundlage der aus den Partikelexperimenten gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich der Geschwindigkeit und Bewegung wurden für die folgenden Experimente zum aktiven Durchmischen von Flüssigkeiten auf Grundlage des Partikeltransports die Ansteuerungsparameter für die externen Magnetfeldquellen ausgewählt, bei denen in einem gleichmäßigen Bewegungsprofil die höchsten Geschwindigkeiten sowie eine Bewegungseffizienz (Verhältnis der Anzahl bewegter Partikel zur Gesamtzahl der Partikel im vorgegebenen Auswertungsareal) von über 90% der Partikel gewährleistet sind: Rechteckpulsung bei $t_p = 500$ ms und Sinuspulsung bei $t_p = 100$ ms.

5.2 Mischexperimente

Die Experimente mit dem Ziel einer gesteigerten Mischeffizienz wurden in der in Kapitel 4 beschriebenen Mischzelle auf Substraten mit $5\ \mu\text{m}$ Streifenbreite für unterschiedliche Schrittzahlen, Pulsformen und Konzentrationen an $2\ \mu\text{m}$ Partikeln durchgeführt. Dabei wurden die zeitlichen Verläufe der Intensität I_S der Segregation nach DANCKWERTS (siehe Abschnitte 2.4.2 sowie 4.3) für jeweils 10 Minuten bei aktivem Mischen respektive 20 Minuten bei thermischer Diffusion durch die in *LabView* konzipierte Software (siehe Kapitel 4) verfolgt. Die Experimente wurden stets in Doppelbestimmung durchgeführt, wobei der Mittelwert der zeitlichen Änderung der Intensität der Segregation aus beiden Bestimmungen gebildet wurde. Der Fehler ΔI_S kennzeichnet dabei die Abweichung der Bestimmungen vom Mittelwert. Die erhaltenen zeitlichen Änderungen der Intensität der Segregation (siehe Abb. 5.14) wiesen in den ersten Minuten einen linearen Verlauf auf, dessen mittels linearer Regression ermittelter Anstieg die zeitliche Änderungsrate der Intensität der Segregation $-dI_S/dt$ angibt. Diese kann im Folgenden mit der Mischgeschwindigkeit v_{mix} gleichgesetzt.

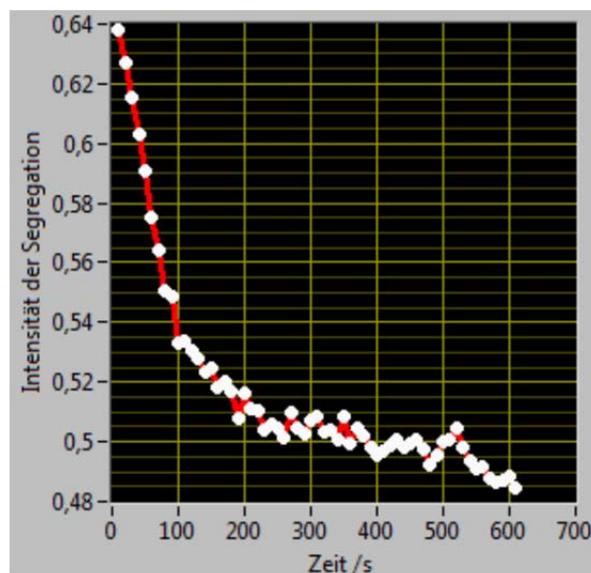


Abbildung 5.14: Screenshot des zeitlichen Verlaufs der auf den Maximalwert normierten Intensität der Segregation aus der in *LabView* konzipierten Software, der am Ende eines Experiments ausgegeben wurde.

Für die Farbstoff-Partikellösungen S1 und S2 wurden zunächst die zeitlichen Verläufe der Durchmischung durch thermische Diffusion bei Raumtemperatur aufgenommen (Abb. 5.15). Experimentell bedingte Schwankungen in der Anfangsintensität der Segregation führten zu einem Versatz der Kurven entlang der Ordinate. Es fällt auf, dass der zeitliche Verlauf von I_S

in den ersten 7 Minuten linear ist und danach in Übereinstimmung mit der für eine Reaktion erster Ordnung vorausgesagten Kinetik exponentiell abfällt (vgl. Abschnitt 2.4.3).

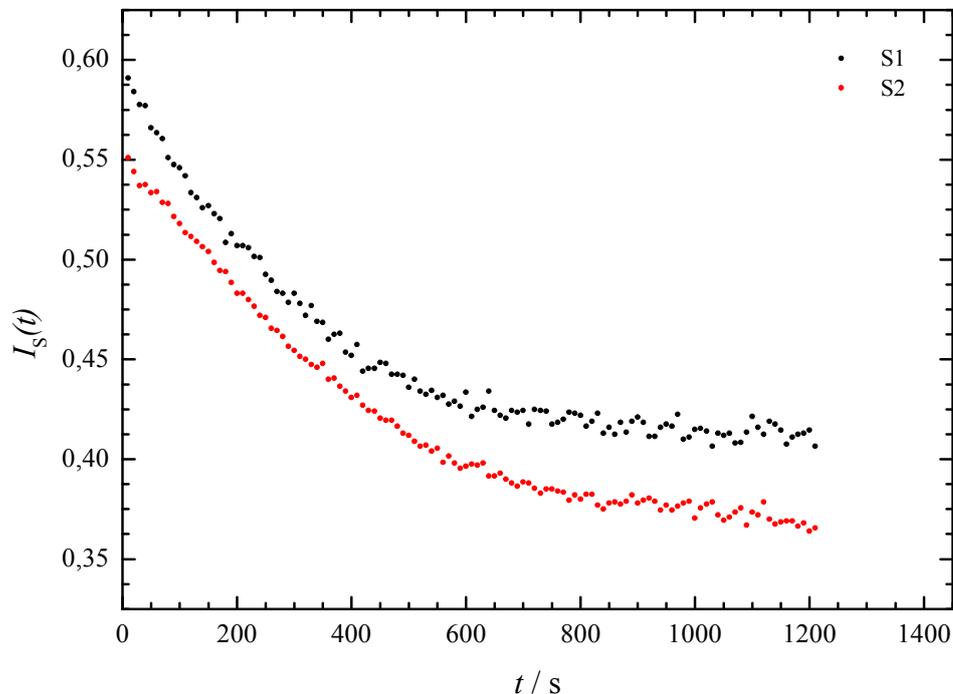


Abbildung 5.15: Zeitlicher Verlauf der Intensität der Segregation $I_S(t)$ bei passiver Durchmischung durch thermische Diffusion für die Farbstoff-Partikellösungen S1 (schwarz) und S2 (rot).

Für die Änderungsrate von I_S für die Durchmischung bei thermischer Diffusion mit einfacher (S1) und doppelter (S2) Partikelkonzentration wurden folgende Werte ermittelt:

$$-dI_S/dt \text{ (S1)} = (2,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} ,$$

$$-dI_S/dt \text{ (S2)} = (1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} .$$

Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegt folglich eine gute Übereinstimmung der Mischgeschwindigkeiten vor. Die Partikelkonzentration hat demnach keinen Einfluss auf die Mischgeschwindigkeit bei thermischer Diffusion der Farbstoffe.

Besonders für die Änderungsrate der Intensität der Segregation bei Farbstoff-Partikellösung S1 fällt der Fehler von 30% auf. Dieser ist als Abweichung vom Mittelwert der Doppelbestimmung für den gesamten Zeitraum des Experiments definiert und trifft somit keine Aussage über die Reproduzierbarkeit der Anfangsbedingungen. Um die Reproduzierbarkeit zu Beginn der Experimente zu prüfen, wurden die Anfangsintensitäten der Segregation $I_{S,0}$ aller Experimente der jeweiligen Farbstoff-Partikellösungen gemittelt und die entsprechenden

Standardabweichungen gebildet. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst und in Abbildung 5.16 graphisch dargestellt.

Experimentierreihe	Anfangsintensität der normierten Segregation $\overline{I_{S,0}}$	Standardabweichung $\Delta\overline{I_{S,0}}$
S1 Rechteckpulsung	0,55	0,06
S1 Sinuspulsung	0,6	0,1
S2 Rechteckpulsung	0,64	0,06
S2 Sinuspulsung	0,59	0,04

Tabelle 5.6: Zusammenfassung der für die jeweiligen Experimentierreihen bei Rechteck- und Sinuspulsung mit einfacher (S1) und doppelter (S2) Partikelkonzentration gemittelten Anfangsintensitäten der normierten Segregation sowie deren Standardabweichungen.

Die Anfangsintensitäten liegen mit Berücksichtigung der Fehlergrenzen allesamt in einem mittleren Bereich von

$$\overline{I_{S,0}} = 0,60 \pm 0,05 .$$

Demnach sind die experimentellen Startbedingungen innerhalb eines Fehlerbereichs von 8% reproduzierbar. Dabei ist zu beachten, dass es sich um unabhängig voneinander durchgeführte Experimente handelt, d.h. für jedes der ausgewerteten Experimente wurde die Mischzelle erneut präpariert.

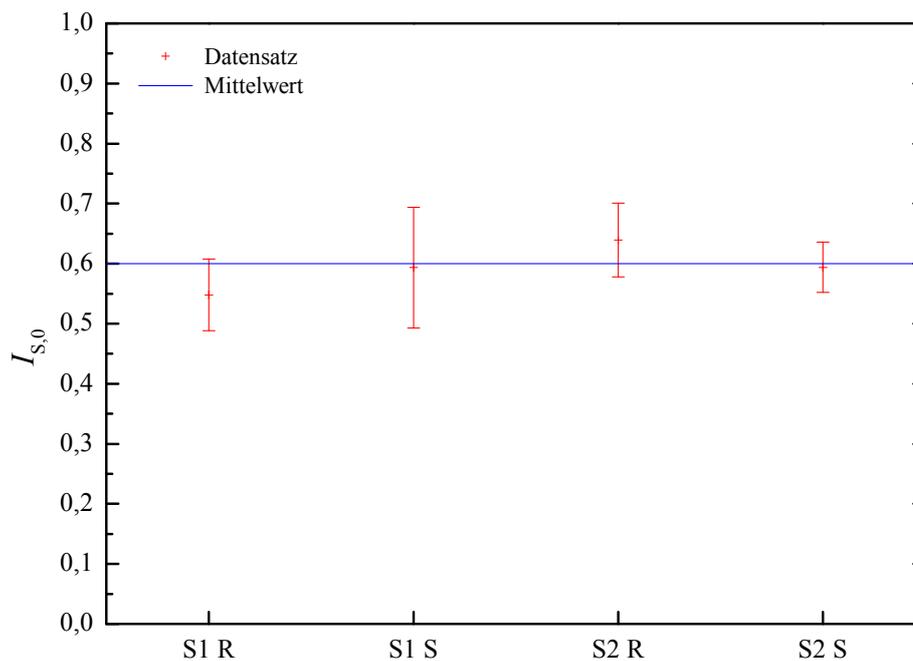


Abbildung 5.16: Gemittelte Anfangsintensitäten der Segregation $I_{S,0}$ für die Experimente bei einfacher (S1) und doppelter (S2) Partikelkonzentration jeweils bei Rechteck- (R) und Sinuspulsung (S). Die beigefügte Gerade kennzeichnet den berechneten Mittelwert für $I_{S,0}$.

Es wurde bereits festgestellt, dass der Partikelmischer bei gleichen Magnetfeldparametern ($I_x = 2A$, $I_z = 1A$, Rechteckpulsung) eine bis zu dreifach gesteigerte Änderungsrate der Segregationsintensität im Vergleich zur thermischen Diffusion erzielt.^{[Ho11],[HLG12]} Im Folgenden werden die mit dem Ziel einer weiteren Steigerung der Mischgeschwindigkeit durchgeführten Experimente vorgestellt und hinsichtlich ihrer Effizienz untersucht.

5.2.1 Schrittzahlabhängigkeit bei Rechteckpulsung

In dieser experimentellen Reihe wurde die Mischzelle mit den S1 Farbstoff-Partikellösungen von Titangelb und Coomassie Brillant Blau G250 präpariert. Da durch das Entfernen des geführten Drahtes eine unbeabsichtigte aktive Durchmischung vor Beginn des eigentlichen Experiments unterbunden wurde, konnten die Untersuchungen bereits wenige Sekunden später beginnen. Mit in Rechteckform gepulsten Magnetfeldern ($I_x = 2A$, $I_z = 1A$) wurden die in den Farbstofflösungen befindlichen Partikel bei einer Pulslänge von $t_p = 500$ ms transportiert. Für die auf den Maximalwert der Intensität der Segregation normierten zeitlichen Änderungsraten $-dI_S/dt$ wurden die in Tabelle 5.7 aufgeführten Werte für Schrittzahlen \mathcal{A} im Bereich von 50 bis 500 Schritten erhalten.

Schrittzahl A	Änderungsrate $-dI_S/dt$ [10^{-2} min^{-1}]	$\Delta dI_S/dt$ [10^{-2} min^{-1}]
50	3,5	0,9
100	3,7	0,8
150	4,4	0,8
200	4,7	0,7
250	3,1	0,3
500	4,6	0,8

Tabelle 5.7: Zusammenfassung der bei Rechteckpulsung mit einer Pulslänge von 500 ms bei verschiedenen Schrittzahlen erhaltenen Änderungsraten der normierten Segregationsintensität sowie deren Abweichungen vom Mittelwert einer Doppelbestimmung für die Farbstoff-Partikellösung S1.

Auch diese Experimente wurden für jede Schrittzahl in Doppelbestimmungen durchgeführt. In Abbildung 5.17 sind die erhaltenen Ergebnisse graphisch dargestellt. Es ist deutlich der Trend zu erkennen, dass die Mischgeschwindigkeit mit zunehmender Schrittzahl erhöht wird. Für Schrittzahlen ≥ 200 ist ein Maximalwert, der im Vergleich zur Durchmischung durch thermischen Diffusion um das 2,5-fache erhöht ist, auszumachen ist.

Demnach werden bei höheren Schrittzahlen größere Grenzflächen zwischen den Flüssigkeitslamellen geschaffen, da diese durch die länger andauernde Bewegung der Partikel in eine Transportrichtung stärker gegeneinander verschoben werden. Bei kleineren Schrittzahlen werden die Lamellen durch ihre Trägheit bedingt weniger gegeneinander verschoben, sodass die aktive Durchmischung vornehmlich nahe der Grenzfläche der beiden Farbstoff-Partikellösungen stattfindet.

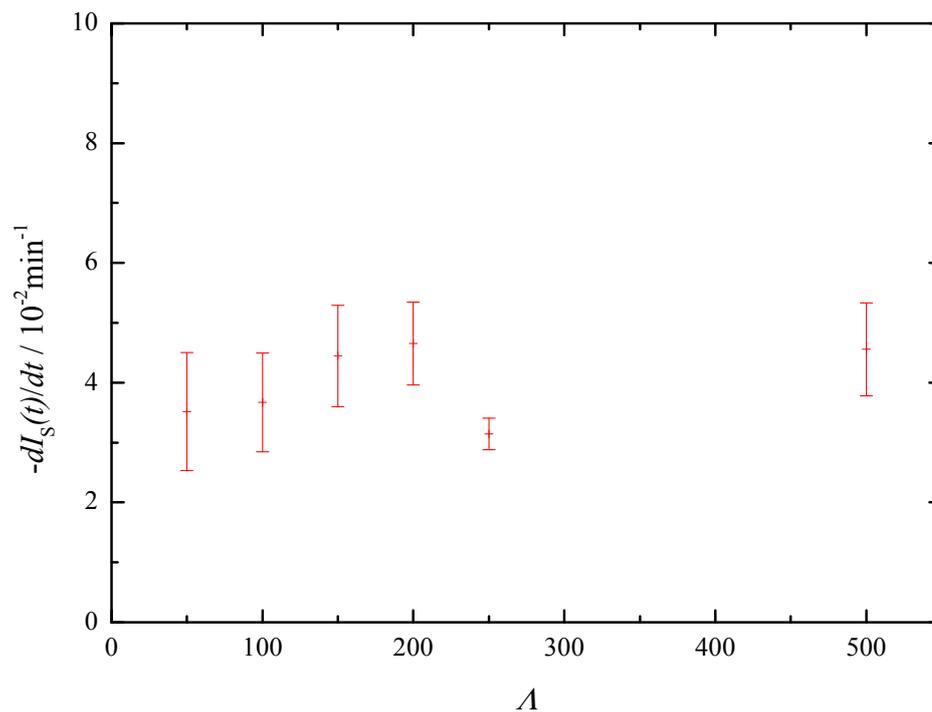


Abbildung 5.17: Zeitliche Änderung der Intensität der Segregation für verschiedene Schrittzahlen bei Rechteckpulsung (Farbstoff-Partikellösung S1).

Eine weitere Beobachtung, die bei höheren Schrittzahlen (ab $A = 100$) gemacht wurde, ist die partielle Entmischung im zeitlichen Verlauf von I_S (Abb. 5.18). Diese korrelierte zum Teil mit den Zeitbereichen, die für die entsprechende Absolvierung der Schrittzahl in eine Transportrichtung in Anspruch genommen wurde. Bei einer Pulslänge von $t_p = 500$ ms sind demnach in Abständen von etwa 100 s eine partielle Reorientierung der induzierten Strömung zu erwarten, die analog zum zeitlichen Verlauf der Mischeffizienz (siehe Abschnitt 2.4.2) eine entsprechende Steigerung der Intensität der Segregation zur Folge haben.

Wie auch bei der passiven Durchmischung durch thermische Diffusion nimmt die Intensität der Segregation bei aktiver Durchmischung zunächst linear mit der Zeit innerhalb eines Bereichs von etwa 3 min ab. Dem anschließenden exponentiellen Abfall folgt ein Anstieg der Intensität der Segregation (Entmischung) und in einigen Fällen ein wiederholter Abfall.

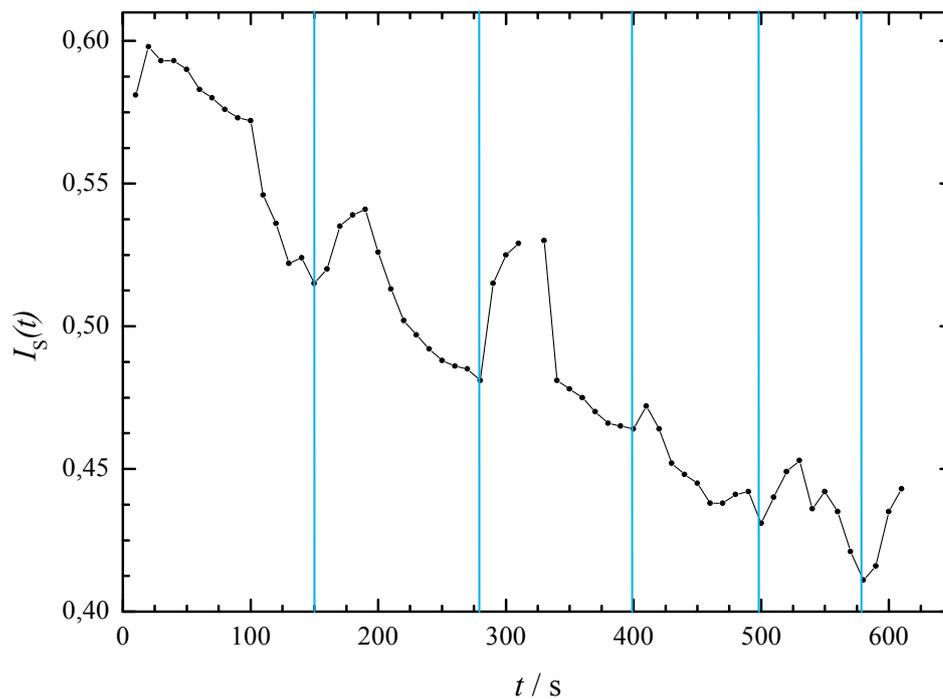


Abbildung 5.18: Bei Schrittzahl 100 und Rechteckpulsung erhaltener zeitlicher Verlauf der Segregationsintensität mit periodischer Entmischung. Die hellblauen Linien markieren jeweils den Anfang der Entmischungsphase.

Daraus kann geschlossen werden, dass die Bewegung der Partikel entgegen der ursprünglichen Transportrichtung zu einer partiellen Wiederherstellung der anfänglichen Lamellenstruktur führt (vgl. Abschnitt 2.4.1), um diese dann in die entsprechende Gegenrichtung zu Verschieben und somit eine erneute Vergrößerung der Grenzflächen respektive Diffusionsflächen bewirkt.

5.2.2 Schrittzahlabhängigkeit bei Sinuspulsung

In diesem Experiment sollte die Mischgeschwindigkeit bei der kürzesten Pulslänge t_p , für die bei Sinuspulsung für über 90% der Partikel Bewegung beobachtet werden konnte, untersucht werden. Dazu wurde mit Spulenströmen von $I_x = 4\text{A}$ und $I_z = 3\text{A}$ bei 100 ms Pulslänge der zeitliche Verlauf der Änderung von I_S für Schrittzahlen im Bereich von $50 \leq A \leq 500$ jeweils in Doppelbestimmung aufgenommen und mittels linearer Regression die in Tabelle 5.8 zusammengefassten Werte für die Änderungsraten von I_S erhalten.

Schrittzahl A	Änderungsrate $-dI_S/dt$ [10^{-2} min^{-1}]	$\Delta dI_S/dt$ [10^{-2} min^{-1}]
50	4,8	0,8
100	1,2	0,4
150	6,0	1,1
200	3,5	1,8
250	2,7	0,1
500	2,5	0,2

Tabelle 5.8: Zusammenfassung der bei Sinuspulsung mit einer Pulslänge von 100 ms bei verschiedenen Schrittzahlen erhaltenen Änderungsraten der normierten Segregationsintensität sowie deren Abweichungen vom Mittelwert einer Doppelbestimmung für die Farbstoff-Partikellösung S1.

Insbesondere bei graphischer Darstellung (Abb. 5.19) zeigt sich deutlich, dass die Werte keine erkennbaren Tendenzen zeigen und zudem teilweise stark fehlerbehaftet sind.

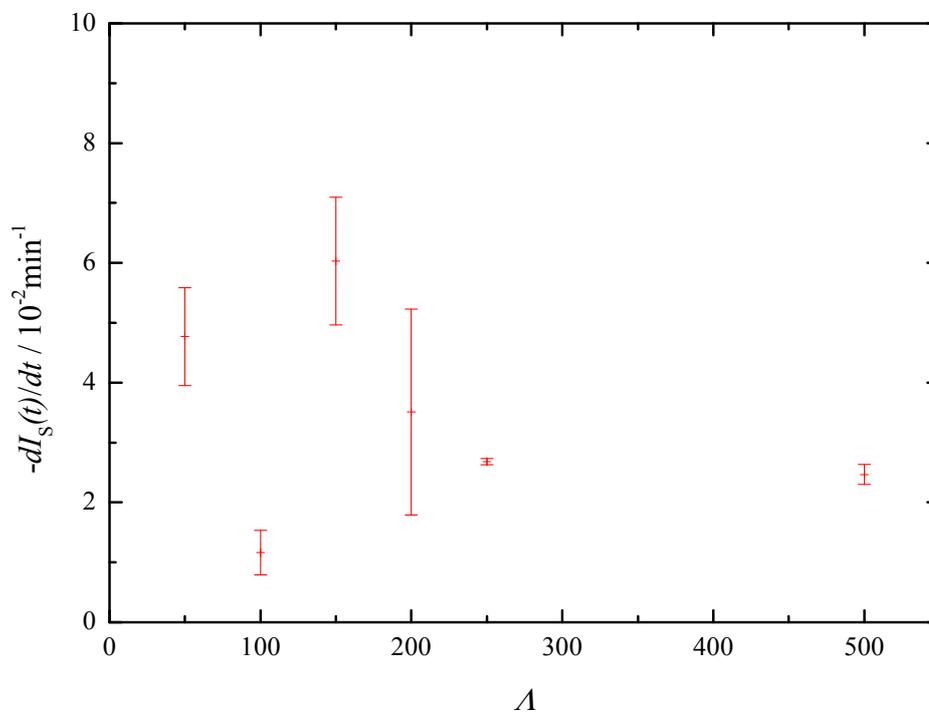


Abbildung 5.19: Zeitliche Änderung der Intensität der Segregation für verschiedene Schrittzahlen bei Sinuspulsung (Farbstoff-Partikellösung S1).

Weder mehrmalige Wiederholung der Doppelbestimmungen, der erneute Ansatz der Farbstoff-Partikellösungen noch der Austausch des magnetischen Substrats gegen ein gleichwertig-

ges strukturiertes Schichtsystem konnten eine Änderung des Sachverhaltes herbeiführen. Auch kann die Kombination von Sinuspulsung und Pulslänge als Fehlerursache ausgeschlossen werden, da bei doppelter Partikelkonzentration (siehe Abschnitt 5.2.4) dieses Phänomen nicht beobachtet wird. Die zugehörigen Intensitätskurven wiesen oftmals starke, aperiodische Schwankungen im Verlauf auf, zum Teil mit erheblichem Abfall der normierten Intensität der Segregation (siehe Abb. 5.20).

Da der Verlauf der Intensität der Segregation vor der Normierung oftmals keine Besonderheiten dieser Art aufwies, handelt es sich vermutlich um einen durch die Normierung auf den Maximalwert hervorgerufenen Effekt. Der Maximalwert könnte dabei aufgrund von Helligkeitsschwankungen der Beleuchtung oder Kontrastregulationen des Mikroskops nicht auf den Anfangswert von I_S , sondern auf einen beliebigen Wert, der während der aktiven Durchmischung erhalten wurde, festgelegt worden sein. Auf eine weitere Diskussion sei an dieser Stelle auf Abschnitt 5.2.4 verwiesen.

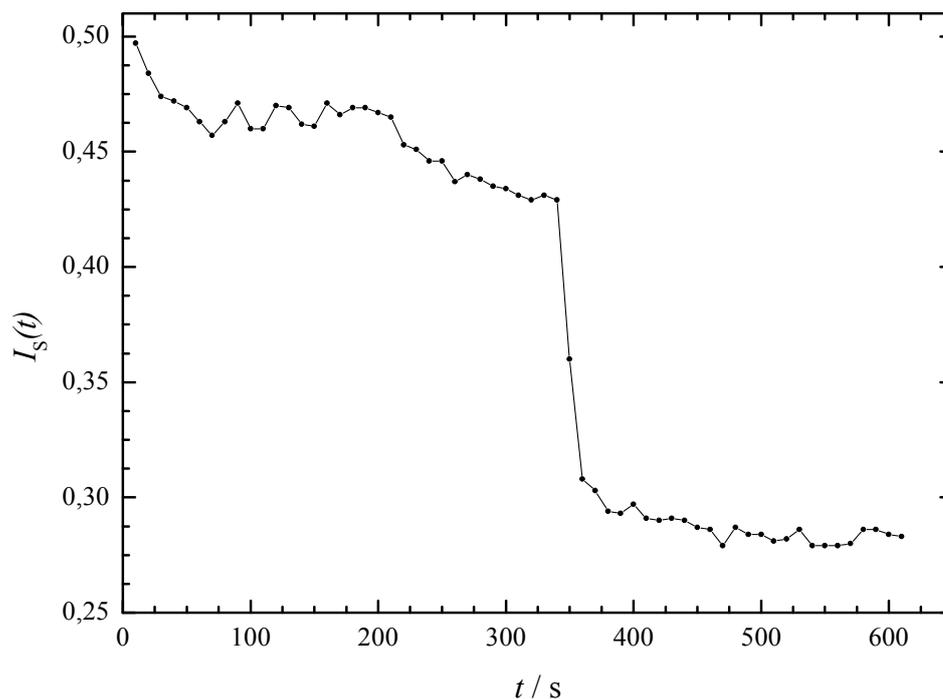


Abbildung 5.20: Beispiel eines bei Sinuspulsung (S1) erhaltenen zeitlichen Verlaufs von I_S . Es sind deutliche Abweichungen vom erwarteten exponentiellen Verlauf zu erkennen.

Ogleich die erhaltenen Werte nur bedingt aussagekräftig sind, ist dennoch bei den Schrittzahlen $A = \{50, 150, 200, 250\}$ eine Steigerung der zeitlichen Änderung der Segregation im Vergleich zur thermischen Diffusion zu verzeichnen. Die Schrittzahl 150 liefert dabei den Maximalwert von

$$-dI_S/dt = (6,0 \pm 1,1) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1},$$

der eine dreifache Erhöhung der Mischgeschwindigkeit im Vergleich zur passiven Durchmischung durch thermischen Diffusion aufweist und damit auf eine dreimal schnellere Durchmischung der Farbstoffe hindeutet.

5.2.3 Erhöhung der Partikelkonzentration

Die Fragestellung, ob eine Steigerung der Mischeffizienz durch Erhöhung der Partikelkonzentration in den Farbstofflösungen bei gleichen experimentellen Bedingungen bewirkt werden kann, sollte mit den im Folgenden vorgestellten Experimenten beantwortet werden. Dazu wurden die in den S1-Lösungen verwendeten Partikelkonzentrationen (siehe Kapitel 4) verdoppelt. Die Konzentration der Farbstoffe war bereits zu Beginn der Mischexperimente im Vergleich zu der in [Hol11] verwendeten erhöht worden, sodass auch bei doppelter Partikelkonzentration ein deutlicher Kontrast zwischen Titangelb- und Coomassie-Lösung gewährleistet wurde.

Die Präparation der Mischzelle erfolgte wie in Kapitel 4 beschrieben. Für Rechteckpulse mit 500 ms Pulslänge wurden für Schrittzahlen im Bereich von $50 \leq A \leq 500$ die in Tabelle 5.9 aufgeführten und in Abbildung 5.21 graphisch dargestellten Werte für die zeitliche Änderung der auf den Maximalwert normierten Intensität der Segregation erhalten.

Wie auch bei den Experimenten mit Rechteckpulsung bei einfacher Partikelkonzentration kann die Tendenz, mit steigender Schrittzahl eine höhere zeitliche Änderungsrate von I_S zu erzielen, beobachtet werden.

Schrittzahl A	Änderungsrate $-dI_S/dt$ [10^{-2} min^{-1}]	$\Delta dI_S/dt$ [10^{-2} min^{-1}]
50	3,8	1,1
100	4,5	1,2
150	3,1	0,4
200	7,5	1,6
250	8,4	1,2
500	8,9	0,8

Tabelle 5.9: Zusammenfassung der bei Rechteckpulsung mit einer Pulslänge von 500 ms bei verschiedenen Schrittzahlen erhaltenen Änderungsraten der normierten Segregationsintensität sowie deren Abweichungen vom Mittelwert einer Doppelbestimmung für die Farbstoff-Partikellösung S2.

Ebenso scheint der Kurvenverlauf ab Schrittzahlen von $A \geq 250$ innerhalb des untersuchten Bereichs dem experimentell ermittelten Maximalwert der Mischgeschwindigkeit entgegen zu streben, der bei Schrittzahl 500 mit

$$-dI_S/dt = (8,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

erreicht wird.

Die Änderungsraten bei einfacher Partikelkonzentration lieferten bis zu einer Schrittzahl von $A = 150$ innerhalb der Fehlergrenzen vergleichbare Werte. Ab 200 Schritten ist jedoch nahezu eine Verdopplung der Mischgeschwindigkeit zu verzeichnen. Im Vergleich zur Durchmischung durch thermische Diffusion laufen die Mischprozesse bei doppelter Partikelkonzentration innerhalb der ersten 3 Minuten viermal so schnell ab. Es wurde allerdings auch bei diesen Experimenten eine teilweise Entmischung beobachtet, ähnlich des in Kapitel 2 (siehe Abb. 2.17) beschriebenen Verlaufs der Mischeffizienz bei partieller Reorientierung der Strömung. Für Schrittzahlen im Bereich von 50 bis 500 wurden ebenso Experimente bei Sinuspulsung (Spulenströme: $I_x = 4\text{A}$, $I_z = 3\text{A}$) mit Lösungen doppelter Partikelkonzentration durchgeführt.

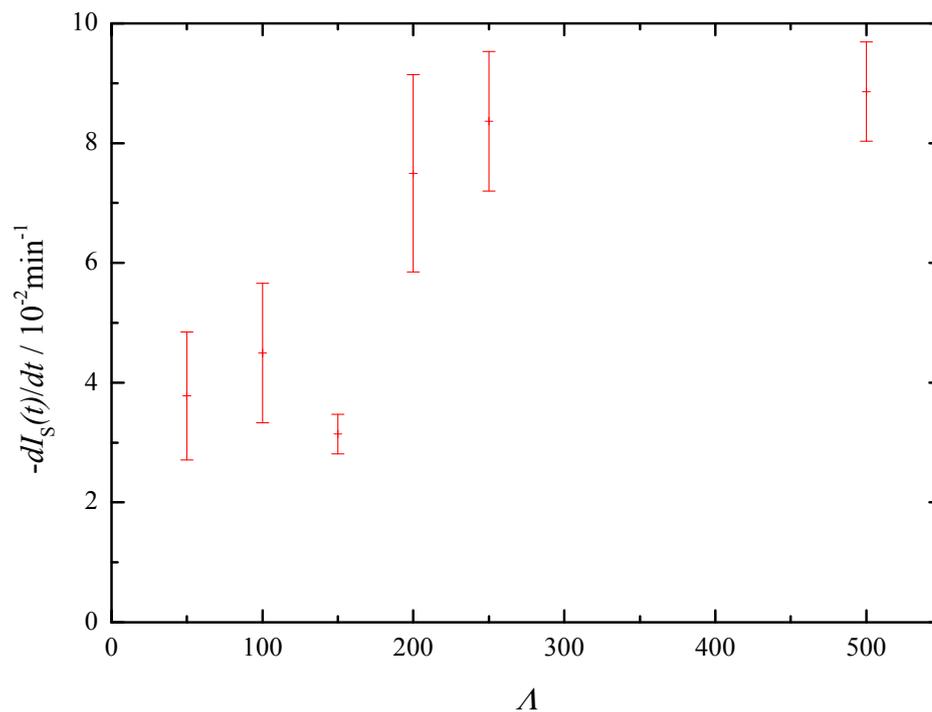


Abbildung 5.21: Zeitliche Änderung der Intensität der Segregation für verschiedene Schrittzahlen bei Rechteckpulsung (Farbstoff-Partikellösung S2).

Bei einer Pulslänge von $t_p = 100$ ms wurden die in Tabelle 5.10 zusammengefassten Werte für die zeitlichen Änderungsraten der Segregationsintensität erhalten.

Schrittzahl A	Änderungsrate $-dI_S/dt$ [10^{-2} min^{-1}]	$\Delta dI_S/dt$ [10^{-2} min^{-1}]
50	5,0	0,9
100	5,7	1,9
150	6,7	1,7
200	7,0	0,2
250	7,2	1,1
500	9,3	0,1

Tabelle 5.10: Zusammenfassung der bei Sinuspulsung mit einer Pulslänge von 100 ms bei verschiedenen Schrittzahlen erhaltenen Änderungsraten der normierten Segregationsintensität sowie deren Abweichungen vom Mittelwert einer Doppelbestimmung für die Farbstoff-Partikellösung S2.

Es ist ersichtlich, dass die für die einfache Konzentration an Partikeln beobachteten Werteschwankungen nicht auftreten. Die Mischgeschwindigkeit nimmt kontinuierlich mit steigen-

der Schrittzahl zu. Ein asymptotischer Verlauf wie bei vorigen Experimenten ist nicht zu beobachten (siehe Abb. 5.22). Der Maximalwert wird bei Schrittzahl 500 mit

$$-dI_S/dt = (9,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

erhalten.

Dies stellt eine 4,5-fache Steigerung der Mischeffizienz im Vergleich zur thermischen Diffusion und eine 1,5-fache Steigerung im Vergleich zum Maximalwert, der für die Sinuspulsung bei einfacher Partikelkonzentration erhalten wird.

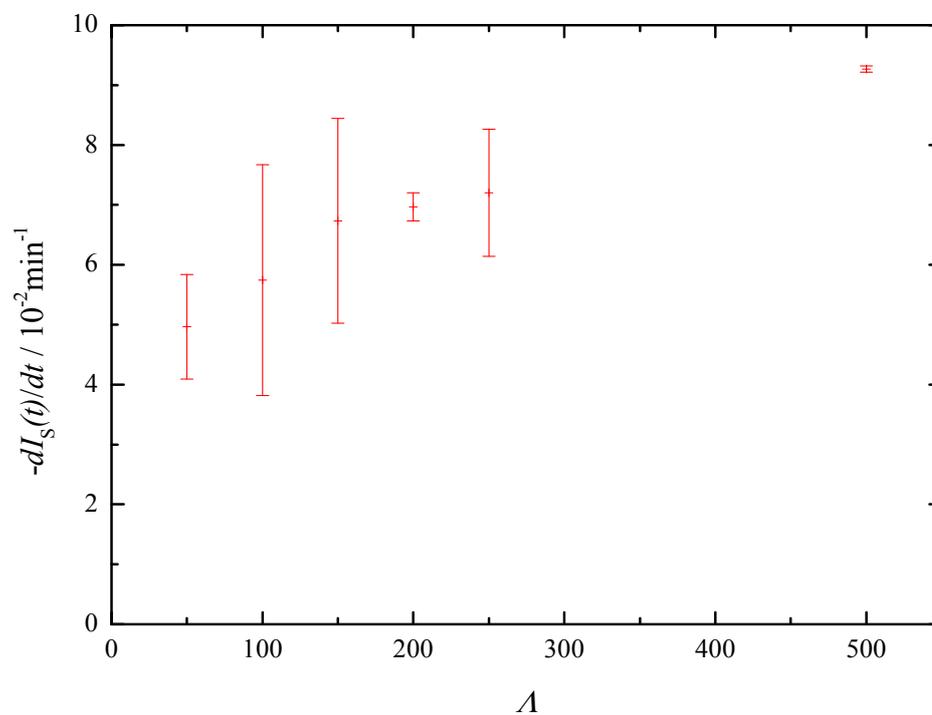


Abbildung 5.22: Zeitliche Änderung der Intensität der Segregation für verschiedene Schrittzahlen bei Sinuspulsung (Farbstoff-Partikellösung S2).

Damit werden bei doppelter Partikelkonzentration die höchsten zeitlichen Änderungen der Intensität der Segregation erhalten, wobei die Sinuspulsung bei einer Pulslänge von $t_p = 100$ ms mit einer Schrittzahl von $A = 500$ den Maximalwert lieferte.

5.2.4 Diskussion

Das Ziel des zweiten Teils dieser Arbeit bestand in der Optimierung des in [Hol11] vorgestellten neuartigen Partikelmischers hinsichtlich der Reproduzierbarkeit von Mischvorgängen sowie der Effizienz der zeitlichen Durchmischung. Dazu wurden zunächst apparative Änderungen an der Mischzelle und dem Mischanalysesystem durchgeführt, um anschließend die Mischgeschwindigkeit im Vergleich zur passiven Durchmischung bei thermischer Diffusion bei geänderten Pulsformen und -längen der zum Partikeltransport angelegten Magnetfelder sowie verdoppelter Partikelkonzentration in der Farbstoff-Partikellösung zu untersuchen.

Die Mischzelle, die nun in einem aus Plexiglas gefertigten Halter fixiert wurde, wies eine veränderte Kanalstruktur auf, bei der durch Abrundung der Kanälecken und Verkleinerung der Kanalbreite auf 1,5 mm ein einfaches Befüllen ohne Einschluss von Luftblasen möglich war. Die Trennung der Flüssigkeiten in den Kanälen erfolgte durch einen mit Kunststoff ummantelten Metalldraht, welcher mit einem Durchmesser von 400 μm und einer stabilen Ausrichtung, die auch bei Entfernung mit Hilfe einer Schraube (siehe Abschnitt 4.3) erhalten blieb, ausgesprochen reproduzierbare und im Rahmen des Detektionsvermögens der Kamera qualitativ hochwertige Trennungen vor Beginn des Experiments hervorrief. Dies konnte mittels einer Analyse der Anfangswerte der Intensität der Segregation, die für jede neu präparierte Mischzelle im Bereich von $I_{S,0} = 0,60 \pm 0,05$ lagen, bestätigt werden. Der Fehler von 8% kann damit als systematischer Fehler angesehen werden.

Durch die spezielle Installation der schwingungsentkoppelten Kamera, deren roter Farbkanal für die Dauer eines Mischexperiments direkt über eine USB-Verbindung automatisch alle 10 Sekunden von der in *LabView* konzipierten Software ausgelesen wurde, musste die Magnetpulsung während des Experiments nicht unterbrochen werden, sodass auch an dieser Stelle Fehlerquellen minimiert werden konnten. Allerdings sollten bei zukünftigen Experimenten hochwertigere Kameras mit entsprechend verbessertem Kontrastverhältnis und erhöhter Auflösung genutzt werden. Vor allem der Kontrast, der durch die Verdopplung der Farbstoffkonzentrationen von Titangelb und Coomassie Brilliant Blau G250 im Vergleich zu [Hol11] verbessert wurde, führte aus noch ungeklärter Ursache zu einer automatischen Regulation der Helligkeitseinstellungen durch die Mikroskopkamera. Die insbesondere bei der Sinuspulsung zu verzeichnenden Sprünge in den zeitlichen Verläufen der Segregation sind vermutlich auf diese automatische Regulation zurückzuführen und konnten auch bei mehrmaligem Austausch der Kamera durch ein baugleiches Modell nicht behoben werden.

Für den Verlauf der thermischen Diffusion wurde der in Analogie zu einer chemischen Reaktion erster Ordnung erwartete exponentielle Verlauf der zeitlichen Änderung der auf den Maximalwert des jeweiligen Experiments normierten Änderung der Intensität der Segregation $-dI_S/dt$ mit einer linearen Phase von etwa 7 Minuten erhalten. Die Änderungsraten, die für die Farbstoff-Partikellösungen S1 mit einfacher Partikelkonzentration von 0,28 mg/mL und die Farbstoff-Partikellösungen S2 mit doppelter Partikelkonzentration von 0,57 mg/mL bei Durchmischung durch thermische Diffusion erhalten wurden, lagen mit Werten von $-dI_S/dt = (2,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ respektive $-dI_S/dt = (1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ innerhalb der Fehlergrenzen im gleichen Wertebereich. Im Vergleich zu den in [Hol11] berechneten sowie experimentell ermittelten Werten für die Durchmischung durch thermische Diffusion, die offensichtlich durch die veränderte Konzentration an Partikeln nicht beeinflusst wird, sind die in dieser Arbeit ermittelten Änderungsraten allerdings doppelt so hoch. Dies kann einerseits auf die vierfach geringere Ortsauflösung der USB-Kamera im Vergleich zu der in [Hol11] verwendeten Digitalkamera mit 8 MP und andererseits auf die durch den höheren Kontrast verringerte Farbauflösung insbesondere bei niedrigen Konzentrationen von Titangelb in Coomassie Brillant Blau G250 oder umgekehrt zurückzuführen sein. Ein Vergleich mit den absoluten Werten der erhaltenen Änderungsraten ist daher nur bedingt möglich.

Die Schrittzahlabhängigkeit wurde für verschiedene Pulsformen und -längen untersucht, wobei aufgrund maximaler Transporteffizienz für die Rechteckpulsung eine Pulslänge von $t_p = 500 \text{ ms}$ und für die Sinuspulsung eine Pulslänge von $t_p = 100 \text{ ms}$ verwendet wurden. Im Vergleich mit den experimentellen Parametern in [Hol11] ist die Pulsfrequenz um das 2,5-fache vergrößert (Rechteck) respektive halbiert (Sinus). Die Untersuchungen der Schrittzahlabhängigkeit der Mischgeschwindigkeit setzten bei den Schrittzahlen $A \geq 50$ an, bei denen in [Hol11] bereits die maximal erreichbare Mischeffizienz vorausgesagt wurde. Auch für die aktive Durchmischung durch Partikelbewegung wurden exponentielle Verläufe erhalten, deren lineares Regime jedoch in geringeren Zeitbereichen von etwa 3 Minuten liegt. Zudem konnte insbesondere bei höheren Schrittzahlen gegen Ende des beobachteten Zeitfensters (10 min) eine Entmischung als Zunahme von I_S , teilweise gefolgt von einer erneuten Abnahme der Intensität der Segregation beobachtet werden. Dies zeigt, dass die kinetische Energie der Partikel bei ausreichend langer Mischdauer effizient auf alle darüber befindlichen Flüssigkeitslamellen übertragen wird, sodass diese bei Rückbewegung der Partikelreihen zunächst in ihren Ausgangszustand und anschließend in die entgegengesetzte Richtung geschoben wer-

den. Die Reorientierung der Lamellen bewirkt dabei eine partielle Reduzierung der Grenzflächen und damit eine Verringerung der Mischgeschwindigkeit.

Für Schrittzahlen $50 \leq A \leq 500$ wurde bei Rechteckpulsung mit einfacher Partikelkonzentration die Tendenz beobachtet, dass mit steigender Schrittzahl die Mischgeschwindigkeit ebenfalls zunimmt. Ab Schrittzahlen von $A \geq 200$ erfolgt eine asymptotische Annäherung an den Maximalwert, der im Vergleich zur thermischen Diffusion um das 2,5-fache erhöht ist. Für die Sinuspulsung bei einfacher Partikelkonzentration konnte ein solcher Trend nicht ausgemacht werden. Trotz der großen Schwankungen der hierbei erhaltenen Ergebnisse wurde eine maximale Steigerung der Mischeffizienz um das Dreifache im Vergleich zur Durchmischung durch thermische Diffusion erzielt. Die Experimente unter gleichen Parametern bei doppelter Partikelkonzentration zeigten sowohl für die Rechteck- als auch für die Sinuspulsung wiederholt den oben beschriebenen Trend. Bei Rechteckpulsung wurde eine maximale Steigerung der Mischgeschwindigkeit um das Vierfache im Vergleich zur Durchmischung durch thermische Diffusion erhalten. Die Sinuspulsung mit verfünffachter Pulsfrequenz erzielte eine maximale Mischgeschwindigkeit, die 4,5-fach erhöht war. Demnach wird mit gleicher Pulsform bei einer Steigerung der Pulsfrequenz um 400% lediglich eine um 12,5% gesteigerte Mischeffizienz erhalten, während die Erhöhung der Partikelkonzentration um nahezu 100% zu einer Steigerung um 100% führt.

Daraus folgt, dass nicht die erhöhte Partikelbewegungsfrequenz, sondern die erhöhte Konzentration an Partikeln, die ihre kinetische Energie auf die Flüssigkeitslamellen übertragen, zu einer erhöhten Mischgeschwindigkeit führt. Im Vergleich zu den Partikeltransportexperimenten ist die Konzentration in der S2-Lösung vervierfacht (vgl. Abb. 5.1). Aufgrund dieser hohen Konzentration an Partikeln ist anzunehmen, dass weitere Partikel auch oberhalb der Transportreihen angelagert werden und somit einen größeren Wechselwirkungsbereich mit den Flüssigkeitslamellen aufweisen, vor allem unter dem Aspekt, dass die Partikel während des Transports ihren Abstand zum Substrat vergrößern und damit zusätzliche Diffusionsflächen schaffen.

Eine weitere Verbesserung des Mischeffektes sollte demnach mit einer weiteren Erhöhung der Partikelkonzentration erzielt werden. Denkbar sind auch unregelmäßige Partikelbewegungsabfolgen oder der Einsatz oberflächenstrukturierter Substrate, die weitere Reibungspunkte für die Flüssigkeitslamellen bieten und somit eine Kombination von aktiver und passiver Durchmischung ermöglichen. Die Fehlerbereiche von 20% zwischen den einzelnen Doppelbestimmungen weisen vor allem darauf hin, dass eine weitere Automatisierung des Präparationspro-

zesses (etwa durch Befüllen der Mischzelle mit Hilfe von speziellen mikrofluidischen Injektionspumpen oder dem Einführen standardisierter Kanalsysteme) sowie Optimierung der Detektion, insbesondere hinsichtlich der Ortsauflösung der verwendeten Kamera, nötig sind. Der Einsatz fluoreszierender Farbstoffe mit stabiler Fluoreszenzintensität zur gesteigerten Detektionssensitivität auch bei höheren Partikelkonzentrationen bietet eine geeignete Alternative zu den bisher verwendeten Farbstoffen. Auch wäre zudem eine Kombination von Fluoreszenzfarbstoffen und geeigneten Quencher-molekülen denkbar.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die bisherigen Erkenntnisse über den domänenwandgetriebenen Transport von superparamagnetischen Partikeln auf magnetisch strukturierten EB Systemen mittels externer Magnetfelder zu erweitern sowie den Partikelmischer als praktische Anwendung des Partikeltransports zum Mischen von Volumina im Mikroliterbereich hinsichtlich seiner Effizienz zu optimieren.

Zunächst wurden *Exchange Bias* Schichtsysteme mit EB Feldern von $H_{eb} = -25$ kA/m hergestellt, die nach einem photolithographischen Prozess mit anschließender Bestrahlung durch 10 keV Helium-Ionen eine Streifenstruktur der Domänen mit einer Breite von 5 μm (10 μm Periode) bzw. 2 μm (4 μm Periode) sowie *head-to-head* und *tail-to-tail* Ausrichtung benachbarter Domänen aufwiesen. An den Domänenwänden wurden somit Streufelder erzeugt, deren Magnetfeldkomponente senkrecht zur Oberfläche des magnetischen Substrats die Anlagerung in Lösung befindlicher superparamagnetischer Partikel bedingt. Durch Anlegen modulierter externer Magnetfelder (in Rechteck-, Sinus- oder Trapezform) in x- und z-Richtung senkrecht zur magnetischen Streifenstruktur können die gebildeten Partikelreihen schrittweise entlang der x-Richtung über das Substrat transportiert werden.

Der Transport von 2 μm superparamagnetischen Partikeln über magnetisch strukturierte EB Substrate mit 5 μm Streifenbreite bei Rechteck-, Sinus- und Trapezpulsung des externen Magnetfeldes wurde bei verschiedenen Pulslängen von $t_p = 500$ ms bis $t_p = 100$ ms in Abständen von 100 ms und ab 90 ms Pulslänge in Abständen von 10 ms mit Hilfe einer Kamera (Bildwiederholungsrate 1000/s) und einer Partikeltracker Software untersucht. Dabei wurde die minimale Pulslänge, für die noch ein schrittweiser Transport beobachtet werden konnte, für Rechteckpulse zu $t_p = 60$ ms, für Sinuspulse zu $t_p = 50$ ms sowie zu $t_p = 40$ ms für Trapezpulsung ermittelt. Bei allen Pulsformen kam es für $t_p \leq t_{p,min}$ zur Oszillation der Partikel und letztendlich zum Stillstand. Die Geschwindigkeiten, die die Partikel bei individuellen Transportschritten erreichten, wiesen für alle Pulslängen mittlere Werte im Bereich von $v_m \approx 100$ $\mu\text{m/s}$ auf. Während bei der Rechteckpulsung die maximale Geschwindigkeit bei der längsten Pulslänge von $t_p = 500$ ms mit $v_{max,R} = 545 \pm 52$ $\mu\text{m/s}$ erhalten und für weitere Pulslängen weder ein steigender noch abnehmender Trend vorhanden war, zeigte sich bei Sinus-

und Trapezpulsung die Tendenz, mit geringerer Pulslänge höhere Schrittgeschwindigkeiten zu erreichen. Die Minimal- und Maximalwerte der einzelnen Schrittgeschwindigkeiten ergaben sich bei Sinuspulsung zu $v_{\min,S} = (47 \pm 12) \mu\text{m/s}$ respektive $v_{\max,S} = (124 \pm 37) \mu\text{m/s}$ sowie $v_{\min,T} = (66 \pm 17) \mu\text{m/s}$ respektive $v_{\max,T} = (183 \pm 53) \mu\text{m/s}$ bei Trapezpulsung. Es war zudem festzustellen, dass sich das Bewegungsprofil der Partikel abhängig von der angelegten Pulsform ändert. Dabei wiesen die Weg-Zeit-Diagramme der linearen Ortsänderung der superparamagnetischen Partikel von Domänenwand zur benachbarten Domänenwand bei Rechteckpulsung ein eher stufenförmiges Profil auf. Die Trajektorien der Schritte bei Sinuspulsung zeigten dagegen eine Beschleunigungsphase mit einer maximalen Beschleunigung von $a_{\max} = (13 \pm 4) \text{mm/s}^2$. Die bei Trapezpulsung erhaltenen Profile wiesen Merkmale beider Pulsängen auf und zeigten im Vergleich zu den anderen Pulsformen eher unregelmäßige Sprünge.

Experimente mit einem Gemisch aus $1 \mu\text{m}$ und $2 \mu\text{m}$ großen Partikeln auf Substraten mit $5 \mu\text{m}$ sowie $2 \mu\text{m}$ Streifenbreite verdeutlichten, dass die Bewegungsprofile für einzelne Sprünge von der Partikelgröße unabhängig sind. Es fiel jedoch auf, dass die kleineren Partikel auf den $5 \mu\text{m}$ Streifenstrukturen in einem Transportschritt teilweise die Hälfte einer Domäne überquerten, während dies bei größeren Partikeln nicht der Fall war. Zudem wurde beobachtet, dass die superparamagnetischen Partikel während eines Transportschrittes die Fokalebene der Kamera verlassen. Folglich vergrößern sie ihren Abstand zum magnetischen Substrat während eines Schrittes. Aufgrund dieser Beobachtungen und der Tatsache, dass die angelegten externen Magnetfelder zu geringe Feldstärken für eine Ummagnetisierung der Domänen aufweisen, ist es wahrscheinlich, dass der Partikeltransport durch eine Modifikation der Oberflächenpotentiale des magnetisch strukturierten Substrates verursacht wird. Der Ansatz von DONOLATO et al. liefert für den Transport bei geringen Magnetfeldstärken daher eine geeignetere Erklärungsgrundlage als der in früheren Arbeiten verwendeten DOWMAT Ansatz (vgl. Abschnitt 2.3.3). Inwiefern eine Domänenwandbewegung bei hinreichend großen Magnetfeldern zum Transport beiträgt, soll Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein, zu denen auch die Einführung von Analyse-Verfahren wie der KERR-Mikroskopie sowie die Optimierung der Partikelverfolgung durch High-Speed-Kameras mit noch höherer Bildrate und entsprechend professioneller Tracking-Software beitragen sollen. Um das Verhalten bei noch niedrigeren Pulsängen mit entsprechend geringen Verlusten der Magnetfeldstärken untersuchen zu können, ist die Verwendung eines Schichtkerns anstelle des bisherigen Ei-

sen/Stahlkerns im Elektromagnetaufbau notwendig. Der bereits hergestellte Schichtkern ist in Anhang A1 näher vorgestellt.

Weitere Experimente zeigten, dass für den Partikeltransport weder ein Magnetfeldgradient noch der bisher verwendete Spulenaufbau nötig sind. Ein Transport konnte bereits mit nur jeweils einer z- und x-Spule und Magnetfeldern von nur wenigen mT erzielt werden, was eine bedeutende Vereinfachung für die Miniaturisierung des Transportaufbaus und die Integration in ein mikrofluides System, wie beispielsweise *Lab-on-a-chip* Systeme oder tragbare medizinische Schnelltests (*point-of-care* Systeme), die heute bereits zur Blutzuckermessung, Feststellung einer Schwangerschaft oder zum Testen einer Blutprobe auf Krankheiten wie Rheuma oder AIDS eingesetzt werden, darstellt.^[SK08]

Die Anwendung des Partikeltransports in einer grundlegenden Komponente eines aktiven mikrofluiden Mischsystems war Untersuchungsobjekt des zweiten Teils dieser Arbeit. Der in [Hol11] entwickelte Partikelmischer sollte hinsichtlich der Mischeffizienz optimiert werden. Dazu wurden zunächst Änderungen am experimentellen Aufbau vorgenommen, die eine Detektion des Mischvorgangs ohne Unterbrechung der Magnetpulsung erlaubten und zudem die Reproduzierbarkeit durch konstante Anfangsbedingungen für jedes neue Experiment steigerten. Auch in dieser Arbeit wurde der Mischerfolg über die auf den Maximalwert normierte Intensität der Segregation I_S nach DANCKWERTS quantifiziert, wobei die zeitliche Änderung der Intensität der Segregation (Mischgeschwindigkeit) ein Maß für die Effizienz des Mixers darstellt.

Die jeweils in Doppelbestimmung durchgeführten Mischexperimente wurden zum einen bei Rechteckpulsung mit einer Pulslänge von $t_p = 500$ ms und zum anderen bei Sinuspulsung mit $t_p = 100$ ms Pulslänge für Schrittzahlen zwischen $A = 50$ und $A = 500$ analysiert. Dabei wurden zunächst Lösungen mit der gleichen Konzentration an Partikeln wie in [Hol11] und der doppelten Konzentration an den Farbstoffen Titangelb und Coomassie Brillant Blau G250, die einer Kontrastverbesserung dienen sollte, verwendet. Die Experimente bei Rechteckpulsung zeigten, dass eine Erhöhung der Schrittzahl zu einer gesteigerten Änderungsrate der Intensität der Segregation führt, die ab Schrittzahlen von $A = 200$ eine maximale Steigerung um das 2,5-fache der Mischgeschwindigkeit v_{mix} im Vergleich zur Durchmischung durch thermische Diffusion mit $v_{\text{mix,th}} = -dI_S/dt = (4,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ aufwies. Für die Sinuspulsung konnte dieser Trend nicht beobachtet werden. Die maximale Mischgeschwindigkeit wurde bei einer

Schrittzahl von $A = 150$ zu $v_{\text{mix}} = -dI_S/dt = (6 \pm 1) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ermittelt und zeigt damit eine 3-fache Steigerung im Vergleich zur Durchmischung durch thermischen Diffusion. In nachfolgenden Experimentierreihen wurde die Partikelkonzentration in den Farbstoff-Partikel-lösungen verdoppelt. Für beide Modulationsformen wurde die Tendenz einer Steigerung der Änderungsrate der Intensität der Segregation bei erhöhter Schrittzahl beobachtet, wobei die Maximalwerte bei der höchsten Schrittzahl von $A = 500$ erreicht wurden. Es konnten so bei Vergleich mit den Mischgeschwindigkeiten bei passiver Durchmischung durch thermische Diffusion maximale Steigerungen um das 4-fache mit $v_{\text{mix}} = -dI_S/dt = (8,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (Rechteck) respektive um das 4,5-fache mit $v_{\text{mix}} = -dI_S/dt = (9,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (Sinus) erzielt werden. Daraus folgt, dass vor allem eine Erhöhung der Partikelkonzentration zu einer signifikanten Erhöhung der Mischgeschwindigkeit und damit -effizienz beiträgt. Die Abweichungen einer Bestimmung vom Mittelwert in einer Doppelbestimmung von 20% bei Anfangsintensitäten der Segregation, die für alle Experimente einer Experimentierreihe lediglich Abweichungen von 8% aufweisen, deuten darauf hin, dass vor allem die Ortsauflösung der Detektion verbessert werden muss. Da gegenwärtige Experimente bereits zeigen, dass der Partikeltransport mit einem wesentlich vereinfachten Magnetaufbau möglich ist, ergeben sich für Kamera und Beleuchtung umfangreiche Möglichkeiten der Positionierung. Zudem sollte unter der Annahme, dass für das Strömungsverhalten ähnliche physikalische Randbedingungen gelten, ein verringertes Aspektverhältnis von Kanalhöhe zu Partikelgröße zu einer weiteren Steigerung der Mischeffizienz führen. Erste Kanalstrukturen mit verkleinerten lateralen Dimensionen wurden bereits durch mechanisches Ätzen von Glas hergestellt. Dieser Prozess wird in Anhang A2 näher vorgestellt. Die Kanalbreiten und Kanaltiefen der so prozessierten Gläser konnten mit einem Oberflächenprofilometer vom Typ *Veeco Dektak 3030* zu 1 mm respektive 20 μm ermittelt werden. Da eine manuelle Befüllung derartig mikroskopischer Kanalsysteme nicht möglich ist, sollten bei zukünftigen Untersuchungen Injektionspumpen für den Mikroliterbereich zum Einsatz kommen. Ebenso müsste für eine effektive Segregation der Flüssigkeiten vor dem eigentlichen Mischprozess für derartig kleine Kanalabmessungen auf ein dynamisches System übergegangen werden. In einem solchen können die Farbstofflösungen gleichzeitig in einen beispielsweise Y-förmigen Kanal injiziert werden und in diesem bei fortlaufender Injektion durch Partikelbewegung gemischt werden. Erste Entwürfe der Masken für entsprechende Kanalstrukturen sind bereits vorhanden.

Anstelle von Glas ist auch der Einsatz von Weich-Polymeren wie PDMS denkbar, in welche Kanalstrukturen durch spezielle Stempelverfahren eingebracht werden können. So wäre die

schnelle Fertigung mehrerer äquivalenter Mischsysteme möglich, die wiederum in größere mikrofluide Systeme eingesetzt werden können. Vor allem in Hinblick auf die Integration des Mischers in ein biosensorisches System bieten standardisierte Herstellungsverfahren, wie das Ätzen oder Stempeln von Kanalstrukturen mit Hilfe entsprechender Templates, eine vielversprechende Option, die durch einen vereinfachten Magnetaufbau und den Einsatz biochemisch funktionalisierter Partikel ergänzt wird.

Literaturverzeichnis

- [AC98] Ambrose, T. und C. L. Chien. *Dependence of exchange coupling on antiferromagnetic layer thickness in NiFe/CoO bilayers*. Journal of Applied Physics, 83(11), 6822 (1998).
- [Alb08] Albrecht, A. *Positionierung von Mikropartikeln auf magnetisch strukturierten Substraten*. Diplomarbeit, Universität Kassel (2008).
- [AP06] Atkins, P. W. und J. Paula. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, 4. Auflage (2006).
- [Bak11] Baker, M. *A living system on a chip*. Nature, 471, 661 (2011).
- [Bar03] Baranyai, A. *The kinetics of mixing and the fluctuation theorem in ideal mixtures of two-component model fluids*. Journal of Chemical Physics, 119(4), 2144 (2003).
- [BDS10] Bryan, M. T., J. Dean, T. Schrefl, F. E. Thompson, J. Haycock und D. A. Allwood. *The effect of trapping superparamagnetic beads on domain wall motion*. Applied Physics Letters, 96, 192503 (2010).
- [BG04] Biswal, S. L. und A. P. Gast. *Micromixing with linked chains of paramagnetic particles*. Analytical Chemistry, 76(21), 6448 (2004).
- [BL59] Bean, C. P. und J. D. Livingston. *Superparamagnetism*. Journal of Applied Physics, 30(4), 120S (1959).
- [BM11] Bahadorimehr, A. und B. Y. Majlis. *Fabrication of glass-based microfluidic devices with photoresist as mask*. Electronics and Electrical Engineering, 10(116), 1392 (2011).
- [BQG86] Binnig, G., C. F. Quate und C. Gerber. *Atomic force microscope*. Physical Review Letters, 56(9), 930 (1986).
- [Bro63] Brown, W. F. Jr. *Thermal fluctuations of a single-domain particle*. Physical Review, 130, 1677 (1963).
- [BS05] Bergmann, L. und C. Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik: Festkörper*. De Gruyter, 2. Auflage (2005).
- [BW07] Bothe, D. und H.-J. Warnecke. *Berechnung und Beurteilung strömungsbasierter komplex-laminarer Mischprozesse*. Chemie Ingenieur Technik, 79(7), 1001 (2007).

- [Che12] Chemicell GmbH. *Technisches Datenblatt: SiMAG-Silanol*. (2012).
- [Dan52] Danckwerts, P. V. *The definition and measurement of some characteristics of mixtures*. Appl. sci. Res., 3, 279 (1952).
- [DCB00] Dario, P., M. C. Carrozza, A. Benvenuto und A. Menciassi. *Micro-systems in biomedical applications*. J. Micromech. Microeng., 10, 235 (2000).
- [DDH12] Donolato, M., B. T. Dalslet und M. F. Hansen. *Microstripes for transport and separation of magnetic particles*. Biomicrofluidics, 6, 024110 (2012).
- [DI00] Digital Instruments, Veetro Metrology Group. *Scanning Probe Microscopy – Training Notebook*. Version 3.0 (2000).
- [EEW06] Ehresmann, A., D. Engel, T. Weis, A. Schindler, D. Junk, J. Schmalhorst, V. Höink, M. D. Sacher und G. Reiss. *Fundamentals for magnetic patterning by ion bombardment of exchange bias layer systems*. Phys. stat. sol. (b), 243(1), 29 (2006).
- [Ehr04] Ehresmann, A. *He-ion bombardment induced exchange bias modifications: Fundamentals and applications*. Recent Res. Devel. Applied Phys., 7, 1 (2004).
- [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*. J. Phys. D: Appl. Phys., 38(6), 801 (2005).
- [EKJ03] Engel, D., A. Kronenberger, M. Jung, H. Schmoranzer, A. Ehresmann, A. Paetzold und K. Röhl. *Exchange anisotropy modification in NiO/NiFe bilayers by ion bombardment*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 263, 275 (2003).
- [ELW11] Ehresmann, A., D. Lengemann, T. Weis, A. Albrecht, J. Langfahl-Klabes, F. Göllner und D. Engel. *Asymmetric magnetization reversal of stripe-patterned exchange bias layer systems for controlled magnetic particle transport*. Advanced Materials, 23, 5568 (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).
- [Fon59] Foner, S. *Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer*. The Review of Scientific Instruments, 30(7), 548 (1959).
- [FPM02] Fassbender, J., S. Poppe, T. Mewes, A. Mougin, B. Hillebrands, D. Engel, M. Jung, A. Ehresmann, H. Schmoranzer, G. Faini, K. J. Kirk und J. N. Chapman. *Magnetization reversal of exchange bias double layers magnetically patterned by ion irradiation*. Phys. stat. sol. (a), 189(2), 439 (2002).

- [GBJ93] Gravesen, P., J. Branebjerg und O. S. Jensen. *Microfluidics – a review*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 3, 168 (1993).
- [Ger10] Gerthsen, C. *Physik*. Springer, 20. Auflage (2010).
- [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).
- [Göl11] Göllner, F. *Milieuabhängigkeit der Geschwindigkeit magnetischer Partikel bei ihrer Bewegung durch magnetische Gradientenfelder auf magnetisch strukturierten Proben*. Diplomarbeit, Universität Kassel (2011).
- [Gub09] Gubin, S. P. (Ed.) *Magnetic nanoparticles*. Wiley-VCH (2009).
- [HDM06] Hergt, R., S. Dutz, R. Müller und M. Zeisberger. *Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy*. J. Phys.: Condens. Matter, 18, 2919 (2006).
- [HGL90] Hartmann, U., T. Göddenhenrich, H. Lemke und C. Heiden. *Domain-wall imaging by force microscopy*. Trans. Magn., 26, 1512 (1990).
- [HLG12] Holzinger, D., D. Lengemann, F. Göllner, D. Engel und A. Ehresmann. *Controlled movement of superparamagnetic bead rows for microfluid mixing*. Applied Physics Letters, 100, 153504 (2012).
- [HLS05] Hessel, V., H. Löwe und F. Schönfeld. *Micromixers - a review on passive and active mixing principles*. Chemical Engineering Science, 60, 2479 (2004).
- [Hol11] Holzinger, D. *Oberflächennaher Transport magnetischer Partikel über Domänenwandbewegung zum Mischen chemischer Agenzien*. Diplomarbeit, Universität Kassel (2011).
- [HS09] Hubert, A. und R. Schäfer. *Magnetic domains: The analysis of magnetic microstructures*. Springer, 3. Auflage (2009).
- [HZ07] Haeberle, S. und R. Zengerle. *Microfluidic platforms for lab-on-a-chip applications*. Lab on a chip, 7, 1094 (2007).
- [IJT04] Iliescu, C., J. Jing, F. E. H. Tay, J. Miao und T. Sun. *Characterization of masking layers for deep wet etching of glass in an improved HF/HCl solution*. Surface and Coatings Technology, 198, 314 (2005).
- [IL09] Ibach, H. und H. Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer, 7. Auflage (2009).
- [Isr11] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, 3. Auflage (2011).

- [Koo97] Koon, N. C. *Calculations of exchange bias in thin films with ferromagnetic/antiferromagnetic interfaces*. Physical Review Letters, 78(25), 4865 (1997).
- [KR08] Kunz, A. und S. C. Reiff. *Fast domain wall motion in nanostripes with out-of-plane fields*. Applied Physics Letters, 93, 082503 (2008).
- [LZJ07] Lang, X. Y., W. T. Zheng und Q. Jiang. *Dependence of the blocking temperature in exchange biased ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers on the thickness of the antiferromagnetic layer*. Nanotechnology, 18(15), 1 (2007).
- [Mal87] Malozemoff, A. P. *Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces*. Physical Review B, 35(7), 3679 (1987).
- [MB56] Meiklejohn, W. H. und C. P. Bean. *New magnetic anisotropy*. Physical Review, 102(5), 1413 (1956).
- [MB57] Meiklejohn, W. H. und C. P. Bean. *New magnetic anisotropy*. Physical Review, 105(3), 904 (1957).
- [Mei62] Meiklejohn, W. H. *Exchange anisotropy – A review*. Journal of Applied Physics, 33(3), 1328 (1962).
- [Mic12] Micromod Partikeltechnologie GmbH. *Technisches Datenblatt, Sicherheitsdatenblatt micromer®-M PEG-COOH*. (2012).
- [MNC05] McGrouther, D., W. A. P. Nichols, J. N. Chapman und S. McVitie. *Focused ion beam irradiation of ferromagnetic thin films in the presence of an applied field*. J. Phys. D: Appl. Phys., 38, 3348 (2005).
- [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).
- [NGW10] Ngom, B., Y. Guo, X. Wang und D. Bi. *Development and application of lateral flow test strip technology for detection of infectious agents and chemical contaminants: a review*. Anal. Bioanal. Chem., 397, 1113 (2010).
- [Nee49] Néel, L. *Influence des fluctuations thermique sur l'aimantation de grains ferromagnétique très fins*. C. R. Acad. Sci., 228, 664 (1949).
- [NS99] Nogués, J. und I. K. Schuller. *Exchange Bias*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 192, 203 (1999).

- [NW04] Nguyen, N.-T. und Z. Wu. *Micromixers – a review*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 15, R1 (2005).
- [Ohr02] Ohring, M. *Materials science of thin films: Deposition and structure*. Academic Press, 2. Auflage (2002).
- [OLS03] Oura, K., V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov und M. Katayama. *Surface Science: An Introduction*. Springer, 1. Auflage (2003).
- [Ott89] Ottino, J. M. *The kinematics of mixing: stretching, chaos and transport*. Cambridge texts in applied mathematics. Cambridge University Press (1989).
- [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).
- [Sch08] Schmidt, C. *Untersuchungen zur Zeitabhängigkeit ionenbeschussinduzierter Modifikationen der Austauschverschiebung in Exchange-Bias-Schichtsystemen*. Diplomarbeit, Universität Kassel (2008).
- [Sco93] Scofield, J. H. *Frequency-domain description of a lock-in amplifier*. American Journal of Physics, 62(2), 129 (1993).
- [SK08] Sia, S. K. und L. J. Kricka. *Microfluidics and point-of-care testing*. Lab on a Chip, 8, 1982 (2008).
- [SM99] Stiles, M. D. und R. D. McMichael. *Model for exchange bias in polycrystalline ferromagnet-antiferromagnet bilayers*. Physical Review B, 59(5), 3722 (1999).
- [Sur06] Surface Imaging Systems GmbH. *UltraObjective SIScanPanel Benutzerhandbuch*. (2006).
- [TJF07] Tierno, P., T. H. Johansen und T. M. Fischer. *Magnetically driven colloidal microstirrer*. J. Phys. Chem. B, 111(12), 3077 (2007).
- [TM06] Tipler, P. A. und G. Mosca. *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*. Spektrum, 2. Auflage (2006).
- [VFO08] Vallejo-Fernandez, G., L. E. Fernandez-Outon und K. O'Grady. *Antiferromagnetic grain volume effects in metallic polycrystalline exchange bias systems*. Journal of Physics D: Applied Physics, 41, 1 (2008).
- [Was05] Waser, R. (Editor). *Nanoelectronics and information technology*. Wiley-VCH, 2. Auflage (2005).
- [Wei09] Weis, T. *Fernsteuerung superparamagnetischer Partikel und Charakterisierung von Magnetkraftmikroskopiespitzen in externen Magnetfeldern mit magnetisch strukturierten Substraten*. Dissertation, Universität Kassel (2009).

- [WFB05] 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).
- [Wün01] Wünsch, O. *Strömungsmechanik des laminaren Mischens*. Springer (2001).
- [WW06] Weibel, D. B. und G. M. Whitesides. *Applications of microfluidics in chemical biology*. Current Opinion in Chemical Biology, 10, 584 (2006).
- [WZC08] Wang, Y., J. Zhe, B. T. F. Chung und P. Dutta. *A rapid magnetic particle driven micromixer*. Microfluid Nanofluid, 4, 375 (2008).
- [YES07] Yellen, B. B., R. M. Erb, H. S. Son, R. Hewlin, Jr., H. Shang und G. U. Lee. *Traveling wave magnetophoresis for high resolution chip based separations*. Lab on a Chip, 7, 1681 (2007).
- [YFF02] Yellen, B., G. Friedmann und A. Feinerman. *Analysis of interactions for magnetic particles assembling on magnetic templates*. Journal of Applied Physics, 91(10), 8552 (2002).
- [ZBL03] Ziaie, B., A. Baldi, M. Lei, Y. Gu und R. A. Siegel. *Hard and soft micromachining for BioMEMS: review of techniques and examples of applications in microfluidics and drug delivery*. Advanced Drug Delivery Reviews, 56, 145 (2004).
- [ZLH08] Zhang, M. Y., Lee, P. J., Hung, P. J., Johnson, T., Lee, L. P. und M. R. K. Morfrad. *Microfluidic environment for high density hepatocyte culture*. Biomed Microdevices, 10(1), 117 (2008).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danken.

Zunächst möchte ich Prof. Dr. ARNO EHRESMANN für die Möglichkeit, die Diplomarbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen sowie die interessante Aufgabenstellung danken. Seine aufgeschlossene und freundliche Art haben für eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre gesorgt. Daran anschließend danke ich Dr. DIETER ENGEL für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit, die freundliche Einführung in die Arbeitsgruppe sowie die fachlichen Anregungen.

DENNIS HOLZINGER danke ich für die sehr gute Betreuung meiner Diplomarbeit, bei der er mir stets mit seiner fachlichen Kompetenz und seinem Interesse zur Seite stand. Er ließ sich auch durch die abwegigsten Fragen nie aus der Ruhe bringen und zeigte in der Endphase noch einmal großen Arbeitseinsatz.

Prof. Dr. HILLMER und Prof. Dr. REITHMAIER danke ich für die Bereitstellung der Reinraumtechnologie, sowie NATALIE WORAPATTRAKUL, SABRINA SCHUDY, Dr. VOLKER VIERECK und ANITA DÜCK für die experimentelle Hilfestellung und die Einführung in verschiedenste Verfahrenstechniken. HOLGER THIEDE aus dem Fachgebiet *Trennende und fügende Fertigungsverfahren* danke ich für die freundliche Unterstützung bei der Fertigung des Schichtkerns. ANDREAS WINZENBURG danke ich für die experimentellen Hilfestellungen, insbesondere für das Bereitstellen eines ständig benötigten Chloroformnachschubs und die Leihgabe diverser Labormaterialien.

Bei unserem Techniker ANDREAS NEHLS möchte ich mich für die Unterstützung bei technischen und persönlichen Fragen aller Art danken. Ohne seine Hilfestellungen wäre die experimentelle Realisierung dieser Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

An die weiteren Mitglieder der Arbeitsgruppe: FLORIAN AHREND, MANUEL FOHLER, ALEXANDER GAUL, ANDREAS HANS, HENNING HUCKFELDT, BENJAMIN KAMBS, Dr. ANDRÉ KNIE, SEBASTIAN KÜBLER, DANIEL LENGEMANN, MARKUS MEYL, HANS-CHRISTIAN MILDE, CHRISTIAN OZGA, CAROLA PFITZMANN, PHILIPP REISS, PHILIPP SCHMIDT, ANDREAS

STRICKER, ANDREA WECKER sowie NORBERT ZINGSEM richtet sich mein Dank für die angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre sowie die schönen gemeinsamen Feiern. Insbesondere meinen aktuellen Zimmergenossen FLORIAN GEORG, DAVID GRÜBER, NICOLAS MÜGLICH und TIMO UELTZHÖFFER danke ich für die schöne gemeinsame Zeit, dabei vor allem für die (meist willkommene) Ablenkung mit hochwissenschaftlichen Fragestellungen.

Meinen Freunden möchte ich für die immer währende Unterstützung, das Verständnis und die Geduld in zeitweise schwierigen Phasen danken. Vor allem in der Endphase dieser Arbeit gaben mir die Gespräche und langen Telefonate immer wieder dringend benötigte Motivation und Kraft. Meiner Mutter ASTRID und meiner Oma HERTA sowie meiner gesamten Familie möchte ich dafür danken, dass sie immer an mich geglaubt und mich tatkräftig unterstützt haben. Ohne ihre Ermutigungen sowie kleine und große Hilfestellungen wäre es mir nicht möglich gewesen, mein Studium so reibungslos zu absolvieren. Und da auch Maschinen eine Seele haben, danke ich abschließend meiner BRUMMSEL und meinem SCHLEPPI dafür, dass sie mir in der Endphase der Diplomarbeit kaum Probleme bereitet und brav ihren Dienst verrichtet haben.

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

Anhang A

Herstellung eines Schichtkerns

In Abschnitt 4.2 wurde bereits angedeutet, dass der bisher verwendete Magnetkern aus massivem Eisen bzw. Automatenstahl für die geforderten Umpolfrequenzen ein zu langsames Ummagnetisierungsverhalten durch Wirbelströme aufzeigt. Durch das veränderliche Magnetfeld werden dabei im Eisenkern Ströme induziert, die ihrerseits durch die LORENTZ-Kraft im Magnetfeld gebremst werden. Skin-Effekte im Kupferdraht, die bei hochfrequenten Wechselfeldern ähnliche Effekte in den Spulen selbst erzeugen, werden hierbei vernachlässigt, da die bisher genutzten Felder kaum 25 Hz überschreiten. Die Energie der im Eisenkern induzierten elektrischen Felder \vec{E} wird dabei hauptsächlich in Wärme umgewandelt, was einen Leistungsverlust des Elektromagneten zur Folge hat. Diese sogenannten JOULE-Verluste lassen sich durch die Leistungsdichte – also Verlustleistung pro Volumeneinheit – für einen Kern der Dicke d durch:^[Ger10]

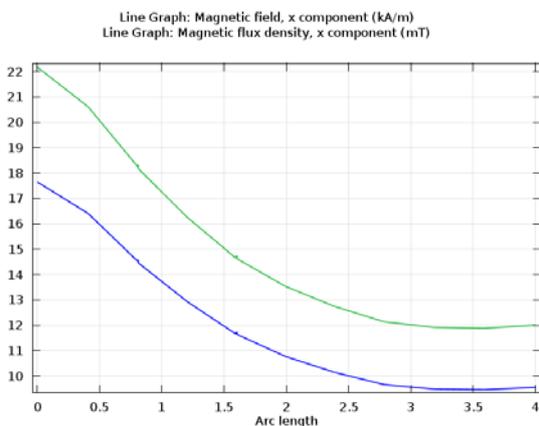
$$j E = \sigma E^2 = \sigma d^2 (\partial B / \partial t)^2 / 4 \quad (\text{A.1})$$

mit den Beträgen der Stromdichte σ , des elektrischen Feldes E und des sich zeitlich ändernden Magnetfeldes $\partial B / \partial t$ beschreiben. Für ein sinusförmiges Wechselfeld mit der Kreisfrequenz ω wird der Ausdruck:^[Ger10]

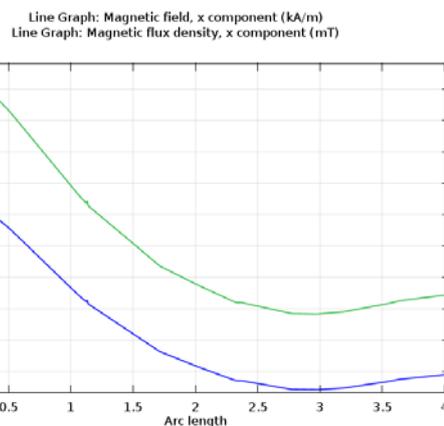
$$j E = \sigma E^2 = \sigma d^2 \omega^2 B^2 / 6 \quad (\text{A.2})$$

erhalten. In beiden Fällen ist die Verlustleistung pro Volumeneinheit proportional zum Quadrat der Kerndicke bzw. Blechstärke. Je dünner das verwendete Material, desto geringer sind die Leistungsverluste. Bei einem Schichtkern werden aus diesem Grund mehrere dünne und gegeneinander isolierte Bleche aus weichmagnetischem Material gestapelt und miteinander zu einem Gesamtkern verbunden. Ein solcher Schichtkern wurde für den xy-Elektromagnetaufbau mit Unterstützung des Fachbereichs *Trennende und fügende Fertigungsverfahren* der Universität Kassel angefertigt. Er weist die gleichen Abmessungen wie der vorherige Kern auf, besteht dabei aber nur aus zwei Teilen, die über einen Winkel miteinander verschraubt werden können. So ist es möglich, die Spulenzahl zu variieren. Die verwendeten Elektrobleche der Firma *Waasner* mit einer Blechstärke von 0,5 mm in der Qualität M330-50A (3,30 W/kg Verlustleistung) wurden zunächst gereinigt und bei 80 °C im Ofen vorge-

heizt. Dann wurden sie mit einem Backlack der Firma *Albesiano Sisa* beidseitig bestrichen und bei 130 °C für 1,5 Stunden gebacken. Um die Bleche irreversibel zu verbinden, wurden sie während des Backens durch Aluminiumbleche und Eisenklotze beschwert. Die Dicke einer Lackschicht nach der Abkühlung betrug nur noch 100 bis 200 µm; insgesamt wurden 38 Blechschichten miteinander verbacken, sodass die Gesamtdicke des früheren Kerns erreicht wurde. Die dielektrische Stärke bzw. Durchschlagfestigkeit des Lackes ist mit 2000 V/0,025 mm angegeben. Das heißt, erst bei Spannungen von über 2000 V ist keine Isolierung der Bleche mehr gegeben und es kann zur Funkenbildung kommen. Erste Messungen zeigen, dass bei gleicher Stromstärke für die xy-Spulen wesentlich größere Magnetfelder erhalten werden (bei $I = 2A$ bis zu 30 kA/m mittig zwischen den Polschuhen) und selbst bei Rechteckpulsung die Magnetfelder fast instantan aufgebaut wurden. Zweidimensionale Simulationen des bestehenden Kerns sowie des durchgängigen Schichtkerns, der als verlustfreies Weicheisen mit einer relativen Permeabilität μ_r von 50000 angenähert wurde, mit der Software *Comsol Multiphysics* konnten diese Magnetfeldstärken belegen (siehe Abb. A.1).



Alter Kern mit Eisen und Automatenstahl



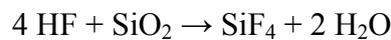
durchgängiger Schichtkern

Abbildung A.1: Aus den Simulationen mit *Comsol Multiphysics* erhaltene Graphen für die magnetische Feldstärke (blau) in kA/m und die magnetische Flussdichte (grün) in mT. Das Magnetfeld wurde entlang einer mittigen Linie zwischen den Polschuhen gemessen. Der Schichtkern wurde dabei als verlustfreies Weicheisen mit $\mu_r = 50000$ angenähert.

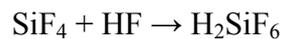
Anhang B

Chemisches Ätzen von Glas

Der Vorteil von Glas in mikrofluidischen Strukturen liegt neben der Transparenz und den vielfältigen Bearbeitungsmöglichkeiten auch in der Beständigkeit gegen die meisten Chemikalien. Eine Ausnahme bildet in Wasser gelöster Fluorwasserstoff HF – auch als Flusssäure bekannt. Diese ist in der Lage, Siliziumdioxid SiO_2 unter Bildung von Siliziumtetrafluorid SiF_4 und Wasser aufzulösen:



In einer weiteren Reaktion entsteht dann aus Siliziumtetrafluorid und Fluorwasserstoff Hexafluoridokieselsäure H_2SiF_6 :



Zum kontrollierten Ätzen von Strukturen wird oftmals das sogenannte *buffered oxide etch* (BOE) verwendet. Dabei handelt es sich um eine Mischung aus Flusssäure und Ammoniumfluoridlösung NH_4F , die den Ätzprozess im Vergleich zur reinen Flusssäure je nach gewähltem Verhältnis der beiden Bestandteile deutlich verlangsamt. Damit werden die bei *top-down* Prozessen verwendeten Lacke nicht angegriffen und die Strukturen in der erwünschten Tiefe geätzt. Desweiteren kann der Mischung Salzsäure HCl hinzugefügt werden. Da Glas neben Siliziumdioxid noch weitere Oxide wie Calciumoxid CaO , Magnesiumoxid MgO oder Aluminiumoxid Al_2O_3 enthält, können bei der Behandlung mit Flusssäure unlösliche Fluoride entstehen, die sich auf der Glasoberfläche abscheiden und an dieser Stelle ein weiteres Abtragen verhindern. Dies führt zu einer rauen und dadurch trüben Oberfläche. Die Salzsäure wandelt diese unlöslichen Produkte in lösliche Chloride um und es wird somit eine glatte Oberfläche erhalten.^[LJT04] Durch entsprechende Mengenverhältnisse können somit Ätztiefe und Oberflächenrauigkeit genau eingestellt werden.

Es wurden, grob der Versuchsvorschrift von [BM11] für einen BOE-Ätzprozess folgend, Kanalstrukturen in die verwendeten Deckgläser geätzt, die zuvor mit *AZ nLof 2070* Photolack beschichtet und über entsprechende Masken unter einer UV-Lampe belichtet wurden. Dabei konnten Kanäle mit etwa 20 μm Tiefe und 1 mm Breite hergestellt werden. Die Deckgläschen wurden zum Befüllen ohne weitere Trennung durch eine Silikonmaske direkt auf den magne-

tischen Substraten platziert. Zudem wurden weichere NBR O-Ringdichtungen im Probenhalter verwendet, um das nun nicht mehr durch die Silikonmaske fixierte Deckglas bei Verschließen des Halters nicht vom Substrat abzuheben. Eine manuelle Befüllung mittels EPENDORF-Pipette erwies sich jedoch als ungeeignet, ebenso die Befüllung mit Hilfe eines T-förmigen Schlauchsystems und einer Spritzenpumpe der Firma *Fresenius*. Die Kapillarkräfte durch die verkleinerten Kanäle waren in beiden Fällen so stark, dass die von einer Seite der Kanalstruktur eingefüllte Flüssigkeit sofort durch den gesamten Kanal „gezogen“ wurde. Abhilfe würde die Verwendung zweier baugleicher Spritzenpumpen (für den μL -Bereich) schaffen.