



Bachelorarbeit

**Charakterisierung des fernsteuerbaren Transports  
magnetischer Mikropartikel in transversalen  
Strömungsfeldern**

Studiengang: Nanostrukturwissenschaften

Meike Reginka

23. September 2015



*Nicht jeder, der tat was er konnte, konnte auch, was er tat.*  
Gerhard Uhlenbruck, Mediziner und Aphoristiker



ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, dass ich die Bachelorarbeit 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



## HÄUFIG VERWENDETE ABKÜRZUNGEN

AF	Antiferromagnet
DW	Domänenwand
EB	<i>Exchange Bias</i>
F	Ferromagnet
LOC	<i>lab-on-a-chip</i>
MFL	Magnetfeldlandschaft
PDMS	Polydimethylsiloxan
PMMA	Polymethylmethacrylat
SPP	superparamagnetisches Partikel
VSM	Vibrationsmagnetometer
<i>hh</i>	<i>head-to-head</i> Magnetisierungsrichtung an einer DW
<i>tt</i>	<i>tail-to-tail</i> Magnetisierungsrichtung an einer DW





<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Magnetische Materialien . . . . .	5
2.1.1	Para- und Diamagnetismus . . . . .	6
2.1.2	Ferro- und Antiferromagnetismus . . . . .	6
2.1.3	Ursachen des kooperativen Magnetismus . . . . .	8
2.2	Exchange Bias . . . . .	11
2.3	Mikrofluidik . . . . .	15
2.4	SPP Transport . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Experimentelle Realisierung</b>	<b>23</b>
3.1	Mikrofluidische Probenkammer . . . . .	23
3.1.1	Herstellung eines magnetisch strukturierten Schichtsystems . . . . .	23
3.1.2	Charakterisierung der EB-Schichtsysteme . . . . .	25
3.1.3	Herstellung einer PDMS-Flusszelle . . . . .	27
3.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Ergebnisteil</b>	<b>35</b>
4.1	Auswertung von Partikelgeschwindigkeiten . . . . .	35
4.2	Transportgeschwindigkeiten von SPPs . . . . .	37
4.3	SPPs in transversalen Strömungsfeldern . . . . .	40
<b>5</b>	<b>Diskussion und Ausblick</b>	<b>47</b>
5.1	Luftblasen . . . . .	47
5.2	Versiegelung mikrofluidischer Probenkammern . . . . .	51
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>53</b>



In einem Zeitalter, in dem die Lebensqualität einer Gesellschaft stark durch die verschiedensten Aspekte des Themas Gesundheit geprägt ist und in dem medizinische Aufwendungen unter anderem wegen des demographischen Wandels immer wichtiger und häufiger werden, ist der Trend der Miniaturisierung von biotechnologischen und medizinischen Diagnose- und Analysemethoden deutlich zu erkennen.<sup>[Bru08,PH03]</sup> Das Schrumpfen konventioneller Labormethoden und Analyseverfahren auf laterale Dimensionen im Bereich von Zentimetern bietet viele Vorteile. Die Entwicklung von kompakten und portablen Mikrofluidik-Systemen für (bio-)chemische Analysen und medizinische Diagnostik verspricht eine Reduzierung des benötigten Probenvolumens auf die Mikroliterskala.<sup>[PH03,Li10]</sup> Daneben werden auch kleinere Volumina von Nachweisreagenzien, Lösungsmittelmengen und anderen Verbrauchsmaterialien benötigt sowie gleichzeitig der Entsorgungsaufwand verringert.<sup>[PH03,Li10]</sup> Die Integration von mikrofluidischen Bauteilen wie Pumpen, Ventilen, Trennsystemen und Detektoren auf einem einzigen Chip (LOC, engl. *lab-on-a-chip* oder  $\mu$ -TAS, engl. *micro total analysis system*) ermöglicht die Kombination aller konventionellen Prozessschritte auf kleinstem Raum: Vom Konzentrieren des Analytvolumens über dessen Vorbearbeitung, Durchmischung mit Nachweisreagenzien und Trennung von nicht nachzuweisender Substanz bis hin zur Analyse.<sup>[PH03]</sup> Die Entwicklung solcher Systeme verspricht kürzere Analysezeiträume, eine erhöhte Nachweissensitivität und gleichzeitig verringerte Kosten.<sup>[PH03]</sup> Dementsprechend ist der Einfluss von mikrofluidischen Neuerungen von großer Bedeutung für die Biotechnologie, Pharmazie, Medizin, Forensik und auch für die Grundlagenforschung.<sup>[Bru08]</sup>

Für den Bereich der Mikrofluidik hat sich die Verwendung von polymerbasierten Flusszellen durchgesetzt, da Silikon-Elastomere wie z.B. Polydimethylsiloxan (PDMS) flexible Eigenschaften bieten und im Laboralltag leicht zu handhaben sind.<sup>[Bru08]</sup> Bei der Verwendung von Mikrofluidik-Systemen ist das Zusammenspiel der verschiedenen, wirkenden Kräfte nicht zu vernachlässigen, da bei der Miniaturisierung das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis zunimmt und daher andere als die für makroskopische Anwendungen relevanten Kräfte in den Fokus treten.

Das in der Arbeitsgruppe EHRESMANN etablierte Konzept zum gerichteten Transport superparamagnetischer Kern-Schale-Partikel (SPP) oberhalb maßgeschneiderter *Exchange-Bias* (EB)-

Dünnschichtsysteme, die über eine definierte magnetische Strukturierung verfügen, kann als Technologieplattform für mikrofluidische Analysesysteme bzw. Biosensoren eingesetzt werden. Hierdurch kann zum einen die Beschleunigung des Durchmischens von Analytsubstanz mit Nachweisreagenzien durch die Erzeugung konvektiver Strömungsfelder mittels des gerichteten Transports magnetischer Partikel erreicht werden. Zum anderen ermöglicht eine chemische Kopplung von zu analysierenden Stoffen an die magnetischen Partikel eine Erhöhung des Massetransports zwecks der Steigerung der biochemischen Interaktionsrate. Die Steuerung des Transports und dessen Verwendung zur aktiven Durchmischung in einer mikrofluidischen Umgebung sind weitestgehend untersucht,<sup>[HLG12]</sup> sodass in einem nächsten Schritt die Implementation des Konzeptes in ein mikrofluidisches System, das von außen kontrolliert mit verschiedenen Flüssigkeiten befüllt wird, erprobt werden soll. Durch das Einbringen von Flüssigkeitsvolumina in eine mikrofluidische Flusszelle werden die darin transportierten Partikel Strömungen ausgesetzt, wobei die Kenntnis über deren Einfluss von entscheidender Bedeutung für die Verwendung der Methode in einem LOC-Systems ist.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es daher, zunächst weiterführende Untersuchungen zum gerichteten Transport superparamagnetischer Mikropartikel in Abhängigkeit von den Eigenschaften der verwendeten EB-Systeme hinsichtlich ihrer Ferromagnetschichtdicke durchzuführen. Auf Grundlage der Arbeiten von AHREND *et al.* und HOLZINGER *et al.* sollte hierdurch eine Veränderung der für den Transport verantwortlichen, magnetischen Feldlandschaft (MFL) und dementsprechend der Transportgeschwindigkeit der SPPs möglich sein.<sup>[AHF15,HZK13]</sup> Hierdurch könnten die Transporteigenschaften gezielt durch Variation des Materialsystems bei gleichbleibenden Randbedingungen optimiert werden. Da der Transport durch oszillierende externe Magnetfelder initialisiert wird, soll ebenfalls der Einfluss der magnetischen Flussdichte auf die Partikelgeschwindigkeit experimentell untersucht werden, da hierzu bisher nur ein Trend anhand des von HOLZINGER *et al.* eingeführten theoretischen Transportkonzepts erwartet wird.<sup>[HKB15]</sup>

Auf diesen Vorarbeiten basierend bezieht sich die zentrale Fragestellung dieser Arbeit auf das Verhalten von SPPs, die oberhalb künstlicher magnetischer Streifendomänen in einem oszillierenden externen Magnetfeld transportiert werden und auf der zurückzulegenden Strecke ein transversales - also orthogonal zu ihrer Transportrichtung orientiertes - Strömungsfeld passieren. In dieser Strömung fließt im konkreten Anwendungsfall beispielsweise die zu untersuchende Analytsubstanz, sodass funktionalisierte Partikel im Wechselwirkungsbereich daran koppeln und die zu untersuchende Substanz in spezifische Sensorareale des Chips transportieren können. Es gilt zu ermitteln, welche Durchflussraten wässriger Lösungen und Suspensionen für die Anwendung realistisch sind, also bewirken, dass Partikel aufgrund einer verhältnismäßig niedrigen Driftgeschwindigkeit gegenüber ihrer Transportgeschwindigkeit den Wechselwirkungsbereich vollständig durchqueren können, um danach in weiteren Anwendungsschritten transportiert zu werden. Aus dieser Fragestellung leiten sich die nachfolgenden Ziele ab: Es soll ein experimenteller Aufbau auf Grundlage des in der Arbeitsgruppe erprobten Verfahrens konzipiert werden, welches die Durchführung der angestrebten Experimente bei verschiedenen Parametern, vor allem für verschiedene Stärken des Strömungsfeldes erlaubt. Dazu gehört das Design einer geeig-

neten Kanalgeometrie, die Herstellung der mikrofluidischen Probenkammer auf der Grundlage des bereits in vorherigen Arbeiten verwendeten Herstellungsprozesses sowie deren Weiterentwicklung, die anschließend eine Verknüpfung des mikrofluidischen Systems mit den makroskopischen Elementen des Aufbaus ermöglicht. Nach der experimentellen Realisierung sollen quantitative Untersuchungen bezüglich der Gleichgewichtsgeschwindigkeit der SPPs in Abhängigkeit vom Betrag der transversalen Strömungsfelder in verschiedenen Kanalgeometrien durchgeführt werden. Bei der Auswertung von dabei aufgenommenen Videos sollen die Partikelgeschwindigkeiten einzelner Partikeltrajektorien in Abhängigkeit verschiedener mittlerer Strömungsgeschwindigkeiten ermittelt werden.



Zu Beginn dieses Kapitels werden theoretische Grundlagen vorgestellt, die zum Verständnis der Experimente und deren Ergebnisse benötigt werden. Nachdem die in der Arbeit verwendeten magnetischen *Exchange Bias* Schichtsysteme eingeführt werden, erfolgt eine Darstellung des gerichteten Transports superparamagnetischer Kern-Schale-Partikel oberhalb dieser Dünnschichtsysteme. Im zweiten Teil werden Grundlagen aus dem Bereich der Strömungslehre in Bezug auf die Mikrofluidik der Experimente eingeführt.

## 2.1 Magnetische Materialien und Anisotropien

Im Allgemeinen können Substanzen nach der in ihnen auftretenden Form des Magnetismus und somit anhand ihrer magnetischen Eigenschaften charakterisiert werden. Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  ist ein Maß für die magnetische Übernahmefähigkeit eines Stoffes, d.h. die Magnetisierbarkeit des Stoffes in Anwesenheit eines externen Magnetfeldes  $\vec{H}$ :<sup>[Mes10]</sup>

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H}. \quad (2.1.1)$$

Die magnetische Suszeptibilität stellt somit den Zusammenhang zwischen der magnetischen Feldstärke  $\vec{H}$  und der Magnetisierung  $\vec{M}$  der Substanz her, die das magnetische Moment pro Volumeneinheit angibt. Sie steht außerdem über

$$\mu_R = \chi + 1 \quad (2.1.2)$$

im direkten Zusammenhang mit der relativen magnetischen Permeabilität  $\mu_R$  des Stoffes, die als Maß für die magnetische Leitfähigkeit bzw. Durchlässigkeit des Materials verwendet wird.<sup>[Mes10]</sup> Anhand von  $\chi$  können im Folgenden die verschiedenen Magnetismusformen Para-, Dia-, Ferro- und Antiferromagnetismus unterschieden werden. Dabei wird zuerst phänomenologisch auf die Eigenschaften dieser magnetischen Materialien eingegangen, bevor im Anschluss die Ursachen für den Magnetismus beleuchtet werden.

### 2.1.1 Para- und Diamagnetismus

Liegen in einer Substanz permanente magnetische Momente wegen eines von null verschiedenen Gesamtdrehimpulses  $J$  der Valenzelektronen vor, so handelt es sich um einen Paramagneten. Dieser weist in Abwesenheit eines externen Magnetfeldes keine thermisch stabile magnetische Ordnung auf; seine magnetischen Momente können jedoch mittels eines externen Magnetfeldes, das in Form eines Drehmoments auf die Momente wirkt, ausgerichtet werden. Hingegen besitzen sogenannte Diamagneten kein permanentes magnetisches Moment, da der Gesamtdrehimpuls der Valenzelektronen null ist. Dies ist z.B. in Atomen mit abgeschlossenen Schalen oder ausschließlich gepaarten Elektronen der Fall, wie z.B. bei Kohlenstoff, Beryllium und Wasser. Ein äußeres Magnetfeld induziert im Diamagneten magnetische Momente, die dem Magnetfeld nach der LENZ'schen Regel entgegengesetzt gerichtet sind. Dementsprechend ist die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  eines Diamagneten negativ, während die von Paramagneten positive Werte besitzt. Die Eigenschaft eines Diamagneten, aus einem externen Magnetfeld „herausgedrängt“ zu werden, ist in seiner negativen magnetischen Suszeptibilität begründet.<sup>[GM12]</sup>

### 2.1.2 Ferro- und Antiferromagnetismus

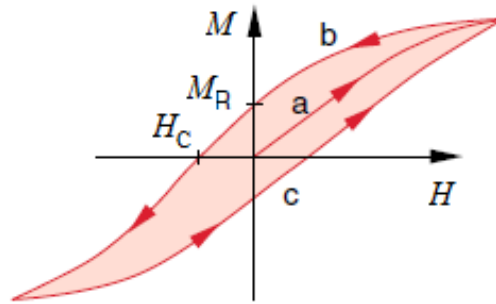
In einigen Substanzen kann das Verhalten magnetischer Momente im äußeren Magnetfeld durch den sogenannten *kooperativen Magnetismus* erklärt werden.<sup>[GM12]</sup> Hierzu zählen Ferro-, Antiferro- und Ferrimagneten.

Ferromagnetismus tritt nur in Festkörpern auf, da dieser auf einem kollektiven Ordnungsphänomen vieler magnetischer Momente beruht. Ferromagneten besitzen eine positive magnetische Suszeptibilität, die mit Werten zwischen  $10^2$  bis  $10^5$  mehrere Größenordnungen oberhalb der eines Paramagneten ( $\chi < 10^{-6}$ ) liegt.<sup>[Dem09]</sup> Oberhalb der CURIE-Temperatur  $T_C$  zeigt das Material paramagnetische Eigenschaften, d.h. es tritt ein Sprung in der Suszeptibilität auf, die sich für  $T > T_C$  über das CURIE-WEISS-Gesetz

$$\chi(T) = \frac{C}{(T - T_C)^\gamma} \quad (2.1.3)$$

mit der Curie-Konstante  $C$  und dem materialspezifischen Exponenten  $\gamma = 1 - 1,5$  beschreiben lässt.<sup>[Dem09]</sup> Bei Variation des äußeren Magnetfeldes zeigen Ferromagneten (F) ein hysteretisches Verhalten in ihrer Magnetisierung. Nach Abb. 2.1 folgt die Magnetisierung des Materials demnach keiner eindeutigen Funktion und geht in Sättigung (Sättigungsmagnetisierung  $M_S$ ), sobald alle mikroskopischen magnetischen Momente parallel zum externen Magnetfeld ausgerichtet sind (Neukurve, a). Wird das äußere Magnetfeld anschließend auf  $H = 0$  gesenkt (vgl. 2.1 b), bleibt eine Remanenzmagnetisierung  $M_R$  vorhanden, während für den Erhalt einer Magnetisierung von  $M = 0$  ein entgegengesetztes Magnetfeld  $H_C$ , das Koerzitivfeld, benötigt wird. Begründet in der Austauschwechselwirkung (siehe Kapitel 2.1.3), die qualitativ einer Kopplung der magnetischen Momente entspricht, baut sich der F aus mikroskopischen Bereichen, den sogenannten WEISS'schen Bezirken, mit paralleler Ausrichtung der magnetischen Momente auf. Dabei ist die Ordnungstemperatur ein Maß für die Kopplungsstärke des Stoffes, also bei F die CURIE-Temperatur, die infolgedessen bei stärkerer Kopplung größer ist. Oberhalb von





**Abbildung 2.1:** Hysteresekurve eines Ferromagneten (nach DEMTRÖDER). Die Neukurve a zeigt die Aufmagnetisierung des F, der zuvor kein Nettomoment aufwies; b zeigt den Magnetisierungsverlauf von der Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  im positiven Magnetfeld über die remanente Magnetisierung  $M_R$  bei einem äußeren Magnetfeld von  $H = 0$  bei der Feldumkehr bis zur Sättigung bei negativen Magnetfeldstärken. In c ist die Magnetisierung bei erneuter Umkehr des Magnetfeldes dargestellt.  $H_C$  beschreibt jeweils die Magnetfeldstärke, bei der der F in Summe keine Magnetisierung besitzt. [Dem09]

$T_C$  ist die thermische Energie  $E = k_B \cdot T$  (mit der BOLTZMANN-Konstante  $k_B$ ) größer als die für die magnetische Ordnung verantwortliche Energie der Austauschwechselwirkung bzw. der Kopplung individueller magnetischer Momente, sodass die ferromagnetische Ordnung verloren geht. [Dem09] Eine einheitliche Aufmagnetisierung der ferromagnetischen Probe maximiert die Anzahl magnetischer Partialladungen an der Oberfläche senkrecht zur Magnetisierungsrichtung des Materials, d.h. die Anzahl an Quellen des magnetischen Streufeldes. Um die Gesamtenergie bei gleichzeitiger Kopplung parallel ausgerichteter Momente zu reduzieren, wird die Ausbildung von Domänen, innerhalb derer die magnetischen Momente eine parallele Ausrichtung einnehmen, energetisch bevorzugt. [GM12] Dabei liegt die Domänenmagnetisierung statistisch in verschiedene Richtungen weisend vor, wodurch die Anzahl magnetischer Partialladungen reduziert wird. Bei den Übergangsbereichen zwischen benachbarten Domänen wird zwischen zwei Domänenwand-Typen unterschieden: BLOCH-Wände weisen eine Rotation der magnetischen Momente senkrecht zur Magnetisierungsebene der Domänen und NÉEL-Wände eine Rotation in dieser Ebene auf. [GM12, HS09] Ohne ein externes Magnetfeld bleibt aufgrund der in ihrer Richtung statistisch verteilten Momente der WEISS'schen Bezirke eine Magnetisierung (Remanenz) erhalten, die kleiner ist als die Sättigungsmagnetisierung. Da die WEISS'schen Bezirke oder Domänen in ihrer Größe, Gestalt und ihrer Umgebung variieren, richten sich nicht alle Bezirke bei der gleichen Magnetfeldstärke parallel zur Richtung des externen Magnetfeldes aus. [Dem09]

Wenn die räumliche Ausdehnung eines ferromagnetischen Materials bei  $T < T_C$  unterhalb einer kritischen Größe liegt, kann von einem eindomänigen Zustand mit einheitlicher Magnetisierungsrichtung ausgegangen werden. [GM12] Da in diesem Fall der Einfluss der thermischen Energie auf das magnetische Moment der Elektronen zunimmt, zeigt das Material superparamagnetische Eigenschaften. [GM12] Obschon Superparamagneten höhere Suszeptibilitäten als Paramagneten besitzen, verhalten sie sich ohne äußeres Magnetfeld ähnlich wie Paramagneten, da

sie keine thermisch stabile Magnetisierung zeigen, d.h. ihre Magnetisierungskurven weisen weder eine Remanenz noch ein Koerzitivfeld auf. Wichtig zur Beurteilung, ob sich die Substanz superparamagnetisch verhält, ist die Betrachtung der charakteristischen Zeitskala des Experiments und ob in dieser thermische Aktivierungs- bzw. Relaxationsprozesse stattfinden, sodass superparamagnetisches Verhalten eintritt, oder ob der magnetische Zustand während dieser Dauer thermisch stabil ist. <sup>[LPR96]</sup>

In Antiferromagneten (AF) liegt eine antiparallele Ausrichtung der betragsgleichen magnetischen Momente vor, die sich zu einem Gesamtmoment von null aufsummieren. <sup>[GM12]</sup> Nach außen weisen Antiferromagneten dementsprechend keine makroskopische Magnetisierung auf und unterscheiden sich somit von Ferromagneten. Ihre Ordnungstemperatur, oberhalb derer die magnetische Ordnung aufgehoben wird und paramagnetisches Verhalten eintritt, wird NÉEL-Temperatur  $T_N$  genannt. <sup>[GM12]</sup> Ein AF verhält sich in Anwesenheit eines externen Magnetfeldes anisotrop, was sich anhand seiner Suszeptibilität erkennen lässt. Bei paralleler oder antiparalleler Anordnung der magnetischen Momente im Magnetfeld verhält sich die Suszeptibilität linear zur Temperatur, während sie temperaturunabhängig bei orthogonaler Orientierung ist. <sup>[GM12]</sup>

### 2.1.3 Ursachen des kooperativen Magnetismus

Der Ansatz des kooperativen Magnetismus beruht auf einer endlichen Wechselwirkung zwischen den atomaren magnetischen Momenten, die entgegen der Bewegung durch thermische Energie zu deren kollektiver Ausrichtung führt. Die mikroskopische Erklärung dieses Phänomens eines Mehrelektronensystems, das in den magnetischen Ordnungsstrukturen resultiert, basiert auf einer Summe verschiedener Ursachen, von denen die Austauschwechselwirkung den stärksten Beitrag hat. <sup>[GM12]</sup> Auf die Effekte der Dipol-Dipol-Wechselwirkung und der Spin-Bahn-Kopplung auf das Anisotropieverhalten magnetischer Materialien wird im Folgenden nicht weiter eingegangen.

Die quantenmechanisch begründete *Austauschwechselwirkung* oder *Austauschenergie* resultiert aus der Bedingung, dass die Gesamtwellenfunktion eines Zweiteilchensystems bezüglich des Vertauschens der beiden ununterscheidbaren Teilchen eine bestimmte Symmetrie aufweisen muss. Handelt es sich dabei wie im Falle von Elektronen um Fermionen, so greift das PAULI-Prinzip und die erforderliche Antisymmetrie verleiht dem Austauschterm in der Gesamtwellenfunktion ein negatives Vorzeichen. Entsprechend ist entweder die Ortswellenfunktion symmetrisch und die Spinwellenfunktion antisymmetrisch bezüglich des Austauschs oder umgekehrt. <sup>[Hun09]</sup>

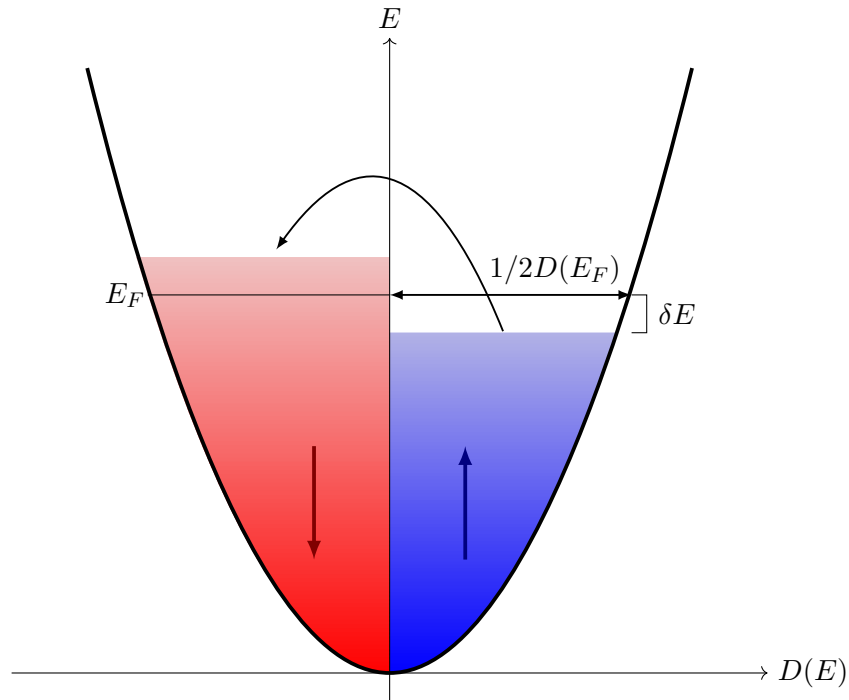
Zwischen den atomaren magnetischen Momenten in einem Isolator kann der Effekt der Austauschwechselwirkung nach dem HEISENBERG-Modell beschrieben werden: Es werden die Spins zweier lokalisierter Elektronen betrachtet. Nach dem PAULI-Prinzip müssen bei einer gemeinsamen Ortswellenfunktion der Zweielektronenwellenfunktion antiparallele Spins ( $\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow$ ) angenommen werden. Somit wird ein Singulett-Zustand realisiert, der wegen der erhöhten Ladungsdichte zwischen den Gitterplätzen eine Erhöhung der COULOMB-Abstoßung hervorruft. <sup>[GM12]</sup> Hingegen ist bei einer parallelen Spinausrichtung eines Triplett-Zustandes ( $\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow$ ) die Ortswellenfunktion über verschiedene Quantenzahlen zu beschreiben, sodass der Überlapp der Aufenthaltswahr-

scheinlichkeit und gleichzeitig die COULOMB-Wechselwirkung sowie die potentielle Energie vermindert werden, während der Betrag der kinetischen Energie zunimmt. Die Austauschkonstante  $J_A$  definiert den Energieunterschied zwischen dem Triplett-Zustand ( $E_T$ ) mit parallelen und dem Singulett-Zustand ( $E_S$ ) mit antiparallelen Spins:<sup>[GM12]</sup>

$$J_A = E_T - E_S. \quad (2.1.4)$$

Für einen positiven Wert von  $J_A$  kommt es zu einer ferromagnetischen Kopplung mit parallelen Spins (Triplett), also auch parallel orientierten magnetischen Momenten. Wird  $J_A$  negativ, tritt eine antiferromagnetische Kopplung ein (Singulett).

Beim Übergang in der Betrachtungsweise von einem Zweielektronensystem zu einem Festkörper mit vielen delokalisierten Elektronen (Metall) beruht die Austauschenergie auf der kollektiven Wechselwirkung zwischen einem Elektron und allen Elektronen eines Leitungsbandes. Die Kopplung hängt auch in diesem Fall vom räumlichen Überlapp der Ortswellenfunktionen ab, wobei insbesondere das Verhältnis des Elektronenschalenradius zum interatomaren Abstand im betrachteten Kristallgitter von Bedeutung ist. Abb. 2.2 zeigt, wie bei diesem sogenannten *Bandferromagnetismus* von einer Umverteilung von Spin $\uparrow$ - und Spin $\downarrow$ -Zuständen unter Erhöhung der Spinpolarisation ausgegangen wird. Die dadurch eintretende Zunahme der kinetischen Energie



**Abbildung 2.2:** Bandferromagnetismus: Zustandsdichte  $D(E)$  eines F für Temperaturen unterhalb  $T_C$  bei der Umverteilung von Spin $\uparrow$ - und Spin $\downarrow$ -Zuständen im Bereich des FERMI-Niveaus  $E_F$  unter Zunahme der kinetischen Energie (nach GROSS et al.).<sup>[GM12]</sup>

durch die Besetzung höherer energetischer Zustände kann durch eine Erniedrigung der potentiellen Energie überkompensiert werden. Die Umverteilung resultiert in einer Magnetisierung  $M_A$

proportional zur Differenz der Anzahl Zustände ( $n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ ), welche die potentielle Energie für spezifische Zustandsdichten  $D(E)$  einiger Materialien absenken kann:<sup>[GM12]</sup>

$$M_A = -\frac{1}{2} \cdot g_S \cdot \mu_B (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \quad (2.1.5)$$

$$M_A = -\mu_B \frac{D(E_F)}{V} \delta E. \quad (2.1.6)$$

In diesem Fall wird der LANDÉ-Faktor für Elektronen mit  $g_S \approx 2$  angenommen,  $D(E_F)$  ist die Zustandsdichte am FERMI-Niveau;  $V$  das Volumen und  $\mu_B$  das BOHR'sche Magneton. Als Ursprung dieser Magnetisierung kann auch ein inneres Magnetfeld, das *Molekularfeld*

$$B_A = \gamma \cdot \mu_0 \cdot M_A \quad (2.1.7)$$

mit der Molekularfeldkonstante  $\gamma$  angenommen werden.<sup>[GM12]</sup> Eine parallele Ausrichtung der Spins innerhalb des Elektronengases in Folge einer Umverteilung und damit eine ferromagnetische Kopplung ist dann besonders begünstigt, wenn die Zustandsdichte  $D(E_F)$  im FERMI-Niveau groß ist. Die ferromagnetischen *3d*-Übergangsmetalle Eisen, Cobalt und Nickel besitzen energetisch schmale *d*-Bänder, in denen die Zustandsdichte dementsprechend hoch ist.

Die Unterscheidung zwischen antiferromagnetischen und ferromagnetischen Metallen erfolgt anhand der Spindichte entlang einer bestimmten Richtung über die Differenz der Spin-Populationen  $n_{\uparrow}(r)$  und  $n_{\downarrow}(r)$  mit dem Spin parallel bzw. antiparallel zur betrachteten Achse, wobei die integrierte Spindichte in einem AF für jede beliebige Richtung  $r$  null wird, während sie in einem F wegen der Spinpolarisation in eine bestimmte Richtung endlich ist.<sup>[GM12]</sup>

Meist liegt in einem F eine Anisotropie entlang bestimmter kristallographischer Achsen des Festkörpers vor. Der F besitzt wegen seiner isotropen Austauschwechselwirkung eine magnetische Ordnung und aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung kommt es zur *magnetokristallinen Anisotropie*. Wenn die Elektronenverteilung des Materials wie z.B. in *d*-Orbitalen anisotrop ist, hat dies bei verschiedenen Orientierungen der elektronischen Bahnmomente einen unterschiedlichen Überlapp der Wellenfunktionen benachbarter Atome im Gitter und somit eine veränderte Gesamtenergie zur Folge.<sup>[GM12]</sup> Somit resultieren favorisierte kristallographische Richtungen der Bahnmomente. Über die Spin-Bahn-Kopplung ergibt sich dadurch auch ein anisotropes Verhalten der Spinrichtung der Elektronen.<sup>[GM12]</sup> Eine parallele Ausrichtung der Spins bzw. der magnetischen Momente entlang der Kristallachsen (leichte Richtungen) wird folglich in Abwesenheit externer Magnetfelder energetisch bevorzugt. Aufgrund dessen wird beim Vorhandensein einer einzigen sogenannten leichten Richtung von einer uniaxialen magnetokristallinen Anisotropie gesprochen.

## 2.2 Exchange Bias

Unter dem Begriff *Exchange-Bias* (EB), auch als Austauschverschiebungseffekt bezeichnet, wird eine unidirektionale magnetische Anisotropie verstanden, die durch die Austauschwechselwirkung an der gemeinsamen Grenzfläche zwischen einem AF und einem F hervorgerufen wird. Die ferromagnetischen Spins koppeln mit den antiferromagnetischen Spins, sodass eine Verschiebung der Hysteresekurve entlang der Magnetfeldachse um das sogenannte EB-Feld ( $H_{\text{EB}}$ ) resultiert, wobei der Effekt besonders in Dünnschichtsystemen von Bedeutung ist, da er invers proportional zur Schichtdicke des F ist.<sup>[RZ08]</sup> Die Initialisierung des Effekts erfolgt, wenn das Zweischichtsystem auf eine Temperatur oberhalb der NÉEL-Temperatur  $T_N$  des AF, aber unterhalb der CURIE-Temperatur  $T_C$  des F erhitzt wird, sodass sich der AF paramagnetisch verhält, während der F seine magnetische Ordnung beibehält. Dann wird das Schichtsystem langsam in einem externen Magnetfeld, das den F in Sättigung bringt, bis unter die Ordnungstemperatur  $T_N$  des AF abgekühlt, bevor im Anschluss eine entlang der Magnetfeldachse verschobene Magnetisierungskurve mit einem im Vergleich zum reinen F größeren Koerzitivfeld  $H_C$  gemessen wird.<sup>[HS09]</sup> Als Folge dieser Verschiebung liegt unter der Bedingung, dass das EB-Feld betragsmäßig größer ist als das Koerzitivfeld und die Flanken der Hysterese steil verlaufen ein stabiler Magnetisierungszustand vor, der bei gegebener Temperatur durch Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes geändert werden kann.<sup>[RZ08]</sup>

Generell existiert aufgrund der Diversität der Materialien mit verschiedenen Grenzflächenbeschaffenheiten sowie elektrischen und magnetischen Eigenschaften bis heute keine allgemeingültige Theorie für den EB-Effekt. Daher soll im Folgenden zuerst das intuitive Modell von MEIKLEJOHN und BEAN und anschließend das für diese Arbeit relevante Modell von FULCOMER und CAHARAP für polykristalline Antiferromagnetschichten vorgestellt.

Die Entdecker des EB-Effekts W.H. MEIKLEJOHN und C.P. BEAN lieferten 1956 ein erstes Modell und eine Theorie zur Vorhersage des EB-Feldes.<sup>[MB57]</sup> Die Autoren betrachteten einen eindomänigen F, einen eindomänigen AF sowie eine ebene Grenzfläche. Unter der Annahme, dass der AF eine uniaxiale *in-plane* Anisotropie aufweist und nur schwach mit dem externen Magnetfeld wechselwirkt, kann dieser als magnetisch starr angesehen werden, während der F eine Ummagnetisierung durch ein externes Magnetfeld erfährt.<sup>[MB57]</sup> Bei einer (wie angenommen) völlig ebenen Grenzfläche zwischen dem F und dem AF im eindomänigen Zustand kann die Spinstruktur des AF an dieser Grenzfläche nicht kompensiert werden, sodass ein effektives magnetisches Grenzflächenmoment resultiert. Die Kopplung dieser magnetischen Grenzflächenmomente mit den magnetischen Momenten des F kann in Abhängigkeit von den für die Austauschwechselwirkung relevanten Größen ferro- oder antiferromagnetisch sein, wobei beide Konfigurationen zu einer unidirektionalen Anisotropie des F führen. In diesem Modell wurde der Grenzflächeneffekt bereits dadurch charakterisiert, dass sich das Austauschverschiebungsfeld  $H_{\text{EB}}$  umgekehrt proportional zur Schichtdicke  $d_F$  des F verhält:<sup>[RZ08]</sup>

$$H_{\text{EB}} \propto \frac{1}{d_F}. \quad (2.2.1)$$

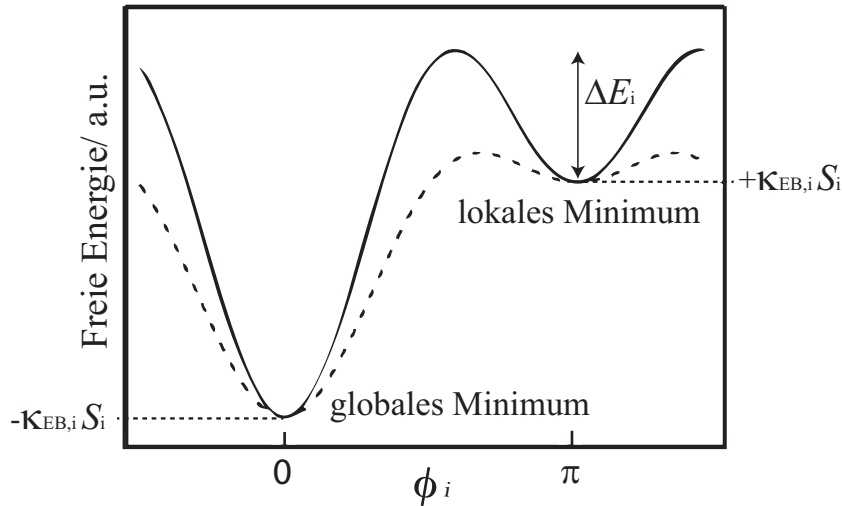
Für die Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten EB-Systeme, die durch den He-Ionenbeschuss modifiziert wurden, ist das Modell von E. FULCOMER und S.H. CHARAP, das Bezug auf polykristalline Schichtsysteme nimmt, von wesentlicher Bedeutung. Der F wird als eindomäniger Film betrachtet, während der AF als Gruppe nicht miteinander wechselwirkender Körner (Index  $i$ ), die über die Austauschwechselwirkung mit dem F gekoppelt sind, angesehen wird.<sup>[FC72]</sup> Der zu betrachtende Anteil der freien Energie  $E_i$  eines durchschnittlichen, unkompensierten antiferromagnetischen Grenzflächenmoments kann über die uniaxiale Anisotropiekonstante  $K_{AF,i}$  des AF, die Dicke  $d_i$  des Kornes sowie dessen Oberfläche  $S_i$  an der Grenzfläche zum F und die spezifische Austauschwechselwirkungsenergiedichte  $\kappa_{EB,i}$  ausgedrückt werden:<sup>[ESW11]</sup>

$$E_i = K_{AF,i} \cdot S_i \cdot d_i \cdot \sin^2(\phi_i) - \kappa_{EB,i} \cdot S_i \cdot \cos(\phi_i - \psi). \quad (2.2.2)$$

Dabei wird angenommen, dass die leichten Achsen des F und des AF parallel zueinander sind. Weiterhin ist  $\phi_i$  der Winkel zwischen dem Grenzflächenmoment des Kornes  $i$  und der leichten Achse des AF und  $\psi$  der Winkel zwischen der Magnetisierungsrichtung des F und seiner leichten Achse. Dieser Ausdruck kann analog auch über die Anisotropieenergie  $E_{AF,i}$  eines Kornes und die Austauschwechselwirkungsenergie  $E_{EB,i}$  einer Kopplungsstelle beschrieben werden:<sup>[ESW11]</sup>

$$E_i = E_{AF,i} \cdot \sin^2(\phi_i) - E_{EB,i} \cdot \cos(\phi_i - \psi). \quad (2.2.3)$$

In Abb. 2.3 lässt sich erkennen, dass sich nach Gl. 2.2.2 für eine parallele Anordnung des Grenzflächenmoments eines Kornes zur leichten Achse des F ( $\phi_i = 0$ ) ein globales und für eine antiparallele Anordnung ( $\phi_i = \pi$ ) ein lokales Minimum der freien Energie ergibt. Somit kann der Zustand



**Abbildung 2.3:** Auftragung der freien Energie  $E_i$  in Abhängigkeit vom Winkel  $\phi_i$  zwischen dem Moment des Kornes  $i$  und der leichten Achse des AF, welche als parallel zur leichten Achse des F angesehen wird (nach 2.2.3). Dabei ist  $\Delta E_i$  die Energiebarriere, die beim Wechsel von einer antiparallelen in eine parallele Anordnung überwunden werden muss. Die gestrichelte Linie zeigt (gegenüber der durchgezogenen Linie) den energetischen Verlauf eines Kornes, dessen Anisotropieenergie  $E_{AF,i}$  halbiert ist (nach EHRESMANN *et al.*).<sup>[EJE05]</sup>

der antiferromagnetischen Kopplung wegen seiner energetischen Lage nur durch Überwinden der Energiebarriere  $\Delta E_i$  in eine ferromagnetische Kopplung überführt werden. Es ist:<sup>[ESW11]</sup>

$$\Delta E_i^{\text{loc} \rightarrow \text{glo}} = \frac{(2E_{\text{AF},i} - E_{\text{EB},i})^2}{4E_{\text{AF},i}}. \quad (2.2.4)$$

Die gestrichelte Linie in Abb. 2.3 zeigt den Verlauf der freien Energie für ein Korn dessen Anisotropieenergie  $E_{\text{AF},i}$  um einen Faktor 2 kleiner ist als die eines Korns, dessen freie Energie die durchgezogene Linie angibt. Bei unveränderter Anisotropiekonstante  $K_{\text{AF},i}$  entspricht dies einem halbierten Kornvolumen  $V_i = S_i \cdot d_i$ .<sup>[EJE05]</sup>

Nach der Herstellung eines EB-Dünnschichtsystems sind die Körner des AF zunächst statistisch ausgerichtet. Im Feldkühlprozess wird die Magnetisierung des F in einem externen Magnetfeld in Sättigung gebracht. Dabei können sich die Grenzflächenmomente der Körner des AF parallel zu den magnetischen Momenten des F ausrichten, da sich der AF oberhalb der NÉEL-Temperatur paramagnetisch verhält. Nach dem Abkühlen behalten die AF Körner ihre Orientierung bei und verursachen somit eine unidirektionale Anisotropie im F. Energetisch wird nun eine parallele Kopplung zwischen F und AF an der Grenzfläche gegenüber einer antiparallelen bevorzugt. Die Differenz zwischen der Anzahl an Grenzflächenmomenten  $i$  im globalen und im lokalen Minimum definiert dabei die Stärke des makroskopischen EB-Feldes  $H_{\text{EB}}$ .

Die im Modell von FULCOMER und CHARAP betrachteten Körner des AF an der Grenzfläche zum F können bei Raumtemperatur  $T_R$  anhand ihrer Anisotropieenergie  $E_{\text{AF},i} = K_{\text{AF},i} \cdot V_i$  nach EHRESMANN *et al.* in vier Klassen eingruppiert werden:<sup>[ESW11]</sup> Für eine Anisotropieenergie, die kleiner ist als die thermische Energie  $k_B T_R$ , verhält sich ein AF Korn superparamagnetisch und trägt infolgedessen weder zum Koerzitiv- noch zum Austauschverschiebungsfeld des F bei. Eine zweite Gruppe bilden solche Körner, deren Anisotropieenergie zwar größer ist als  $k_B T_R$ , aber kleiner als  $E_{\text{EB},i}/2$ . Hier ist die Kopplung zwischen den Grenzflächenmomenten und dem F stärker als die Anisotropie des AF, sodass bei der Rotation der magnetischen Momente des F im externen Magnetfeld die Grenzflächenmomente des AF parallel zu diesen ausgerichtet bleiben. Durch ihre kleine Anisotropieenergie besitzen sie nach Gl. 2.2.2 nur ein einziges Energieminimum für  $\phi_i = 0$  und tragen dementsprechend zwar zur Koerzitivität des F, aber nicht zum EB-Feld bei. In eine dritte Gruppe fallen all diejenigen Körner, die zum EB-Feld einen Beitrag leisten und bei Raumtemperatur thermisch stabil sind. Nach Gl. 2.2.4 wird ersichtlich, dass  $E_{\text{AF},i} > E_{\text{EB},i}/2$  gelten muss, damit ihre energetische Lage im globalen Minimum von der im lokalen durch eine Energiebarriere getrennt ist. Diese Grenzflächenmomente können im oben erläuterten Feldkühlprozess ausgerichtet werden, wenn eine Temperatur  $T_{\text{FC}}$  so gewählt wird, dass die thermische Energie  $k_B T_{\text{FC}}$  ungefähr dem Energiebetrag  $\Delta E_i^{\text{loc} \rightarrow \text{glo}}$  entspricht. Zuletzt können noch jene Körner betrachtet werden, auf deren Ordnungszustand im Feldkühlprozess kein Einfluss genommen werden kann, da  $k_B T_{\text{FC}} \ll \Delta E_i^{\text{loc} \rightarrow \text{glo}}$ , sodass die Körner im metastabilen lokalen Energieminimum verbleiben. In dieser Gruppe sind die ferro- und antiferromagnetischen Kopplungen weiterhin statistisch verteilt, sodass kein Beitrag zum makroskopischen  $H_{\text{EB}}$  und  $H_C$  geleistet wird.<sup>[ESW11]</sup>

Durch das Überwinden der Energiebarriere  $\Delta E_i^{\text{loc} \rightarrow \text{glo}}$  und die Ummagnetisierung des F im äußeren Magnetfeld ist es möglich, die unidirektionale Anisotropie im Nachhinein nicht nur in ihrem Betrag, sondern auch ihrer Richtung lokal zu manipulieren. Somit wurde eine magnetische Texturierung in den Experimenten dieser Arbeit nach dem von EHRESMANN *et al.* vorgestellten Konzept des IBMP (engl. *Ion Bombardment induced Magnetic Patterning*) realisiert.<sup>[ESW11]</sup> Mithilfe einer lithografischen Fotolackstrukturierung kann ein lokaler He-Ionenbeschuss erzielt werden, bei dem die Magnetisierung der Grenzflächenkörner des AF parallel zu den durch ein externes Magnetfeld eingestellten Momenten des F ausgerichtet wird.<sup>[ESW11]</sup> Durch die Ionenbeschussinduzierte magnetische Strukturierung (IBMP) können künstliche Streifendomänen mit einer unidirektionalen Anisotropierichtung senkrecht zur langen Streifenachse erzeugt werden, in die eine antiparallele Anisotropie in den benachbarten Domänen, also eine *head-to-head* (*hh*) und *tail-to-tail* (*tt*) Anordnung, eingeschrieben ist.<sup>[ESW11]</sup>

An hier auftretenden NÉEL-Wänden zwischen zwei Streifendomänen rotiert die Richtung der magnetischen Momente im F über den Domänenübergangsbereich hinweg um  $180^\circ$  in der Ebene der Domänenmagnetisierung.<sup>[HS09]</sup> Die an den Grenzflächen des gesamten Probenvolumens auftretenden magnetischen Partialladungen werden dadurch über die Domänenwand (DW) verteilt und erzeugen je nach Breite der DW unterschiedliche magnetische Streufeldgradienten oberhalb des Schichtsystems,<sup>[AHF15]</sup> wobei die Gesamtanzahl dieser Partialladungen über die Sättigungsmagnetisierung und die Schichtdicke des F, die Länge der Streifendomänen sowie die Richtung der Magnetisierung benachbarter Domänen bestimmt wird.<sup>[HZK13]</sup> Die Breite des Domänenübergangsbereichs hängt dabei von zwei einander entgegengerichteten Effekten ab: Zum einen wird wegen der magnetokristallinen Anisotropie eine Orientierung der magnetischen Momente parallel zur leichten Achse bevorzugt, zum anderen bewirkt die Austauschwechselwirkung eine möglichst parallele Anordnung benachbarter magnetischer Momente. Während also eine starke magnetokristalline Anisotropie des F eine schmale DW begünstigt, führt eine starke Austauschwechselwirkung im F zur Ausbildung einer breiten DW.<sup>[HZK13]</sup> Da sich zu der magnetokristallinen Anisotropieenergie auch der EB-Effekt addiert, können nach Gl. 2.2.1 durch dünne ferromagnetische Schichten schmale Domänenübergangsbereiche erzielt werden, die aufgrund konzentrierter magnetischer Grenzflächenladungen große laterale magnetische Streufeldgradienten bewirken. Wird allerdings die ferromagnetische Schicht besonders dünn, nimmt mit der Menge an magnetischem Material auch die Gesamtzahl dieser Ladungen ab, sodass bei einer bestimmten Schichtdicke  $d_F$  des F maximale Streufeldgradienten zu erwarten sind. Die Stärke von Streufeldgradienten oberhalb der Schichtsysteme mit verschiedenen Ferromagnetschichtdicken ist insbesondere für Untersuchungen zum Transport von superparamagnetischen Partikeln oberhalb von EB-Dünnschichtsystemen von Bedeutung, da die Gleichgewichtsgeschwindigkeiten der Partikel maßgeblich durch diese beeinflusst werden (vgl. Abschnitt 2.4).



## 2.3 Mikrofluidik

Bei der Durchführung von Experimenten mit Flüssigkeitsvolumina im Bereich von Mikrolitern können bestimmte Zusammenhänge nicht mit dem makroskopischen Verhalten von Flüssigkeiten erklärt werden. Die Mikrofluidik zeichnet sich im Allgemeinen dadurch aus, dass die Strömungen durch REYNOLDSzahlen  $Re < 1$  charakterisiert werden.<sup>[Tab03]</sup> Diese Zahl gibt das Verhältnis zwischen der Trägheitskraft und der viskosen Reibungskraft innerhalb einer Flüssigkeit an und ermittelt sich aus der Dichte  $\rho$  des Mediums, dem Durchmesser  $d$  des Kanals, der mittleren Flussgeschwindigkeit  $v$  sowie der Viskosität  $\eta$  des Mediums:<sup>[Ngu04]</sup>

$$Re = \frac{v \cdot d \cdot \rho}{\eta}. \quad (2.3.1)$$

Bei rechteckigem Kanalprofil kann für  $d$  in Gl. 2.3.1 der hydraulische Durchmesser  $d_H$  aus der Breite  $b$  und der Höhe  $h$  ( $b \gg h$ ) des Kanals berechnet werden:<sup>[SA06]</sup>

$$d_H = \frac{2 \cdot h \cdot b}{h + b}. \quad (2.3.2)$$

Anhand des dimensionslosen Zahlenwerts von  $Re$  (vgl. 2.3.1) kann abgeschätzt werden, ob es sich wegen vergleichsweise größerer Reibungskräfte um eine laminare, also einheitliche Schichtströmung, oder aufgrund erhöhter Trägheitskräfte um eine turbulente Strömung handelt.<sup>[Ngu04]</sup> Der Übergang von einem laminaren zu einem turbulenten Strömungsverhalten bei zunehmender REYNOLDSzahl wird über einen von der Geometrie des Anwendungsfalls abhängigen kritischen Wert von  $Re$  definiert. Für makroskopische Rohrströmungen wird ein kritischer Wert von  $Re_{krit} = 2300$  angegeben.<sup>[Sch07]</sup> Die REYNOLDSzahl verhält sich bei konstanten Strömungsgeschwindigkeiten proportional zur Skalierung des Systems, da hierbei die Dichte und die Viskosität unverändert bleiben und  $Re$  linear von der Größendimension des Systems abhängt. Für die in dieser Arbeit vorliegenden, kleinen hydraulischen Durchmesser von ca.  $150 \mu\text{m}$  (nach Gl. 2.3.2) ergeben sich REYNOLDSzahlen mit  $Re < 1$  und somit ausschließlich laminare Strömungen. Auf ähnliche Weise kann auch das Verhältnis zwischen Oberflächenkräften und Volumenkräften, die auf ein System wirken, unter Skalierung der räumlichen Dimension  $l$  betrachtet werden:<sup>[Bru08]</sup>

$$\frac{\text{Oberflächenkräfte}}{\text{Volumenkräfte}} \propto \frac{l^2}{l^3} = l^{-1} \quad \lim_{l \rightarrow 0} l^{-1} = \infty. \quad (2.3.3)$$

Hierbei wird deutlich, dass bei der Miniaturisierung eines Systems der Einfluss von Volumenkräften wie Gravitation und Trägheit gegenüber Oberflächenkräften wie Schub-, Scher-, Adhäsions- und Reibungskräften verschwindend gering wird.<sup>[Bru08]</sup>

Da das Strömungsfeld innerhalb eines Mikrokanals frei von Quellen und Senken ( $\text{div}(v) = 0$ ) ist, gilt für inkompressible Flüssigkeiten die durch die Kontinuitätsgleichung beschriebene Massenerhaltung.<sup>[Dem13]</sup> Anders ausgedrückt korreliert die Geschwindigkeit  $v$  der inkompressiblen Flüssigkeit mit der Querschnittsfläche  $A$  des Kanals, da der Volumenstrom  $I$  konstant ist:<sup>[Dem13]</sup>

$$I = \frac{V}{t} = \text{const. oder } \dot{V} = A_1 \cdot v_1 = A_2 \cdot v_2. \quad (2.3.4)$$

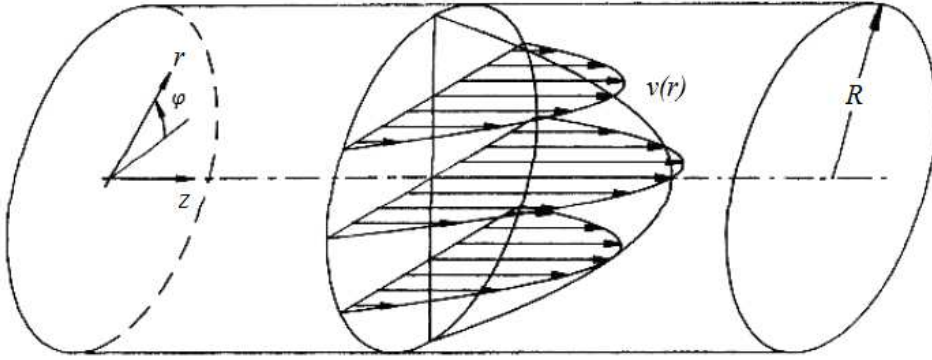
Das HAGEN-POISEUILLE-Gesetz beschreibt diesen Fluss  $I$  einer viskosen Flüssigkeit durch eine Druckdifferenz  $\Delta p$  innerhalb eines Kreisrohres mit einem Strömungswiderstand  $R_S$  (HAGEN-POISEUILLE-Strömung):<sup>[SA06]</sup>

$$I = -\frac{1}{R_S} \cdot \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\pi \cdot R^4}{8 \cdot \eta \cdot L} \Delta p. \quad (2.3.5)$$

Dabei ist  $R$  der Innenradius des Rohres,  $\eta$  die Viskosität,  $z$  die Flussrichtung und  $L$  die Länge des Kanals. Es wird ausschließlich eine Geschwindigkeitskomponente  $v(r) = v_z(r)$  in Flussrichtung angenommen, die Komponenten senkrecht dazu werden gleich null gesetzt. Mit der Haftbedingung  $v(r = R) = 0$  an der Kanalwand und der Geschwindigkeit  $v_0 = v(r = 0)$  in der Rohrmitte, lässt sich das parabolische Geschwindigkeitsprofil aus Abb. 2.4 wie folgt beschreiben:<sup>[Mes10]</sup>

$$v(r) = v_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right). \quad (2.3.6)$$

Die Geschwindigkeit in der Kanalmitte  $v_0$  entspricht dabei der doppelten mittleren Geschwin-



**Abbildung 2.4:** Parabolisches Geschwindigkeitsprofil einer HAGEN-POISEUILLE-Strömung in einem Rohr des Radius  $R$  mit der Geschwindigkeitskomponente  $v(r)$  (aus SPURK: Strömungslehre).<sup>[SA06]</sup>

digkeit  $\bar{v}$  des Profils. Für den Volumenstrom zwischen zwei parallelen Platten der Breite  $b$  im Abstand  $h$  gilt der Zusammenhang

$$I = \frac{b \cdot h^3}{12\eta \cdot L} \Delta p \quad (2.3.7)$$

anstelle der Gl. 2.3.5 unter der Bedingung, dass  $b \gg h$  ist.<sup>[Bru08]</sup> Diese Gleichung 2.3.7 gilt in erster Näherung auch für rechteckige Kanalprofile, wie sie in den Experimenten dieser Arbeit realisiert wurden. Bei einem Verhältnis von  $b/h = 10$  beläuft sich die Unsicherheit durch die Näherung auf etwa 7 %.<sup>[Bru08]</sup> Die Abhängigkeit von der vierten Potenz des Radius bzw. der dritten Potenz der Höhe zeigt, dass bei der Miniaturisierung des Systems mit deutlich größeren Drücken gearbeitet werden muss, um gleiche Volumenströme zu realisieren. Beispielsweise nimmt der Volumenstrom in einem Kanal mit halbiertem Radius bei konstantem Druckabfall um den Faktor 16 ab.

Die HAGEN-POISEUILLE-Gleichung (Gl. 2.3.5 und 2.3.7) kann mit dem OHM'schen Gesetz der Elektrizitätslehre verglichen werden: Ebenso wie der Quotient aus Spannungsabfall  $\Delta U$  und Strom von elektrischen Ladungen  $Q/t$  den elektrischen Widerstand  $R_{\text{el}}$  ergibt, lässt sich der Strömungswiderstand  $R_S$  aus dem Druckabfall  $\Delta p$  und dem Volumenstrom  $V/t$  ermitteln. In Analogie zur Kapazität  $C_{\text{el}}$  in der Elektrizitätslehre kann folglich auch eine hydraulische Kapazität  $C_{\text{hyd}}$

$$C_{\text{el}} = \frac{dQ}{dU} \qquad C_{\text{hyd}} = -\frac{dV}{dp} \qquad (2.3.8)$$

definiert werden.<sup>[Bru08]</sup> Das negative Vorzeichen ergibt sich aus der Tatsache, dass Volumina nach der idealen Gasgleichung bei isothermen Prozessen bei zunehmendem Druck abnehmen. Ein einfaches, aber für mikrofluidische Anwendungen bedeutendes Beispiel für die hydraulische Kapazität ist eine Gasmenge, die von einer Flüssigkeit und den Wänden des Kanals eingeschlossen wird, beispielsweise eine Luftblase, die den gesamten Querschnitt des Kanals durchspannt. Auf die Flüssigkeit wirkt von außen, z.B. durch eine Pumpe, ein Druck  $p_0 + \Delta p$ , der nach dem HAGEN-POISEUILLE-Gesetz einen Volumenstrom  $I(t)$  verursacht. Da Gase kompressible Fluide sind, weisen sie höhere hydraulische Kapazitäten  $C_{\text{hyd}}$  auf als Flüssigkeiten.<sup>[Bru08]</sup> Während das Volumen der eingeschlossenen Gasmenge reduziert wird, steigt der Druck in dieser durch die strömende Flüssigkeit an. Dabei nähert sich der Druck asymptotisch dem von außen auf die Flüssigkeit wirkenden Druck ( $p_0 + \Delta p$ ) an. Der Volumenstrom der Flüssigkeit in Richtung der Gasmenge nimmt dementsprechend mit der Zeit ab, da die Druckdifferenz  $\Delta p$  kleiner wird.<sup>[Bru08]</sup> Wird der von außen wirkende Druck im Anschluss auf Atmosphärendruck  $p_0$  verringert, bewirkt die Kapazität des Gasvolumens eine Strömung der Flüssigkeit aus dem Kanal heraus, sodass die Gasmenge wieder das vorherige Volumen einnehmen kann.<sup>[Bru08]</sup>

Beim Arbeiten mit mikrofluidischen Systemen ist außerdem die Betrachtung wirkender Kapillarkräfte wichtig, die auf Kohäsions- und Adhäsionskräften beruhen. Als Kohäsion wird die attraktive, intermolekulare Wechselwirkung innerhalb eines Stoffes, z.B. einer einzelnen Flüssigkeitsphase, bezeichnet. An der Oberfläche können die Moleküle nur mit einer geringeren Anzahl von Nachbarmolekülen wechselwirken, sodass zum Zweck der Energieminimierung die Verringerung der Oberfläche unter Formung eines kugelförmigen Flüssigkeitstropfen mit minimalem Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis eintritt.<sup>[ALS03]</sup> Als Grenzflächenspannung  $\gamma$  wird der Arbeitsbetrag  $\partial W$  bezeichnet, der notwendig ist, um diese Flüssigkeitsgrenzfläche um die Fläche  $\partial A$  zu vergrößern:<sup>[ALS03]</sup>

$$\gamma = \frac{\partial W}{\partial A}. \qquad (2.3.9)$$

Neben Kohäsionskräften treten in einem Dreiphasensystem auch Adhäsionskräfte zwischen der Flüssigkeit und einer anderen Substanz auf, die zum Benetzen von Oberflächen führen. Befindet sich Wasser bspw. in einem Glasrohr, das hydrophile Oberflächengruppen besitzt, dann ermöglichen Adhäsionskräfte die Ausbildung besonders kleiner Kontaktwinkel  $\theta$  zwischen Flüssigkeit und Rohrwand (bei idealer Glasoberfläche  $\theta = 0^\circ$ ).<sup>[ALS03]</sup> Die YOUNG-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel und den drei Grenzflächenspannungen:  $\gamma_{\text{SL}}$

zwischen dem Festkörper und der Flüssigkeit,  $\gamma_{SV}$  zwischen dem Festkörper und der umgebenen Dampfphase (in diesem Fall Luft) sowie  $\gamma_{LV}$  zwischen der Flüssigkeit und der Dampfphase. Es ist: [ALS03]

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LV}}{\gamma_{SL}}. \quad (2.3.10)$$

Die Oberflächenspannung  $\gamma_{SL}$  zwischen einer vertikal gelagerten Wand eines Glasrohres und einer darin befindlichen Wassersäule erzeugt eine nach oben gerichtete Kraftkomponente, sodass die Wasseroberfläche an der Grenzfläche Wasser/Luft einen negativ gekrümmten Meniskus besitzt. Die Flüssigkeit steigt daraufhin innerhalb des Rohres so weit an, dass die Kapillarkraft und die nach unten gerichtete Gewichtskraft im Gleichgewicht stehen. Bei horizontaler Lagerung einer Kapillare mit hydrophilen Eigenschaften könnte diese ohne Druck und ausschließlich durch die wirkenden Kapillarkräfte befüllt werden, da diesen - verglichen mit einer vertikalen Anordnung - nicht die Gewichtskraft entgegenwirkt. Allerdings bildet Wasser innerhalb eines Silikonschlauchs, wie er für den Aufbau der Experimente dieser Arbeit verwendet wird, wegen der Hydrophobizität von Silikonen einen konvexen bzw. positiv gekrümmten Meniskus mit Kontaktwinkeln  $>90^\circ$  aus und zeigt keine Kapillaraszension sondern Kapillardepression. [Har07] Daher erfolgt die Befüllung von Mikrokanälen in den Experimenten durch einen Druckgradienten (Gl.2.3.5), der durch eine Infusionspumpe realisiert wird. Die Effekte Kapillaraszension bei benetzenden Flüssigkeit-Substrat-Systemen ( $\theta < 90^\circ$ ) und Kapillardepression bei nicht benetzenden Systemen ( $\theta > 90^\circ$ ) sind vor allem bei der Messung von Strömungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von verschiedenen Pumpleistungen zu beachten, wenn sich die z.T. nicht zu eliminierenden Kapillarkräfte zu der Kraft, die durch den zwischen Infusionspumpe und Atmosphäre herrschenden Druckgradienten aufgebracht wird, hinzuaddieren.

In den Experimenten dieser Arbeit wurden außerdem superparamagnetische Partikel (SPP) innerhalb einer ruhenden Flüssigkeit in mikrofluidischen Systemen transportiert. Der im folgenden Kapitel erläuterte Transport der SPPs - insbesondere in Bezug auf die Transportgeschwindigkeiten - wird dabei sowohl durch die am Ort des SPPs wirkende Magnetfeldlandschaft als auch durch die STOKES-Reibung innerhalb der Flüssigkeit mit der Viskosität  $\eta$  charakterisiert. Sphärische Partikel des Radius  $r_P$  mit einer Geschwindigkeit  $\vec{v}_P$  erfahren folgende Reibungskraft  $\vec{F}_R$ : [Dem13, WSFX05]

$$\vec{F}_R = -6\pi \cdot r_P \cdot \eta \cdot f_R \cdot \vec{v}_P. \quad (2.3.11)$$

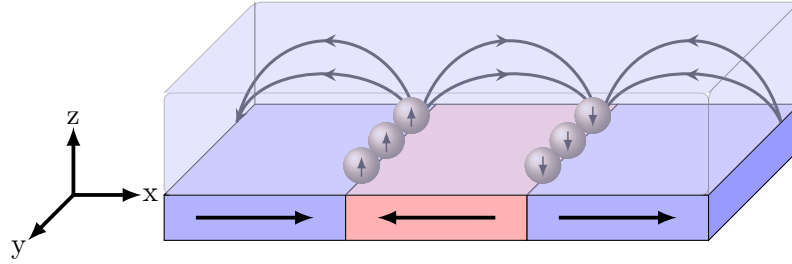
Dabei ist  $f_R$  der Reibungskoeffizient, der vom Abstand der Partikel zur Oberfläche der mikrofluidischen Kanalstruktur abhängt. In direkter Nähe zu einer Wand (z.B. der des Rohres oder der Substratoberfläche) wird er mit  $f_{R,max} \approx 3$  maximal und fällt dann mit zunehmendem Abstand bis zu einem minimalen Wert von  $f_{R,min} = 1$  exponentiell ab. [WSFX05] Daraus folgt, dass die Transportgeschwindigkeit bei zunehmendem Abstand zwischen den transportierten SPPs und den Wänden des mikrofluidischen Kanals maximiert wird.

## 2.4 Transport superparamagnetischer Kern-Schale-Partikel

Das Konzept zum Transport superparamagnetischer Kern-Schale-Partikel (SPP) über den zuvor vorgestellten EB-Systemen beruht auf einer periodischen Veränderung der magnetischen Potenti-  
allandschaft, die das Partikel erfährt. Dies kann nach HOLZINGER *et al.* durch die Superposition

$$\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_{\text{MFL}} + \vec{H}_{\text{ext}} \quad (2.4.1)$$

des vom EB-System ausgehenden, inhomogenen magnetischen Streufeldes  $\vec{H}_{\text{MFL}}$  mit einem externen Feld  $\vec{H}_{\text{ext}}$  realisiert werden.<sup>[HKB15]</sup> In wässriger Suspension lokalisieren sich die SPPs



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung der Anlagerung von SPPs oberhalb der Domänenwand (DW) in räumlicher Nähe zur Substratoberfläche eines magnetisch strukturierten EB-Systems mit *head-to-head* (hh)- und *tail-to-tail* (tt)-Konfiguration (nach HOLZINGER *et al.*).<sup>[HKB15]</sup>

vornehmlich über den energetisch entarteten *head-to-head* (hh)- und *tail-to-tail* (tt)-DWs des durch IBMP streifenförmig strukturierten EB-Systems (vgl. Abb. 2.5), da hier der Betrag des Magnetfeldes betragsmäßig maximal wird und somit das Minimum der potentiellen Energie der Partikel liegt. Dabei sind die magnetischen Momente der Partikel aufgrund ihrer superparamagnetischen Eigenschaften parallel entlang des Streufeldes und dadurch parallel zueinander orientiert, sodass eine Agglomeration aufgrund der magnetostatischen Abstoßung zwischen den SPPs entlang einer Reihe in *y*-Richtung nicht oder nur in geringem Maße stattfindet.<sup>[HKB15]</sup> Wird die intrinsisch durch das EB-System bestimmte Energielandschaft der Partikel durch ein zusätzliches äußeres Magnetfeld  $\vec{H}_{\text{ext}}$  verändert, so verlagert sich aufgrund des Superpositionsprinzips das potentielle Energieminimum, was zu einer entsprechenden Neupositionierung der SPPs führt. Dabei wird die Magnetfeldlandschaft (MFL) des EB-Systems selbst nicht verändert, wenn nur kleine Magnetfelder im Bereich von wenigen mT wirken, da diese keine Magnetisierungsumkehr bspw. in Form einer Domänenwandbewegung bei den in dieser Arbeit verwendeten Materialsystemen verursachen können.<sup>[HKB15]</sup> Die potentielle Energie  $U_P(x, z)$  des Partikels lässt sich durch

$$U_P(x, z) = -\mu_0 \cdot \vec{m}_P(x, z) \cdot \vec{H}_{\text{eff}}(x, z) \quad (2.4.2)$$

mit der magnetischen Permeabilität  $\mu_0$  und dem magnetischen Moment  $\vec{m}_P(x, z)$  des SPPs beschreiben. Dabei ist  $U_P$  invariant entlang der *y*-Richtung, zu der die lange Streifenachse parallel ist. Der Betrag des magnetischen Moments  $\vec{m}_P(x, z)$  des Partikels lässt sich mit dessen

Sättigungsmoment  $m_S$  und dem temperaturabhängigen LANGEVIN-Parameter  $b = m_S \mu_0 / k_B T$  über eine LANGEVIN-Funktion wie folgt beschreiben: [Wei09]

$$|\vec{m}_P(x, z)| = m_S \left[ \coth \left( b \cdot \left| \vec{H}_{\text{eff}}(x, z) \right| \right) - \left( \frac{1}{b \cdot \left| \vec{H}_{\text{eff}}(x, z) \right|} \right) \right]. \quad (2.4.3)$$

Auf Grundlage dessen kann aus dem negativen Gradienten der potentiellen Energie (Gl. 2.4.2) die auf das Partikel wirkende magnetische Kraft

$$\vec{F}_M = \mu_0 \cdot \vec{m}_P(x, z) \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{H}_{\text{eff}}(x, z), \quad (2.4.4)$$

die die Bewegung des Partikels senkrecht zur langen Streifenachse verursacht, ermittelt werden. Sobald  $\vec{F}_M$  im Gleichgewicht mit der Reibungskraft  $\vec{F}_R$  (Gl. 2.3.11) ist, erreicht das Partikel seine stationäre Geschwindigkeit  $\vec{v}_{P,T}(x, z, t)$ :

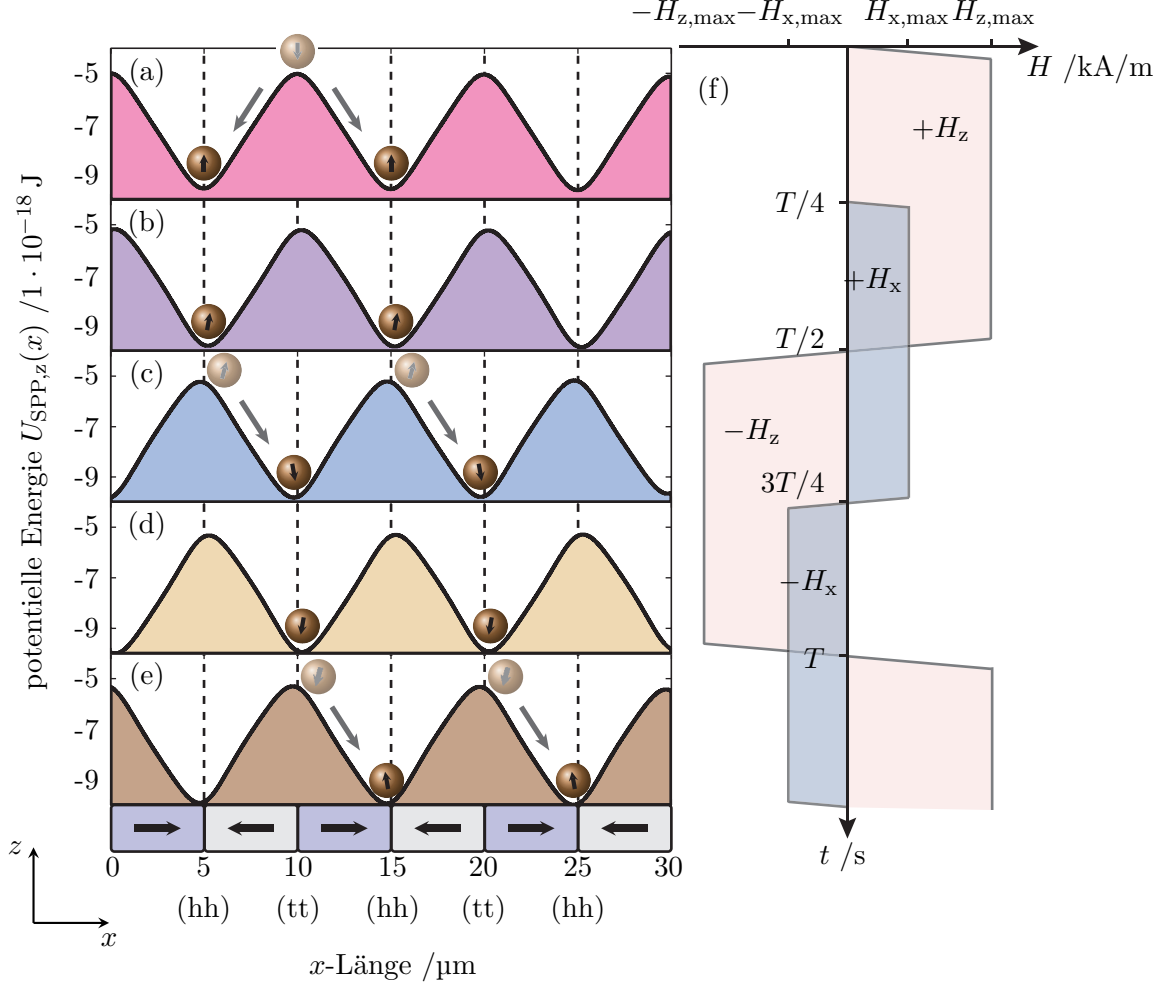
$$\vec{F}_M + \vec{F}_R = 0, \quad (2.4.5)$$

$$\vec{v}_{P,T}(x, z, t) = \frac{\mu_0 \vec{m}_P(x, z, t) \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{H}_{\text{eff}}(x, z, t)}{6\pi \cdot r_P \cdot \eta \cdot f_R(z)}. \quad (2.4.6)$$

Oberhalb einer DW fällt das magnetische Streufeld mit zunehmendem Abstand exponentiell ab, sodass der Magnetfeldgradient in direkter Nähe zu Oberfläche des EB-Systems maximal ist. [AHF15] Mit zunehmendem Abstand der Partikel zur Oberfläche des Dünnschichtsystems nimmt allerdings auch der Reibungskoeffizient  $f_R(z)$  exponentiell ab. Diese zwei entgegengesetzt wirkenden Effekte haben zur Folge, dass in einer spezifischen Höhe oberhalb der Substratoberfläche die maximale Partikelgeschwindigkeit  $\vec{v}_{P,T}$  erreicht wird. Aufgrund der Abhängigkeit des Magnetfeldgradienten von der Domänenwandbreite und somit auch vom EB-Feld resultiert bei einer spezifischen Schichtdicke des F wegen  $H_{\text{EB}} \propto 1/d_F$  ein Maximum für die Gleichgewichtsgeschwindigkeit der Partikel. [HKB15]

In Abb. 2.6 kann das Transportkonzept anhand der von HOLZINGER *et al.* berechneten potentiellen Energie der Partikel  $U_P(x, z)$  schrittweise nachvollzogen werden. Im ersten Schritt (a) des Transports hebt ein Puls des  $z$ -Magnetfeldes durch die Superposition mit dem EB-Streufeld die Entartung der zwei DW-Typen auf, sodass sich die Partikel statistisch entlang positiver und negativer  $x$ -Richtung umorientieren. Sie lokalisieren sich demnach an den Positionen energetischer Minima, also bei positivem  $z$ -Magnetfeld ( $+H_z$ ) über den  $hh$ -Domänenwänden. Durch einen im zweiten Schritt (b) hinzukommenden  $x$ -Magnetfeldpuls, dessen Feldstärke geringer ist als die der  $z$ -Komponente, wird die Position der Energieminima und -maxima geringfügig entlang der  $x$ -Richtung verschoben. Mit dem Richtungswechsel der  $z$ -Feldkomponente in (c) wird die eigentliche gerichtete Bewegung der Partikel initiiert, da nun die Energielandschaft in der Nähe der  $tt$ -DW ihre Minima aufweist. Durch die vorherige Verschiebung der Magnetfeldlandschaft entlang der positiven  $x$ -Richtung wird der Transport an dieser Stelle unidirektional, da die Partikel ausschließlich in Richtung des näher gelegenen Energieminimums wandern. Sobald  $H_z$  in diesem Schritt das Plateau  $-H_{z,\text{max}}$  erreicht, bewegen sich die Partikel mit der zuvor hergeleiteten stationären Geschwindigkeit  $\vec{v}_{P,T}$ . Der Wechsel der  $x$ -Magnetfeld-Richtung (d) hat erneut

eine geringfügige Verschiebung der effektiven Magnetfeldlandschaft zur Folge, sodass im letzten Schritt (e) beim Vorzeichenwechsel der  $z$ -Magnetfeldkomponente die Partikel in die gleiche Richtung weitertransportiert werden. Dementsprechend legen das Vorzeichen der  $z$ -Komponente



**Abbildung 2.6:** Transportkonzept: Von HOLZINGER *et al.* berechnete potentielle Energielandschaften (a-e) eines SPPs bei Variation der äußeren Magnetfeldkomponenten senkrecht zur Oberfläche des EB-Systems ( $z$ ) und parallel dazu in Richtung der Domänenmagnetisierung ( $x$ ). Die Streifen des  $hh$ - und  $tt$ -strukturierten EB-Systems weisen dabei in die Bildebene ( $y$ ). Rechts (f) ist der trapezoid oszillierende Verlauf der beiden Magnetfeldkomponenten mit einer Periodendauer  $T$  gezeigt (nach HOLZINGER *et al.*).<sup>[HKB15]</sup>

und der Phasenunterschied zwischen der  $z$ - und der  $x$ -Komponente des externen Magnetfeldes die Transportrichtung der SPPs fest. Bei diesem Transportkonzept ist es wichtig zu beachten, dass die Partikel der lateralen Verschiebung der potentiellen Energielandschaft durch das oszillierende externe Magnetfeld nur bis zu einer kritischen Frequenz  $\omega_{\text{ext},k}$  folgen, oberhalb derer die Änderung der potentiellen Energielandschaft des Partikels schneller ist als die Zeit, die das Partikel mit der durch den Magnetfeldgradienten resultierenden Geschwindigkeit für das Zurücklegen der Distanz zwischen zwei DWs benötigt. Dabei entspricht die Pulsdauer bei rechteckigem Si-

gnalverlauf der Plateauzeit (vgl. Abb. 2.6) und damit der Hälfte der Periodendauer  $T$  dieser gepulsten Magnetfeldsequenz.<sup>[HKB15]</sup>

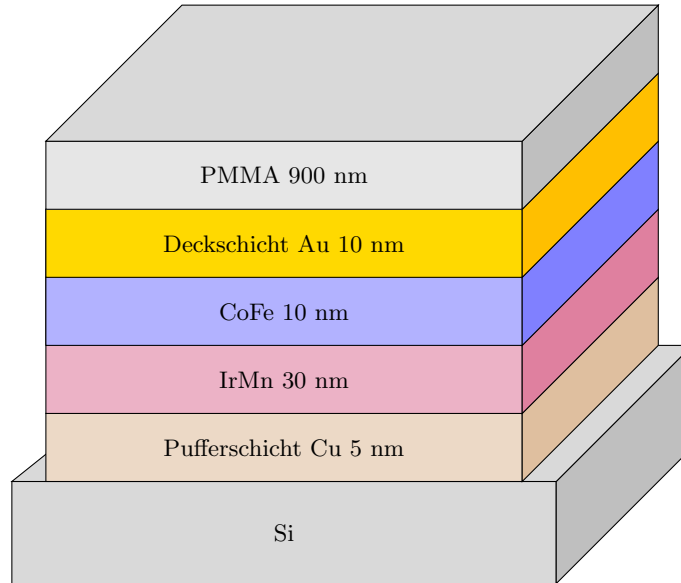


### 3.1 Herstellung einer mikrofluidischen Probenkammer

Die Experimente im Rahmen dieser Arbeit wurden mit superparamagnetischen Kern-Schale-Partikeln (SPPs) in mikrofluidischen Systemen bestehend aus einem magnetisch strukturierten *Exchange-Bias* (EB)-Dünnschichtsystem und einer darauf fixierten Flusszelle aus Polydimethylsiloxan (PDMS) durchgeführt. Im Folgenden wird die Herstellung der verwendeten EB-Systeme und der mikrofluidischen Flusszelle aus einem Silikon-Elastomer sowie der Aufbau des mikrofluidischen Systems aus diesen beiden Teilen erläutert.

#### 3.1.1 Herstellung eines magnetisch strukturierten Schichtsystems

Die magnetischen Dünnschichtsysteme für die Experimente dieser Arbeit wurden mittels Kathodenzerstäubung (*Sputterdeposition*) in einer HF-Dioden Sputteranlage vom Typ Z-400 der Firma *Leybold-Heraeus* auf einem Siliciumsubstrat der Größe 17 mm x 17 mm unter Verwendung der in Tab. 3.1 angegebenen Parameter abgeschieden. Dabei basierten alle Proben auf dem in Abb. 3.1 schematisch gezeigten Schichtaufbau, bestehend aus 30 nm  $\text{Ir}_{17}\text{Mn}_{83}$  (AF) und 10 nm  $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$  (F) zwischen einer Pufferschicht aus 5 nm Cu und einer 10 nm dicken Au Deckschicht. Die Siliciumsubstrate wurden vor der Abscheidung des Schichtsystems mit Aceton, *iso*-Propanol und destilliertem Wasser gereinigt, unter einem Stickstoffstrom getrocknet und anschließend auf dem Probenhalter fixiert. Nach dem Transfer des Probenhalters in den Rezipienten der Anlage (Basisdruck  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar) wurde zwischen dem Target und dem Substrat ein Argonplasma bei einem Arbeitsdruck von  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar und einem Gasmengenstrom von 155 sccm gezündet. Argon diente in diesem Fall sowohl als Prozessgas zur Kathodenzerstäubung als auch zum Oxidationsschutz der anwachsenden Schichten. Zusätzlich lag während des Wachstumsprozesses ein homogenes Magnetfeld mit einer Magnetfeldstärke von  $H = 2 - 3$  kA/m parallel zur Substratoberfläche an, welches die Anisotropie in der ferromagnetischen CoFe Schicht vorgab. Vor der eigentlichen Beschichtung der Substrate wurde jedes Target für 5 Minuten vorgesputtert, um durch die Entfernung möglicher Verunreinigungen eine einheitliche Zerstäubung des Materials während der Beschichtung zu gewährleisten.



**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau des verwendeten magnetischen Schichtsystems. Die Schichtdicken sind dabei nicht maßstabsgetreu dargestellt.

Material	Schichtdicke [nm]	Sputterrate [nm/min]	elektrische Leistung [W]
Cu	5	4,02	80
Ir <sub>17</sub> Mn <sub>83</sub>	30	3,91	160
Co <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub>	10	3,76	160
Au	10	4,91	80

**Tabelle 3.1:** Zusammenfassung der Parameter während des Sputter-Prozesses zur Herstellung der EB-Systeme.

In einem Feldkühlprozess wurde der Ordnungszustand des AF so festgelegt, dass dessen magnetokristalline Anisotropieachse parallel zur Richtung des externen Magnetfeldes ausgerichtet war. Dazu wurden die Proben in der Feldkühlapparatur für 60 Minuten auf 300 °C erhitzt und anschließend mit einer Rate von 4 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei der Wahl dieser Prozessparameter konnte das makroskopische EB-Feld im Mittel auf Werte von  $(-11, 57 \pm 0, 47)$  kA/m vergrößert werden.

Darauf folgend wurde die magnetische Strukturierung der Proben mit einer *head-to-head* (*hh*) und *tail-to-tail* (*tt*) Konfiguration der induzierten Streifendomänen mittels IBMP (engl. Ion Bombardment induced Magnetic Patterning) vorgenommen.<sup>[ESW11]</sup> Der Beschuss erfolgte in einem äußeren Magnetfeld, das antiparallel zur ursprünglichen Richtung des Austauschverschiebungsfeldes  $\vec{H}_{EB}$  der Proben ausgerichtet war. Zuvor wurde mittels eines optischen Lithografieverfahrens ein Fotolack (Photoresist AZ 1505) in einer periodischen Streifenstruktur von 5 µm Breite und einer Periodizität von 10 µm mit der langen Streifenachse senkrecht zur EB-Feldrichtung auf die Proben aufgebracht. Diese Bereiche der Probe waren während des Beschusses mit He-Ionen vor

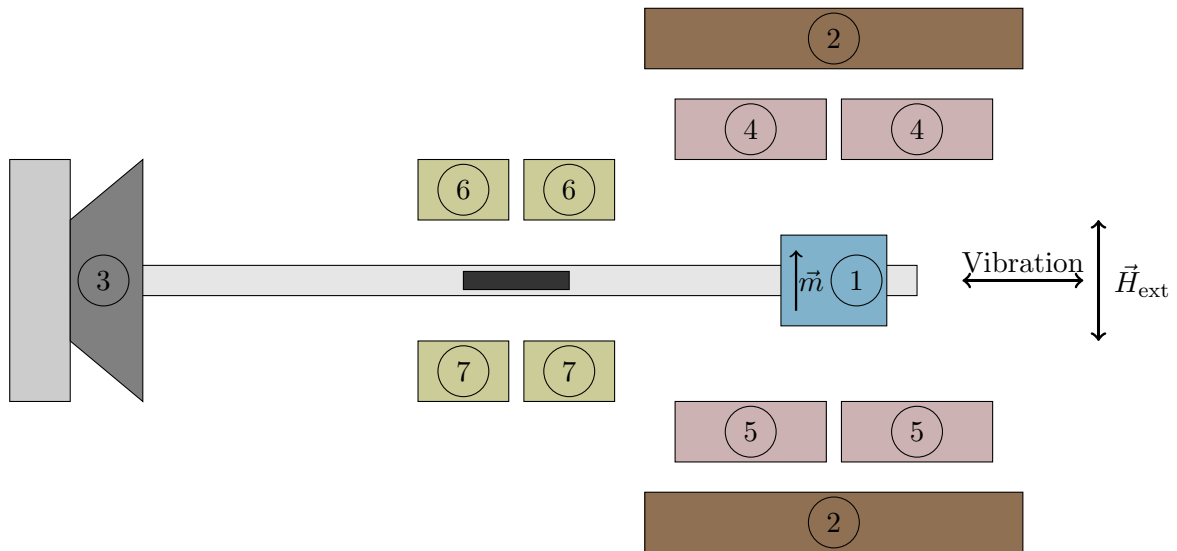
deren Energieübertrag geschützt, während in den Bereichen ohne lithografische Lackstruktur ein Energieübertrag der mit 10 keV beschleunigten Ionen auf die Probe stattfinden und somit der Betrag sowie die Richtung des EB-Feldes in Abhängigkeit von der eingebrachten Ionendosis bei antiparalleler Ausrichtung des externen Magnetfeldes gegenüber  $\vec{H}_{EB}$  geändert werden konnte. Dabei wurde eine Ionendosis von  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  gewählt, bei der der Betrag des EB-Feldes nahezu gleich behalten wurde, während dessen Richtung invertiert wurde. Abschließend wurden die Lackstreifen durch Behandlung mit 3%iger Kaliumhydroxidlösung und Aceton im Ultraschallbad entfernt, die Probe mit destilliertem Wasser gereinigt und unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Die Proben wurden mit einer Lackschicht aus Polymethylmethacrylat (PMMA) rotationsbeschichtet, die neben dem Schutz der Oberfläche eine Vergrößerung des Abstandes zwischen den zu transportierenden Partikeln und der EB-Oberfläche liefert. Bei einer Konzentration von 70 mg/ml (PMMA in Dimethylketon) und einer Beschichtung bei 3000 rpm für 60 Sekunden wurde von einer etwa 900 nm dicken Lackschicht ausgegangen.

### 3.1.2 Charakterisierung der EB-Schichtsysteme

Die magnetische Charakterisierung der im Zuge dieser Arbeit hergestellten magnetischen Dünnschichtsysteme erfolgte im Anschluss an jeden Prozessierungsschritt mittels eines Vibrationsmagnetometers. Im Folgenden wird diese Technik kurz vorgestellt.

#### Prinzip des Vibrationsmagnetometers

Das in Abb. 3.2 gezeigte Prinzip des Vibrationsmagnetometers (VSM, engl. Vibrating Sample Magnetometer) geht auf S. FONER zurück und basiert auf der Messung einer Wechselspannung, die durch die periodische Bewegung einer magnetisierten Probe induziert wird.<sup>[Fon56]</sup>



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung eines Vibrationsmagnetometers mit folgenden Komponenten: 1) magnetische Probe, 2) Polschuhe des Elektromagneten, 3) Lautsprecher sowie Probenhalter mit magnetischem Kern, 4) und 5) Aufnahmespulen sowie 6) und 7) Referenzspulen.<sup>[Lue99]</sup>

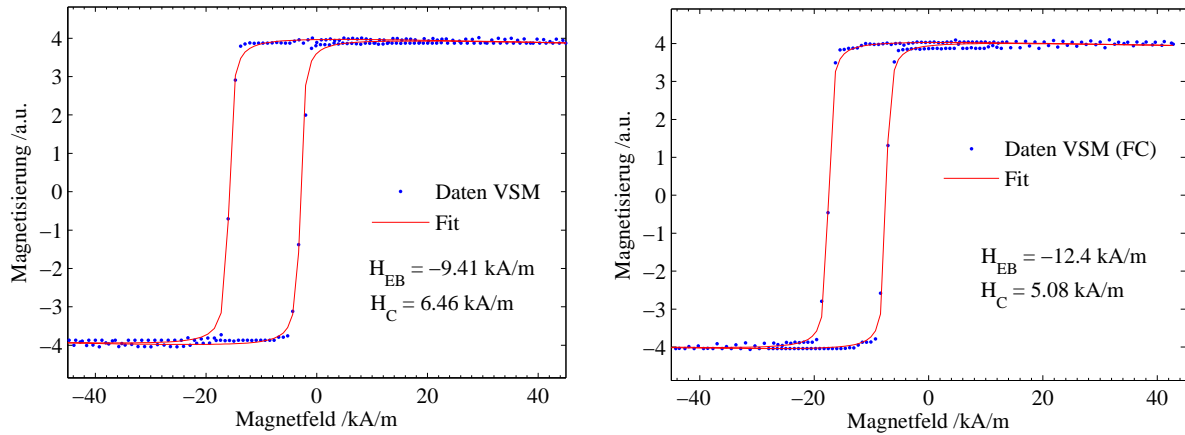
Die Probe (1) befindet sich zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten (2) und wird senkrecht zur Richtung des externen Magnetfeldes mit fester Frequenz periodisch bewegt. Ein Lautsprecher (3) dient dazu, die Probe auf dem daran befestigten Halter in Schwingung zu versetzen, während das oszillierende Magnetfeld (mit einer Flussdichte  $\vec{B}$ ) der Probe in zwei Aufnahmespulen (4 und 5) mit einer Windungszahl  $n$  und der Querschnittsfläche  $A$  eine Spannung  $U_{\text{ind}}$  gemäß dem FARADAY'schen Induktionsgesetz induziert:<sup>[Lue99]</sup>

$$U_{\text{ind}} = -n \cdot \frac{d}{dt} \int \vec{B} d\vec{A}. \quad (3.1.1)$$

Die oszillierenden Induktionsspannungen innerhalb der Aufnahmespulen sind bei der Charakterisierung von magnetischen Dünnschichtsystemen wegen der geringen Menge an magnetischem Material klein. Daher ist der Aufbau um einen ebenfalls mit fester Frequenz oszillierenden magnetischen Kern am Probenhalter (3) und zwei Referenzspulen (6 und 7), die eine Induktionsspannung  $U_{\text{ind,R}}$  als Referenzsignal liefern, ergänzt. Über einen *Lock-In*-Verstärker kann das zu messende Spannungssignal der oszillierenden Probe dann mithilfe dieses Referenzsignals verstärkt werden. Mit dieser Methode können auch für Dünnschichtsysteme Hysteresekurven bei Änderung des äußeren Magnetfeldes aufgezeichnet werden.

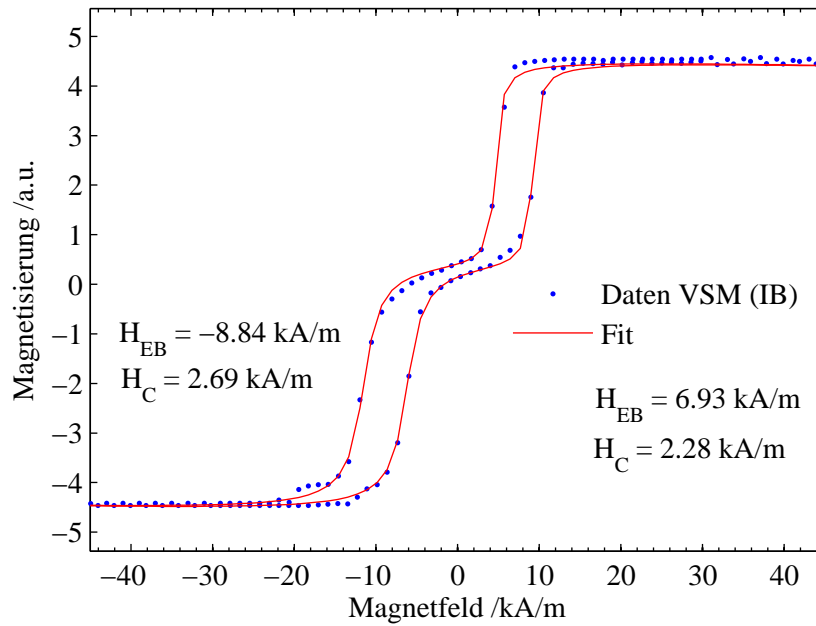
### Magnetisierungskurven der hergestellten EB-Systeme

Exemplarisch werden im Folgenden einige mit dem VSM aufgenommene Magnetisierungskurven der hergestellten EB-Systeme direkt nach der Probenherstellung (Sputterprozess), nach dem Feldkühlen und nach der magnetischen Strukturierung durch He-Ionenbeschuss gezeigt. Beim



**Abbildung 3.3:** Exemplarische Darstellung von Magnetisierungskurven der Dünnschichtsysteme unter Verwendung der im Text erläuterten und in Tab. 3.1 zusammengefassten Herstellungsparameter. Links: nach der Abscheidung mittels Kathodenzerstäubung, rechts: nach dem Feldkühlprozess.

Vergleich der beiden Graphen in Abb. 3.3 sowie der Fitparameter für  $H_C$  und  $H_{EB}$  wird deutlich, dass der Feldkühlprozess den Betrag des EB-Feldes vergrößert. Nach dem Ionenbeschuss zeigt die Magnetisierungskurve in Abb. 3.4 eine Doppelhysterese, da in Summe die Hälfte der Probe aufgrund der gewählten Prozessparameter in ihrer Magnetisierungsrichtung invertiert wurde,



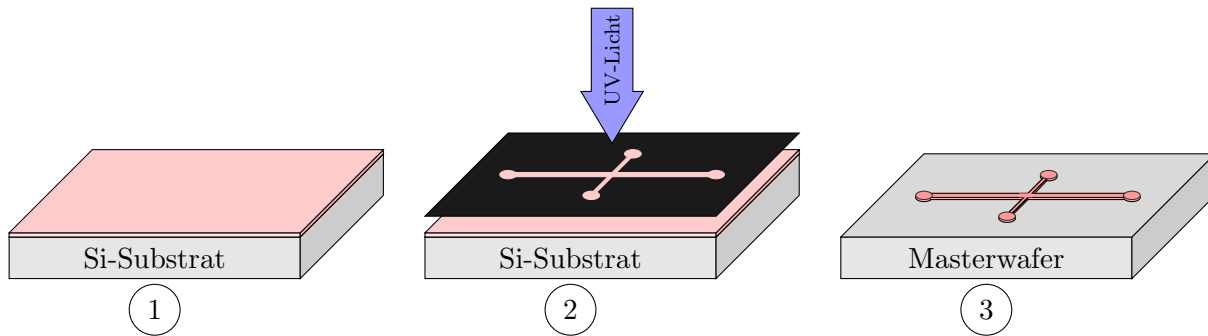
**Abbildung 3.4:** Magnetisierungskurve eines magnetischen Dünnschichtsystems nach der magnetischen Strukturierung mittels IBMP.

während in den nicht behandelten Bereichen unter den Fotolackstreifen der Betrag des EB-Feldes, das in der ursprünglichen Richtung beibehalten wurde, nahezu unverändert bleibt.

### 3.1.3 Herstellung einer PDMS-Flusszelle

Für die im Experiment verwendeten mikrofluidischen Systeme wurden, wie in Abb. 3.5 und 3.7 gezeigt, Flusszellen aus Polydimethylsiloxan (PDMS) angefertigt. Dazu wurde ein mittels Fotolithografie hergestellter Masterwafer aus Fotolack auf einem Siliciumsubstrat verwendet (vgl. Schritte (1)-(3) in Abb. 3.5), auf den später das PDMS gegossen wurde (vgl. Schritte (4)-(6) in Abb. 3.7).

Zunächst wurde jedes Siliciumsubstrat für die Fotolackstruktur mit Aceton und *iso*-Propanol gereinigt und 5 Minuten bei 110 °C dehydriert. Im ersten Schritt wurde das Substrat für 20 Sekunden bei 1500 rpm flächig mit dem Haftvermittler Ti Prime der Firma *MicroChemicals* rotationsbeschichtet. Bei gleicher Einstellung des *Spin Coaters* wurde anschließend der Negativlack AZ 15nXT aufgetragen ((1) in Abb. 3.5), wobei je nach angestrebter Dicke der Lackstruktur drei- oder viermal beschichtet wurde. Nach dem ersten Ausheizschritt bei 110 °C für 5 Minuten erfolgte, wie in Abb. 3.5 (2) dargestellt, mithilfe einer Belichtungsmaske die Belichtung des Lackes für 4 Minuten unter einer UV-Lampe. Als Maske wurde eine auf Fotofilm gedruckte, invertierte Zeichnung der gewünschten Struktur verwendet (Firma *Paegelow*). Im Anschluss an die Behandlung bei 120 °C für 180 Sekunden erfolgte die Entwicklung der Struktur mit AZ 826MIF. Dabei wurden im Entwicklerbad die nicht belichteten Bereiche einer vierfach belackten Probe in 12 Zeitintervallen à 50 Sekunden gelöst und das Substrat dazwischen jeweils mit



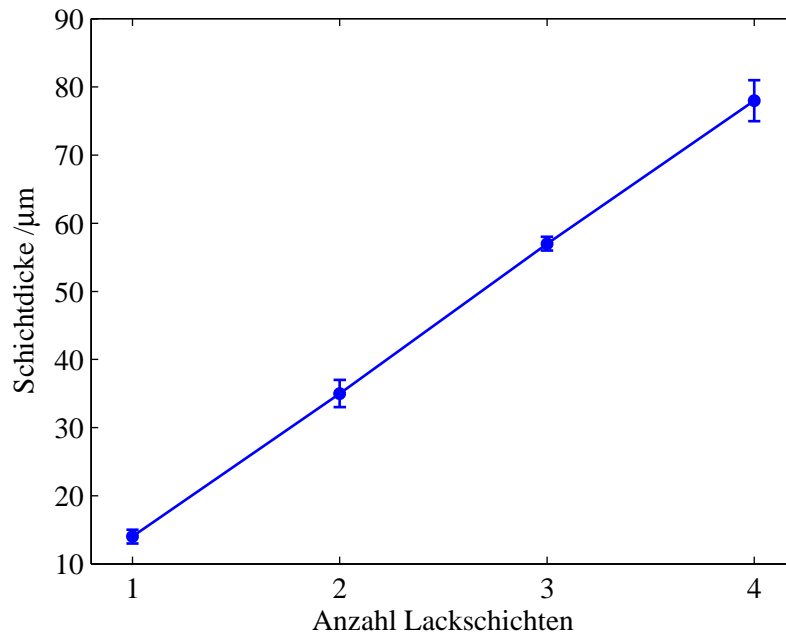
**Abbildung 3.5:** Herstellung des Masterwafers via Fotolithografie: (1) Fotolack AZ 15nXT auf Siliciumwafer; (2) Belichtung mit UV-Licht durch den Fotofilm mit inverser Kanalstruktur; (3) nach der Entwicklung: fertiger Masterwafer, der als Gussform zur Herstellung mikrofluidischer PDMS-Strukturen verwendet werden kann.

destilliertem Wasser gespült und unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Mithilfe eines Dektak Oberflächenprofilometers konnte im Anschluss die Höhe der Fotolackstrukturen vermessen werden, wobei die ermittelten Schichtdicken in Abb. 3.6 aufgetragen sind.

Bei einer einfachen Beschichtung wurde im Mittel über vier Messungen eine Höhe der Struktur auf dem Masterwafer von  $(14 \pm 1) \mu\text{m}$  erreicht. Bei doppelter bzw. dreifacher Beschichtung betrug die Dicke  $(35 \pm 2) \mu\text{m}$  bzw.  $(57 \pm 1) \mu\text{m}$ . Mit vierfacher Beschichtung wurden mehrere Masterwafer unterschiedlicher Geometrie hergestellt, welche alle separat vermessen wurden. Die Schichtdicken variierten zwischen  $73 \mu\text{m}$  und  $87 \mu\text{m}$ , wobei ein Mittelwert von  $(78 \pm 3) \mu\text{m}$  für die vierfache Beschichtung angegeben werden kann. Diese Variation ist auf die unterschiedlichen Herstellungsparameter zurückzuführen, wie z.B. Abweichungen in der Belichtungs- sowie Entwicklungszeit ebenso wie eine möglicherweise nicht einheitliche Haftung des Lackes auf der Oberfläche aufgrund von Abweichungen der Luftfeuchtigkeit im Reinraum. Dennoch lässt sich in Abb. 3.6 ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl an aufgetragenen Fotolackschichten und der Dicke der Lackschicht nach der Entwicklung erkennen.

Die so angefertigten Masterwafer ((3) in Abb. 3.5) wurden im Folgenden bis zu drei Mal zur Herstellung einer PDMS-Flusszelle verwendet.

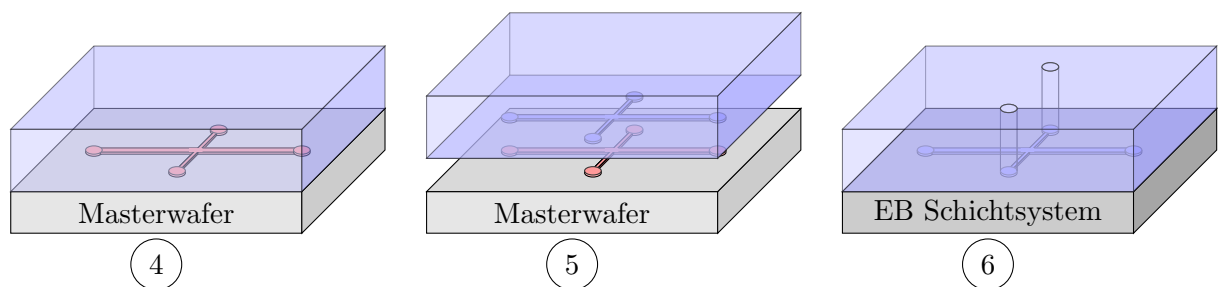
Dazu wurde für die Anfertigung der Flusszelle das Präpolymer des Sylgard (R) 184 Silicone Elastomer Kits von *Dow Corning* mit dem Vernetzer im Verhältnis 10:1 gemischt und für etwa 30 Minuten im Exsikkator mittels einer Membranpumpe entgast. Anschließend wurde die Mischung über den Masterwafer, wie in Abb. 3.7 (4) gezeigt, gegossen und für 1,5 Stunden bei  $70^\circ\text{C}$  auf einer Heizplatte ausgehärtet. Abschließend wird die erhaltene Flusszelle vorsichtig von dem Masterwafer abgelöst und in etwa auf Probengröße zugeschnitten ((5) in Abb. 3.7). Mit dem Oberflächenprofilometer wurde anschließend exemplarisch zur Überprüfung die Tiefe des Kanals untersucht, wobei diese der Schichtdicke der Struktur auf dem Masterwafer entsprach.



**Abbildung 3.6:** Mit dem Oberflächenprofilometer ermittelte Schichtdicken der Strukturen auf den Masterwafern bei unterschiedlicher Anzahl aufgetragener Fotolackschichten im Zuge der UV-Lithografie. Die eingezeichneten Linien dienen der optischen Führung.

Zur Verknüpfung der mikrofluidischen Kanäle mit den makroskopischen Elementen des Experiments - in diesem Fall dem Infusionssystem Fusion 200 der Firma *Chemyx* - wurden mehrere Methoden getestet:

In einem ersten Versuch wurden ca. 7 mm lange Abschnitte eines Silikonschlauches mit einem Innendurchmesser von 0,76 mm und einem Außendurchmesser von 1,65 mm senkrecht auf dem Masterwafer an der Position der Kanalenden stehend in das PDMS eingegossen, über die der Anschluss an einen weiteren Schlauch getestet werden sollte. Allerdings war die Haftung zwischen Schlauch und PDMS nicht ausreichend und schon bei kleinen Scherkräften lösten sich die Schläuche heraus.



**Abbildung 3.7:** Herstellung der PDMS-Flusszelle: (4) Gießen des PDMS auf den Masterwafer; (5) Ablösen des ausgehärteten Silikons von der Fotolackstruktur; (6) Flusszelle auf EB-System mit eingestanzten Löchern.

In einem nächsten Versuch wurden am Ende eines jeweiligen Kanals nach dem Ablösen vom Masterwafer ((6) in Abb. 3.7) mit einem Stanzer eines Durchmessers von 1 mm Ein- und Auslasskanäle in die 2,2 mm dicke Flusszelle eingestantzt. Jeweils 5 mm lange Stücke eines Polytetrafluorethylen (PTFE)-Schlauches mit einem Außendurchmesser von 1 mm (Firma *Reichert Chemietechnik*) wurden in die gestantzten Einlasskanäle der Zelle und in die zum Infusionssystem führenden Silikon-Analyseschläuche (ebenfalls *Reichert*) mit einem Innendurchmesser von 0,7 mm eingeführt. Die mikrofluidische Flusszelle wurde dann auf dem EB-Schichtsystem positioniert und durch leichten Druck abgedichtet. Ein Nachteil dieser Methode war, dass die Schläuche vertikal aus der Zelle ragten und daher gekrümmt werden mussten, um horizontal zur Infusionspumpe geführt zu werden. Dies verursachte wiederum Scherkräfte, die teilweise zum Ablösen des PDMS vom Schichtsystem führten. Weiterhin stand zwischen dem am Mikroskop verwendeten Objektiv und dem Probenstisch (vgl. Abschnitt 3.2) nur ein Abstand von 7 mm für die mikrofluidische Probenkammer zur Verfügung, sodass die nach oben ragenden Schläuche hinderlich beim Experimentieren waren.

Am erfolgreichsten und vielversprechendsten waren die Experimente unter Verwendung folgender Methode: Zunächst wurden ebenfalls Löcher in das PDMS gestantzt. Von stumpfen Dosiernadeln der Länge 1,27 cm mit einem Außendurchmesser von 0,91 mm und einem Innendurchmesser von 0,58 mm (Firma *Vieweg*) wurde das Kunststoffgewinde entfernt und dann ca. im Verhältnis 2:1 mit einer 90°-Krümmung versehen. Die kurze Seite wurde jeweils in die Löcher der Zelle eingesetzt, sodass das längere Stück in den Silikonschlauch eingeführt werden konnte. Somit wurden die Schläuche von der Pumpe horizontal zur Flusszelle geführt. Die Flusszelle konnte dann auf dem magnetische Dünnschichtsystem ausgerichtet und die Haftung durch leichten Druck erhöht werden. Mit dieser Methode konnte sichergestellt werden, dass die Flüssigkeit ausschließlich durch die mikrofluidischen Kanäle floss und nicht zwischen PDMS-Zelle und Substrat gelangte. Weiterhin wurde qualitativ getestet, inwiefern sich die Höhe der Kanalstruktur auf die Haftung zwischen der PDMS-Struktur und der Oberfläche des EB-Systems auswirkt. Aufgrund der Feststellung, dass sich die PDMS-Zellen mit flacher Struktur, d.h. mit einer Kanalhöhe von weniger als 60  $\mu\text{m}$ , leicht im Bereich um die Kanäle vom EB-System ablösen, wurden für die Experimente nur jene Flusszellen verwendet, die mit einem vierfach belackten Masterwafer hergestellt wurden und im Mittel Kanalhöhen von 78  $\mu\text{m}$  aufwiesen.

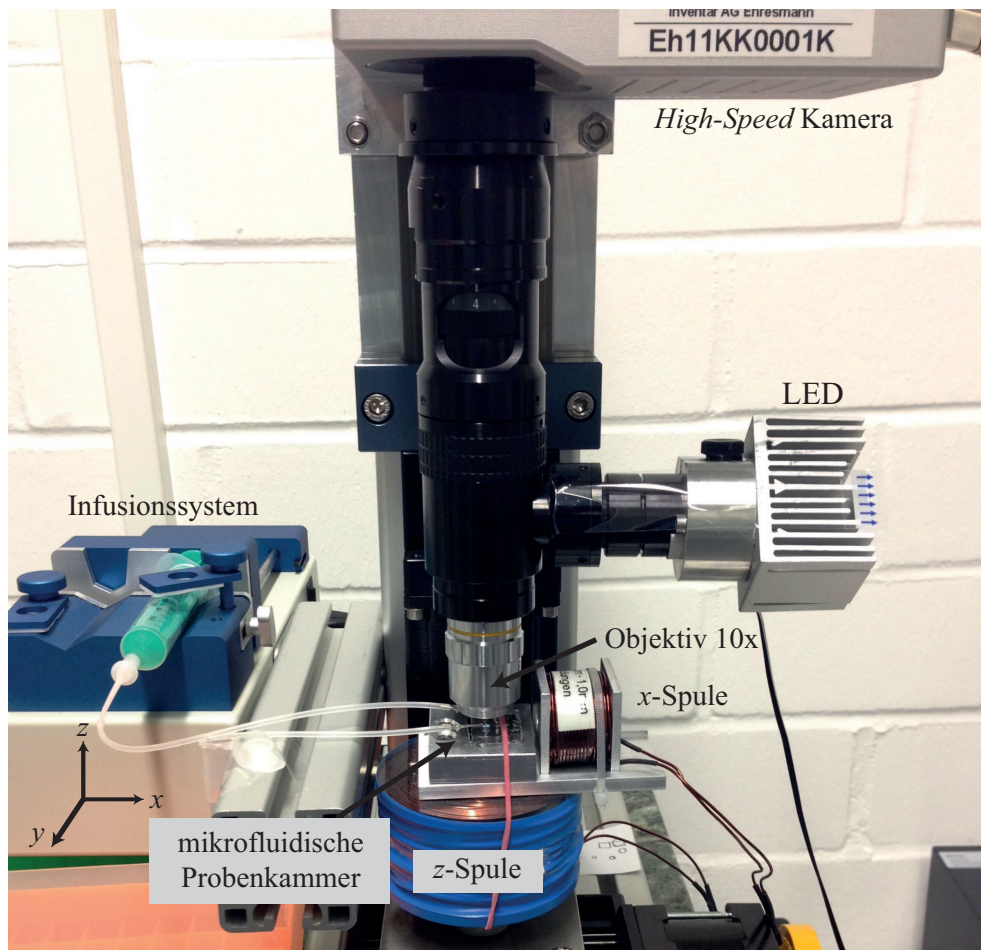


## 3.2 Experimenteller Aufbau

Zur Beobachtung der Partikelbewegung innerhalb der mikrofluidischen Probenkammer diene ein experimenteller Aufbau, der in Abb. 3.8 abgebildet ist und sich aus den folgenden Elementen zusammensetzt: Der Flusszelle samt EB-System und der daran angeschlossenen Infusionspumpe, einem Lichtmikroskop mit Kamera und dem Probenhalter mit zwei Luftspulen zur Erzeugung der für den Partikeltransport erforderlichen externen Magnetfeldsequenzen. Im Folgenden sollen der experimentelle Aufbau und die Durchführung der Experimente näher erläutert werden.

Oberhalb des in der horizontalen Ebene in  $x$ - und  $y$ -Richtung beweglichen Probenbistisches ist ein optisches Mikroskop mit einem Objektiv mit 10x-Vergrößerung, einer LED (engl. *Light Emitting Diode*) und einer *High-Speed* Kamera der Firma *Optronis*, die über einen Schrittmotor zum Fokussieren des Bildes in der Vertikalen bewegt werden kann (vgl. 3.8), fixiert. Die  $z$ -Komponente des externen Magnetfeldes wird durch eine mittig unterhalb des Probenbistisches befindliche Luftspule aus 1 mm dickem Kupferdraht mit einer Windungszahl von 500 und einem Widerstand von  $1,8\ \Omega$  erzeugt. Eine zweite, seitlich neben dem Probenbistich angebrachte Luftspule aus dem gleichen Draht mit einer Windungszahl von 175 und einem Widerstand von  $0,45\ \Omega$  dient der Erzeugung der  $x$ -Magnetfeldkomponente. Die Positionierung des EB-Systems mit der PDMS-Zelle auf dem Probenbistich erfolgt dabei so, dass die Längsachse der EB-Streifendomänen senkrecht zu der  $x$ -Spulenachse orientiert ist. Der trapezförmige Magnetfeldverlauf weist steile Flanken mit einer Anstiegszeit von  $500\ \mu\text{s}$  bis zum Erreichen des Plateaus auf, sodass dies in erster Näherung einem gepulsten, rechteckigen Verlauf auf der experimentell relevanten Zeitskala entspricht und die Plateauzeit mit der Pulsdauer  $T/2$  (entsprechend halber Periodendauer  $T$ ) angenähert werden kann.

Die verwendeten SPPs der Firma *micromod Partikeltechnologie GmbH* sind laut Herstellerangaben<sup>[Mic15]</sup> monodisperse, superparamagnetische Kern-Schale-Partikel mit einem Kern bestehend aus einer Matrix eines Styrol-Maleinsäure-Copolymers, auf dessen Oberfläche Magnetit-Nanopartikel ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) eingebettet sind. Die umgebende Schale bildet Polyethylenglycol (PEG), das an der Oberfläche mit Carboxylgruppen ( $-\text{COOH}$ ) funktionalisiert ist. Über diese Oberflächengruppen können bspw. Proteine, Antikörper oder andere Moleküle chemisch an die Partikel gebunden werden. Für die Experimente wurden Suspensionen dieser Partikel mit einem Durchmesser von  $2\ \mu\text{m}$  oder  $4\ \mu\text{m}$  in destilliertem Wasser mit einer Partikelkonzentration von  $200\text{--}300\ \mu\text{g/ml}$  gewählt. Zum Befüllen der Mikrokanäle der PDMS-Struktur wurde ca. 1 ml dieser Suspension in eine Injektionsspritze (*B. Braun* Injekt 10 ml) gefüllt, aus der im Anschluss über einen Silikonschlauch die Probenkammer sowie alle Einlass- und auch Auslassschläuche mit der Partikelsuspension gefüllt werden konnte. Dies erfolgte teils manuell oder mit Hilfe der Infusionspumpe Fusion 200 (*Chemyx*). Eine weitere mit destilliertem Wasser befüllte Injektionsspritze wurde anschließend so an die Zelle angeschlossen, dass über das Infusionssystem eine Strömung senkrecht zum Partikeltransport in  $x$ -Richtung (in Abb. 3.8), d.h. entlang der langen Streifenachse der EB-Domänenstruktur in  $y$ -Richtung, eingerichtet werden konnte. Bevor jedoch der Fluss mit einer bestimmten Pumprate gestartet wurde, wurde zunächst gewartet, bis die transversale Strömungskomponente durch Druckunterschiede zwischen Injektionsspritze und

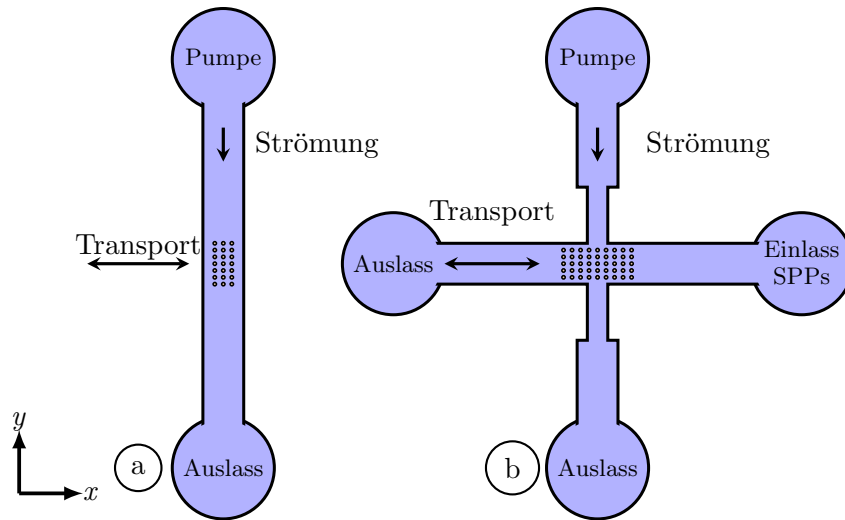


**Abbildung 3.8:** Aufbau zur Durchführung der Experimente und zur Aufnahme von Videos des Partikeltransports bestehend aus den folgenden Elementen: Lichtmikroskopischer Aufbau mit 10x Objektiv, LED und *High-Speed Kamera*, Spulen zum Erzeugen der Magnetfelder mit Trapezpulsung, mikrofluidische Probenkammer auf dem beweglichen Probenstisch und das Infusionssystem mit einer Injektionsspritze.

den offenen Enden der Schläuche oder Kapillarkräfte in nicht vollständig befüllten Schläuchen null war, sodass in den nachfolgenden Experimenten ausschließlich der Einfluss durch die von außen angelegte, definierte Querströmung auf die Partikelbewegung analysiert werden konnte. Sobald sich dieser Gleichgewichtszustand eingestellt hatte, wurde je ein Volumenstrom des destillierten Wassers in  $y$ -Richtung (vgl. Abb. 3.8) von 2  $\mu\text{l}/\text{min}$ , 5  $\mu\text{l}/\text{min}$  oder 10  $\mu\text{l}/\text{min}$  an der Pumpe gewählt, sodass die Partikelbewegungen in Videos mit Bildwiederholraten von 500-1000 Bildern pro Sekunde und einer Größe von 600 x 800 Pixeln aufgezeichnet werden konnten.

Zum einen wurden die SPPs in einigen Experimenten innerhalb einer mikrofluidischen Struktur mit einem einzigen Kanal (a), wie in Abb. 3.9 links dargestellt, orthogonal zur Flussrichtung transportiert. Zum anderen wurde außerdem eine Kanalstruktur (b), wie in Abb. 3.9 rechts schematisch gezeigt, mit zwei Ein- und Auslassstellen und einem Kreuzungspunkt verwendet. So konnten mit der einfachen „I“-förmigen Struktur in (a) *proof-of-principle* Experimente durch-

geführt werden, ehe eine Struktur der mikrofluidischen Zelle mit mehreren Kanälen („+“-förmiger Kanal, (b) in Abb.3.9) gewählt wurde, um eine Geometrie im Hinblick auf die Anwendung des Transportkonzepts in einer *lab-on-a-chip* Plattform zu realisieren. Während über einen Kanaleinlass entlang der Transportrichtung ( $x$ -Richtung) die Partikelsuspension eingebracht werden konnte, verlief die Strömung des destillierten Wassers mit verschiedenen am Infusionssystem gewählten Flüssen in dem zweiten Kanal senkrecht zum Transport in  $y$ -Richtung. Es wurde eine schmalere Kanalbreite von 0,5 mm für die quer zur Partikeltransportrichtung strömende Flüssigkeit gewählt, bei der zwar nach der HAGEN-POISEUILLE-Gleichung (Gl. 2.3.7) für einen gleichen Fluss eine größere Druckdifferenz als in den Kanälen von 1 mm Breite benötigt wird, aber gleichzeitig der Wechselwirkungsbereich zwischen den in  $x$ -Richtung transportierten Partikeln und der in  $y$ -Richtung strömenden Flüssigkeit verringert wird. Für den Großteil der Experimente wurde eine trapezförmige Magnetfeldsequenz mit einer Periodendauer  $T$  von 0,2 Sekunden gewählt. Diese Frequenz liegt für die verwendeten Partikel unterhalb der kritischen Frequenz  $\omega_{\text{ext},k}$  (vgl. Abschnitt 2.4) der externen Magnetfeldänderung und sie ermöglicht eine Transportgeschwindigkeit, bei der sich die Partikel nur für eine kurze Zeitdauer im Bereich der Querströmung bewegen, die das Driften in  $y$ -Richtung bewirkt. Die Videos bei Verwendung dieser Struktur wurden im Bereich der aufeinander treffenden Kanaläste in Abb. 3.9 aufgenommen.



**Abbildung 3.9:** Schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten mikrofluidischen Kanalgeometrien (nicht maßstabsgetreu): (a) Die Partikelsuspension wird entlang der  $y$ -Richtung injiziert und stellt gleichzeitig die transversale Strömungskomponente bezüglich des Partikeltransports in  $x$ -Richtung dar. Maße: Kanalbreite 1 mm, Kanallänge 10 mm, Ein- und Auslassradius je 1 mm. (b) In  $x$ -Richtung werden die Partikel injiziert und transportiert, während transversal dazu eine weitere Flüssigkeit in  $y$ -Richtung strömt. Die Verengung des Kanals führt zu einer Verringerung des Volumens, in dem transportierte Partikel von der Querströmung beeinflusst werden. Maße: Kanalbreiten 1 mm und 0,5 mm, Kanallängen je 11 mm, Ein- und Auslassradius je 1,1 mm.



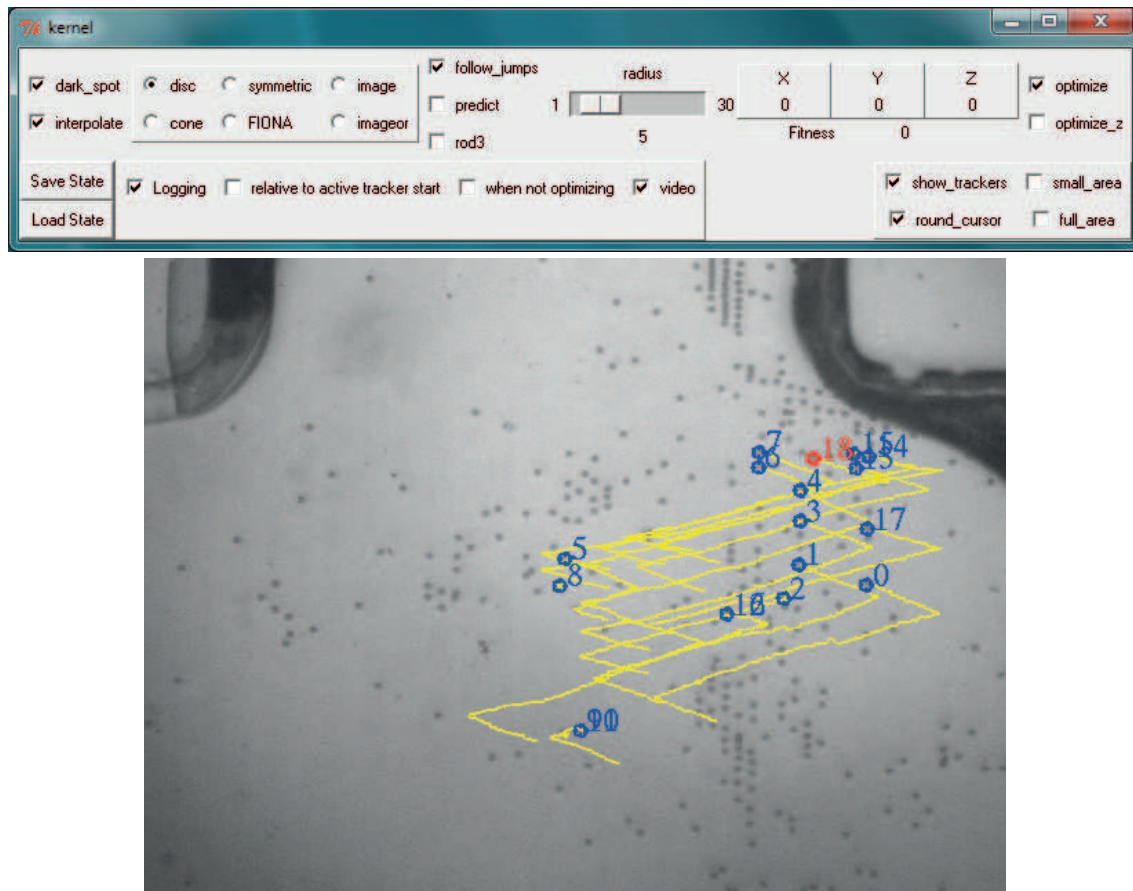
## 4.1 Auswertung von Partikelgeschwindigkeiten

Im Nachfolgenden wird zunächst das verwendete Auswertungsverfahren zur Ermittlung von Partikelgeschwindigkeiten aus den aufgezeichneten Videos beschrieben. Exemplarisch ist die Auswertung in Abb. 4.1 und 4.2 gezeigt.

Aus den Videoaufnahmen wurden in dem Programm VideoSpotTracker (Version 08.01) jeweils 20 Partikel ausgewählt, die Größe des Auswahlbereichs an den Partikeldurchmesser angepasst und diese Spots dann mit dem Abspielen des Videos in jedem Einzelbild als dunkler Punkt („*dark spot*“) auf hellem Grund verfolgt. Die Funktion „*follow jumps*“ wurde dabei aktiviert, um auch das Verfolgen von größeren Positionsänderungen zwischen zwei Bildern bei höheren Partikelgeschwindigkeiten zu erlauben. Die Auswertung eines Videos mit einer Gesamtdauer von 9 Sekunden und einer Bildwiederholrate von 1000 Bildern pro Sekunde bei einer Pulslänge von 0,3 Sekunden resultierte somit in der Verfolgung von etwa 30 Partikelbewegungen von einer zur nächsten Domänenwand (DW) (im Folgenden als ein Transportschritt bezeichnet) pro Partikel. Weiterhin wurde über die Funktion „*logging*“ eine Datei (Microsoft-Excel-CSV) generiert, in der das Programm zu jedem Einzelbild die  $x$ - und  $y$ -Position (in Pixeln) eines jeden markierten Partikels speicherte, sodass (bei obiger Bildwiederholrate und Pulslänge) für einen Transportschritt je ca. 300 Einzelbilder ausgewertet werden konnten. Zu beobachtende Bewegungen der Partikel in  $y$ -Richtung ohne das Vorhandensein einer transversalen Strömung können insbesondere auf eine nicht exakt orthogonale Positionierung der Längsachse der EB-Streifendomänen bezüglich der  $x$ -Spulen-Achse sowie auf die Abstoßung der Partikel untereinander zurückgeführt werden.

Im nächsten Schritt wurden mittels eines Programms in einer MatLab Umgebung durchschnittlich die Trajektorien von 10 der 20 *getrackten* Partikel, die einen gerichteten Transport zeigten, ausgewertet. Dazu wurde zuerst mit einem über eine Lackstreifenprobe mit bekanntem Streifenabstand kalibrierten Maßstab die Umrechnung von Pixel- in Ortskoordinaten (für das 10x Objektiv: 1 Pixel  $\equiv$  1  $\mu$ m und für das 40x Objektiv: 1 Pixel  $\equiv$  0,27  $\mu$ m) sowie die Umrechnung der Einzelbilder in eine Zeit in Sekunden über die Kenntnis der Bildwiederholrate vorgenommen.

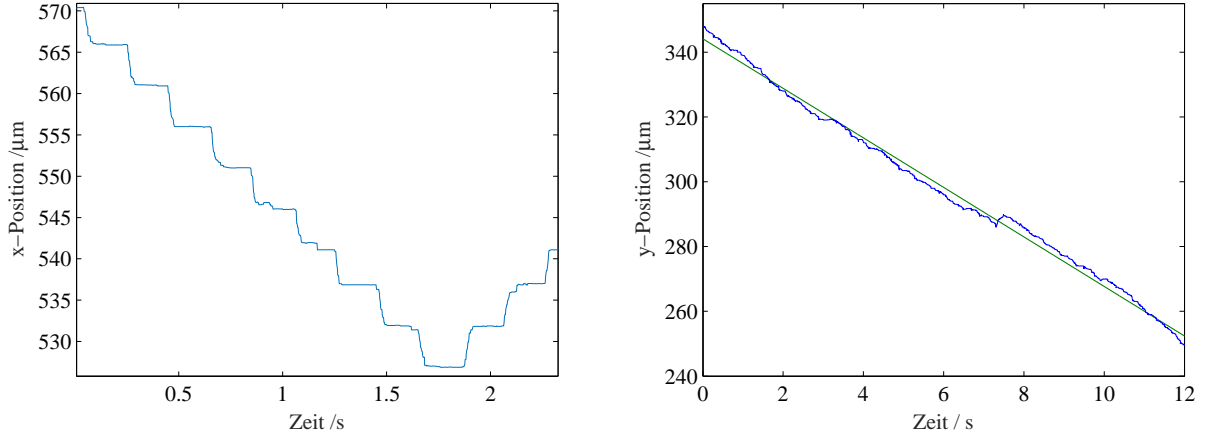
Sollte die Gleichgewichtsgeschwindigkeit der SPPs  $v_{P,T,x}$  durch den gerichteten Transport in  $x$ -Richtung bestimmt werden, so wurden im Anschluss in MatLab die  $x$ -Trajektorien der Partikel gegen die Zeit aufgetragen. Da die Bewegung in erster Näherung als gleichförmig ange-



**Abbildung 4.1:** Programmoberfläche von *VideoSpotTracker* mit den vorgenommenen Einstellungen sowie das letzte Bild eines Videos mit einer Größe von  $800\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m}$  und den vom Programm eingezeichneten Trajektorien (gelb) der zum *Tracking* ausgewählten Partikel (blau).

nommen wurde, konnte über die Weg- und Zeitdifferenz (vgl. zwei Pfeile in Abb. 4.2) von bis zu 10 Transportschritten pro Trajektorie die mittlere Geschwindigkeit ermittelt werden, sodass die Mittelung über 50 Einzelschritte verschiedener SPPs pro analysiertem Video erfolgen konnte.

Hingegen wurde für die Auswertung der Geschwindigkeitskomponente  $v_{P,S,y}$  orthogonal zur Transportrichtung durch transversale Strömungen die  $y$ -Trajektorie der zehn ausgewählten Partikel aufgetragen, sodass über die Steigung einer Regressionsgeraden die Geschwindigkeit der Partikelbewegung im Strömungsfeld während der gesamten Aufnahmedauer bestimmt werden konnte (vgl. linearer Fit in Abb. 4.2).



**Abbildung 4.2:** Exemplarische Auftragung der  $x$ -(links) und  $y$ -Trajektorie (rechts) für die Auswertung der Partikelgeschwindigkeit  $v_{P,T,x}$  anhand der Weg- und Zeitdifferenz zwischen den kennzeichnenden Pfeilen (links) und  $v_{P,S,y}$  durch die Steigung der Regressionsgeraden (rechts).

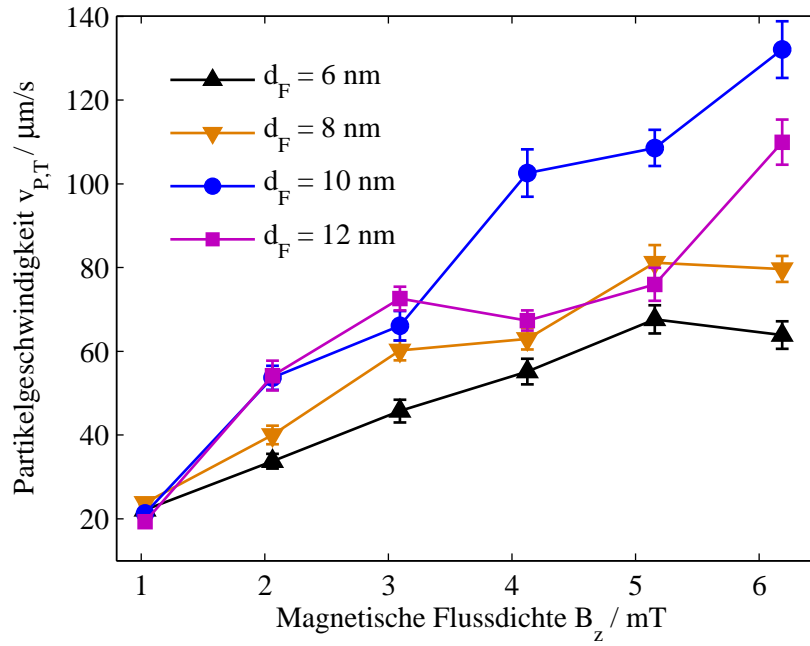
## 4.2 Partikelgeschwindigkeit durch den gerichteten Transport

Vor der Durchführung von Experimenten zur Untersuchung des Transportverhaltens von SPPs in transversalen Strömungsfeldern wurde der Fragestellung nachgegangen, wie sich die Stärke des oszillierenden äußeren Magnetfeldes  $\vec{H}_{\text{ext}}$  senkrecht zur Probenoberfläche ( $z$ -Feldkomponente) auf die Gleichgewichtsgeschwindigkeit  $v_{P,T,x}$  der in ruhender Flüssigkeit transportierten SPPs auswirkt. Dazu wurden bei einer konstanten, durch die  $x$ -Spule induzierten magnetischen Flussdichte von 0,4 mT (entsprechen 1 A Spulenstrom) SPPs vom Typ Micromer<sup>®</sup>-M (*micromod GmbH*) mit einem Durchmesser von 2 µm bei einer Pulslänge von 0,3 Sekunden transportiert, während der Strom durch die  $z$ -Spule von 0,5 A bis 3 A in Schritten von 0,5 A variiert wurde. Zu jeder dieser magnetischen Flussdichten (zwischen ca. 1 mT und 6 mT) wurden mit einem 40x Objektiv Videos mit einer Ortsauflösung von 800 x 600 Pixeln bei einer Bildwiederholrate von 1000 Bildern pro Sekunde aufgenommen und die  $x$ -Trajektorien der Partikel mit dem *VideoSpotTracker* ermittelt und in *Matlab* ausgewertet.

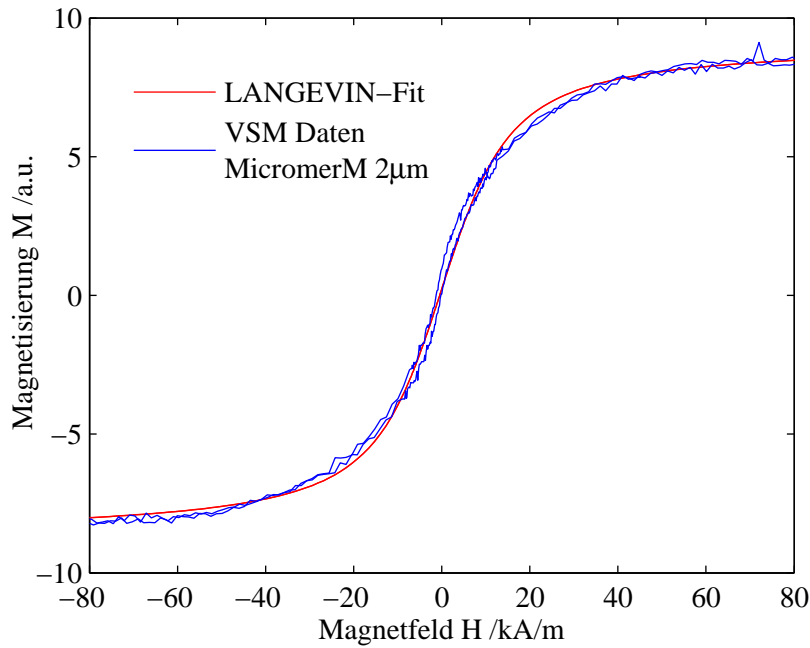
Anhand der in Abb. 4.3 dargestellten Ergebnisse ist zu erkennen, dass für zunehmende magnetische Flussdichten  $B_z$  die Gleichgewichtsgeschwindigkeit der Partikel zunimmt. Erklären lässt sich dieser Effekt einer Zunahme von der durch Gl. 2.4.6 beschriebenen Transportgeschwindigkeit  $v_{P,T,x}$  über einen Anstieg der effektiven Magnetfeldstärke  $\vec{H}_{\text{eff}}$  und somit auch des magnetischen Moments  $\vec{m}_P(x, z)$  der SPPs, das nach Gl. 2.4.3 über eine LANGEVIN-Funktion beschrieben werden kann.<sup>[Wei09]</sup>

Zur Überprüfung der superparamagnetischen Eigenschaften der verwendeten SPPs wurden 5 µl der Suspension mit einer Konzentration von 50 mg/ml, was einer Partikelmasse von 250 µg entspricht, auf einen Objektträger aufgetragen und nach der Evaporation des Lösungsmittels die Magnetisierungskurve (blau, vgl. Abb. 4.4) mit dem VSM aufgenommen. Anhand dieser experimentellen Daten wurde eine LANGEVIN-Funktion (vgl. Gl. 2.4.3) approximiert (rot in Abb. 4.4).





**Abbildung 4.3:** Abhängigkeit der Partikelgeschwindigkeit  $v_{P,T,x}$  von der Flussdichte des externen Magnetfeldes in  $z$ -Richtung anhand von EB-Systemen verschiedener Ferromagnetschichtdicken  $d_F$ . Die eingezeichneten Linien dienen der optischen Führung.

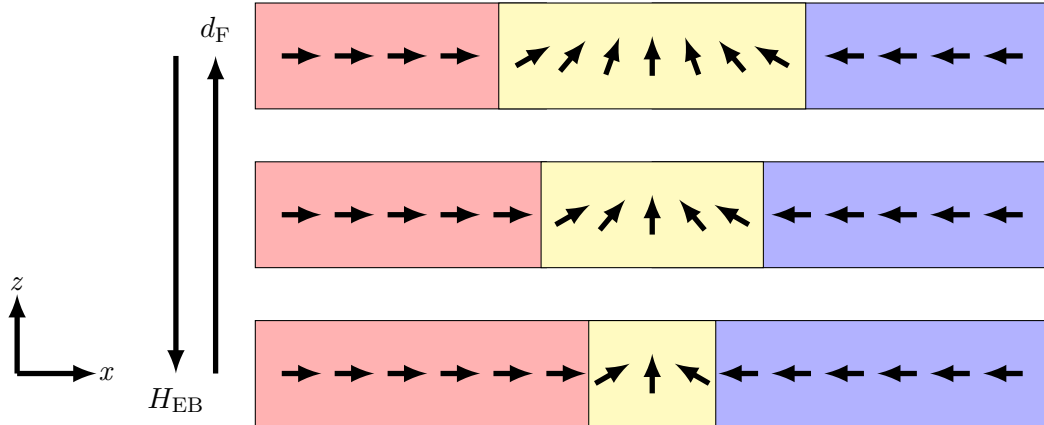


**Abbildung 4.4:** Mit dem VSM aufgenommene Magnetisierungskurve (blau) der verwendeten SPPs (Micromer<sup>®</sup>-M 2µm) und LANGEVIN-Fitfunktion (rot).



Es ist zu erkennen, dass die Partikel einen endlichen ferromagnetischen Anteil aufweisen, da die Hysteresekurven ein geringes Koerzitivfeld von 1,12 kA/m (verglichen mit den EB-Systemen  $H_C \approx 5$  kA/m) und endliche Werte für die remanente Magnetisierung zeigen. Aus der Magnetisierungskurve in Abb. 4.4 wird die nichtlineare Änderung des magnetischen Moments in Abhängigkeit von der Stärke des Magnetfeldes  $\vec{H}$  deutlich und in erster Näherung kann das superparamagnetische Verhalten bestätigt werden, da der erhaltene Signalverlauf dem nach Gl. 2.4.3 zu erwartenden Verlauf von SPPs entspricht. Da die auf ein SPP wirkende magnetische Kraft proportional zu dessen magnetischem Moment ist, resultieren, wie während der Experimente beobachtet, bei einer Steigerung der externen  $z$ -Magnetfeldstärke um den Faktor drei durchschnittlich etwa doppelt so große Gleichgewichtsgeschwindigkeiten (vgl. Abb. 4.3 und Gl. 2.4.6).

Diese Experimente wurden zusätzlich unter Variation der Ferromagnetschichtdicke  $d_F$  des EB-Systems im Intervall von 6-12 nm in Schritten von 2 nm und analoger Analyse der Abhängigkeit der stationären Partikelgeschwindigkeit von  $d_F$  durchgeführt. Wie in Abb. 4.3 zu erkennen, nimmt die Transportgeschwindigkeit der SPPs für die untersuchten Ferromagnetschichtdicken ebenfalls mit zunehmendem Betrag der  $z$ -Komponente des externen Magnetfeldes zu. Während die Gleichgewichtsgeschwindigkeit der SPPs zunächst mit zunehmendem  $d_F$  größer wird, ist die für  $d_F = 12$  nm ermittelte Partikelgeschwindigkeit durchschnittlich kleiner als für  $d_F = 10$  nm. Die



**Abbildung 4.5:** Schematische Darstellung des Domänenübergangsbereich für eine  $hh$ -Streifendomänenkonfiguration in Abhängigkeit von der Ferromagnetschichtdicke  $d_F$ , zu der sich das EB-Feld invers proportional verhält. Dabei ist nur eine der beiden möglichen, energetisch entarteten Rotationen der Momente innerhalb der Wand dargestellt.

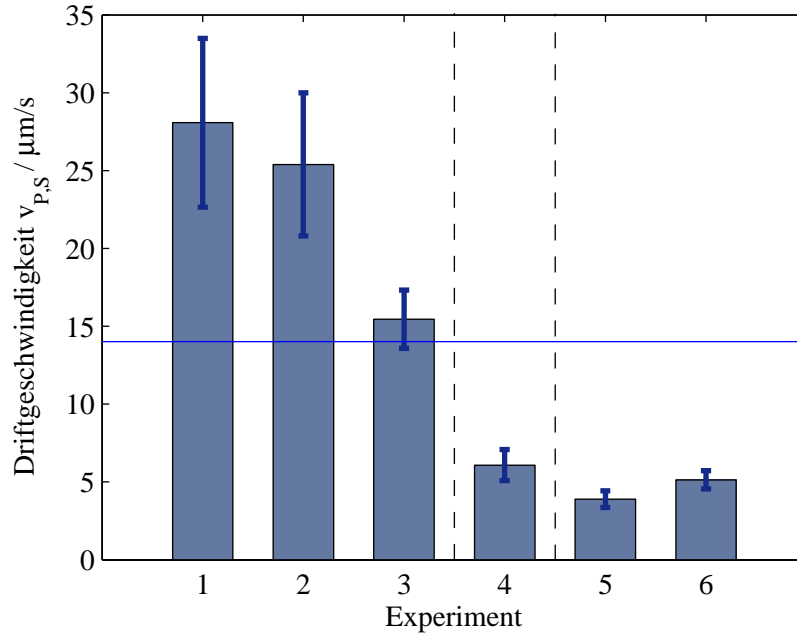
Transportgeschwindigkeit bei einer Flussdichte der  $z$ -Magnetfeldkomponente von 6 mT beträgt bei einer 12 nm dicken Ferromagnetschicht beispielsweise 132  $\mu\text{m/s}$ , während sie bei  $d_F = 10$  nm nur 110  $\mu\text{m/s}$  beträgt. Das beobachtete Verhalten kann durch den entgegengesetzt gerichteten Einfluss der beiden folgenden Effekte erklärt werden: Zum einen nimmt die Anzahl magnetischer Partialladungen innerhalb der DWs des F mit zunehmender Menge des ferromagnetischen Materials bei dickeren Schichten zu, sodass bei gleichbleibendem Abstand zu diesen Grenzflächenladungen eine größere magnetische Feldstärke  $\vec{H}_{\text{MFL}}$  vorliegt. Diese führt nach Gl.

2.4.3 zu einer Zunahme des magnetischen Moments der SPPs und infolgedessen zu einer erhöhten Transportgeschwindigkeit (Gl. 2.4.6).<sup>[HKB15]</sup> Zum anderen tritt bei einer Vergrößerung der Ferromagnetschichtdicke wegen des reziproken Verhältnisses zur Austauschverschiebungsfeld (vgl. Gl. 2.2.1) eine Abnahme der EB-Feldstärke ein (vgl. Abb. 4.5). Dieser Effekt führt zu einer Abnahme der Gesamtanisotropieenergie des F. Infolgedessen erlangt die von der Ferromagnetschichtdicke unabhängige Austauschwechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten des F einen zunehmenden Einfluss auf die Gestalt der DW und bewirkt somit eine Verbreiterung des Domänenübergangsbereichs. Aufgrund der dadurch eintretenden Verringerung der Grenzflächenladungsdichte nimmt der damit verbundene laterale Magnetfeldgradient  $\nabla \vec{H}_{\text{eff}}$  oberhalb der DW ab. Je größer demnach die Ferromagnetschichtdicke  $d_F$  ist, desto breiter werden die DWs und desto geringer wird der laterale Magnetfeldgradient, der die Partikelgeschwindigkeit  $v_{P,T,x}$  induziert. Somit lässt sich die beobachtete Abnahme der Gleichgewichtsgeschwindigkeit  $v_{P,T,x}$  für zunehmende Ferromagnetschichtdicken oberhalb von 10 nm verstehen.

### 4.3 SPPs in transversalen Strömungsfeldern während des gerichteten Transports

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus den Experimenten mit den zwei in Abb. 3.9 gezeigten Kanalgeometrien mit bewegten SPPs innerhalb orthogonal zur Transportrichtung vorliegender Strömungsfelder vorgestellt.

Für eine erste Serie an Experimenten mit der „I“-förmigen Kanalgeometrie (vgl. Kanalstruktur (a) aus Abb. 3.9) wurden SPPs (Micromer<sup>®</sup>-M) mit einem Durchmesser von 4  $\mu\text{m}$  verwendet. Die Einstellungen des externen Magnetfeldes wurden bei konstanten Werten der  $x$ -Komponente von 0,4 mT und der  $z$ -Komponente von 4,12 mT sowie einer Pulslänge  $T/2$  von 0,1 Sekunde gehalten, während über die Infusionspumpe ein Volumenstrom orthogonal zur Transportrichtung der Partikel von 5  $\mu\text{l}/\text{min}$  gewählt wurde. Die Bildwiederholrate der aufgezeichneten Videos betrug 500 Bilder pro Sekunde bei einer Ortsauflösung von 800 x 600 Pixeln. Anhand der im Balkendiagramm in Abb. 4.6 aufgetragenen Ergebnisse wird ersichtlich, dass deutliche Unterschiede in der transversalen Driftgeschwindigkeit der SPPs bei identischen Einstellungen bezüglich des Volumenstroms an der Infusionspumpe beobachtet wurden. Für den Durchmesser der verwendeten 10 ml Injektionsspritze (B. Braun Injekt) wurde eine Einstellung am Infusionssystem von 15,5 mm gewählt, bei der die Unsicherheit des Volumenstroms im Bereich von 0,1-10 ml/min im Mittel auf 3 % bestimmt wurde. Bei diesen Experimenten konnte nicht gewährleistet werden, dass für jedes Video eine gleiche Anzahl von SPPs im Aufnahmebereich des mikroskopischen Aufbaus vorlag, da es zum Agglomerieren der Partikel in der Suspension innerhalb der Kanalstruktur, zu deren Adsorption auf der PMMA-Oberfläche und zu deren Sedimentation in der Injektionsspritze kam. Zur besseren Fehlerabschätzung werden in der unten stehenden Tabelle 4.1 die absoluten sowie die relativen Werte der Standardabweichungen der jeweiligen aus den Videos  $i$  ausgewerteten Driftgeschwindigkeiten  $v_{P,S,y,i}$  sowie die prozentuale Abweichung der einzelnen Werte vom Gesamtmittelwert aus allen sechs Experimenten  $\bar{v}_{P,S,y} = (14,01 \pm 10,7) \mu\text{m}/\text{s}$  angegeben. Die Abweichung der Geschwindigkeiten  $v_{P,S,y,i}$  aus den Einzelvideos um bis zu 100 %



**Abbildung 4.6:** Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskomponenten der SPPs senkrecht zur Transportrichtung in transversalen Strömungsfeldern: Alle Experimente wurden mit dem Kanaldesign aus Abb. 3.9 (a) und einem an der Infusionspumpe ausgewählten Volumenstrom von 0,005 ml/min durchgeführt. Ausschließlich in Experiment 4 betrug die Pulslänge des Spulenstroms 0,2 Sekunden statt 0,1 Sekunde. Während der Experimente 5 und 6 waren kleine Luftblasen über die gesamte Zelle hinweg sichtbar, die aber nicht den gesamten Kanalquerschnitt ausfüllten. Die blaue Gerade bei 14,01  $\mu\text{m/s}$  zeigt den Mittelwert aus allen 6 Experimenten an.

von dem Gesamtmittelwert  $\bar{v}_{P,S,y}=14,1 \mu\text{m/s}$  macht deutlich, dass aus diesen experimentell erhaltenen Daten kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Verhalten der SPPs und den gewählten Parametern festgestellt werden kann. Die relativen Standardabweichungen der Einzelwerte  $v_{P,S,y,i}$  liegen im Bereich von 10-20 %, was darauf hindeutet, dass die Ausführung eines Experiments zwar vergleichbare Ergebnisse liefert, die durchgeführten Experimente  $i$  allerdings nicht untereinander verglichen werden können, da sie nicht im gegenseitigen Fehlerbereich liegen und somit signifikant voneinander abweichen.

Theoretisch sollten sich bei identischen an der Pumpe gewählten Volumenströmen einheitliche Strömungsprofile mit gleicher mittlerer Strömungsgeschwindigkeit  $\bar{v}_S$  ausbilden, allerdings war mit den gegebenen Methoden die Reproduktion des experimentellen Aufbaus, d.h. mit korrekter Positionierung der PDMS-Flusselle auf dem EB-System bei maximaler Haftung und ohne den Einschluss von Luftblasen, nicht immer gewährleistet. Die dadurch entstehenden Strömungskomponenten konnten im Experiment weder eliminiert noch gesteuert und somit nicht quantitativ abgeschätzt werden. Außerdem konnte während der Dauer der Experimente von bis zu 15 Minuten für die Aufnahme mehrerer Videos die Ausbildung von Luftblasen innerhalb der mikrofluidischen Kanalstruktur beobachtet werden. Ebenso wurde des Öfteren festgestellt, dass die

Experiment $i$	1	2	3	4	5	6
$v_{P,S,y,i}$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	28,1	25,4	15,5	6,1	3,9	5,1
abs. Std. [ $\mu\text{m/s}$ ]	5,4	4,6	1,9	1,0	0,5	0,6
rel. Std. [%]	19	18	12	16	14	11
Abw. von $\bar{v}_{P,S,y}$ [%]	100	81	10	57	72	63

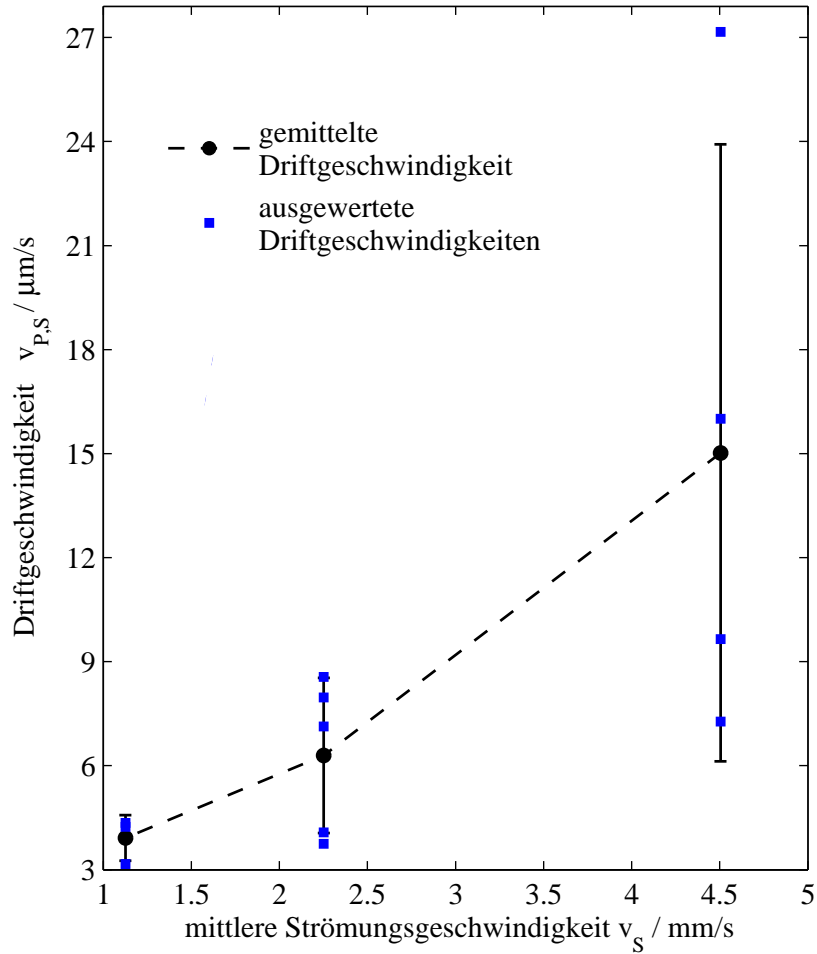
**Tabelle 4.1:** Tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abb. 4.6 mit den aus den jeweiligen Videos erhaltenen, über 10 SPPs gemittelten Werten für die Driftgeschwindigkeit  $v_{P,S,y}$  parallel zur von außen angelegten Strömungsrichtung, den bei der Auswertung ermittelten absoluten sowie relativen Standardabweichungen (Std.) und dem relativen Fehler der Driftgeschwindigkeiten  $v_{P,S,y}$  von einem Mittelwert  $\bar{v}_{P,S,y}$  aus allen sechs Experimenten. Alle Experimente wurden mit dem Kanaldesign aus Abb. 3.9 (a) und einem an der Infusionspumpe ausgewählten Volumenstrom von 0,005 ml/min durchgeführt.

Suspension nach einiger Zeit des Experimentierens über den Kanal hinaus zwischen die PDMS-Flusszelle und das zusätzlich auf das EB-System aufgebrachte PMMA floss - vor allem bei verminderter Haftung. Insbesondere die mehrfache Wiederverwendung einer PDMS-Flusszelle führte vermutlich wegen der Reinigung mit Aceton, *iso*-Propanol und Wasser zwischen den Experimenten zu einer verschlechterten Haftung auf dem PMMA-Schutzlack, unter anderem weil das PDMS durch die verwendeten organische Lösungsmittel aufquillt.<sup>[LPW03]</sup>

Weiterhin wird der Einfluss von Luftblasen innerhalb des Kanalsystems aus den Experimenten 5 und 6 in Abb. 4.6 deutlich, da hier weitaus geringere Partikelgeschwindigkeiten (als in Exp. 1-3) aus den experimentellen Daten erhalten wurden, was geringere Strömungsgeschwindigkeiten im Beobachtungsbereich vermuten lässt.

Exemplarisch wurde außerdem ein Video bei doppelter Pulslänge  $T/2$  von 0,2 Sekunden aufgenommen (vgl. 4.6, Experiment 4), wobei anhand der ermittelten Geschwindigkeit von  $v_{P,S,y,4} = 6,1 \pm 1,0 \mu\text{m/s}$  angenommen werden kann, dass eine längere Ruhephase der Partikel während des sequentiellen Transports möglicherweise einen schwächeren Drift der Partikel bewirkt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die SPPs länger in einem energetischen Minimum oberhalb der DW der EB-Streifendomänenstruktur aufhalten und somit die attraktive Wechselwirkung zwischen den SPPs und der MFL einen stärkeren Einfluss besitzt. Bei kurzen Pulslängen hat das Partikel kürzere Ruhephasen und wird in Summe länger transportiert, sodass es insgesamt eine längere Dauer außerhalb seiner potentiellen Energieminima verbringt. Somit ist anzunehmen, dass für kürzere Pulsdauern der Einfluss der orthogonal anliegenden Strömung steigt. Daraus lässt sich im Hinblick auf die Anwendung in einem mikrofluidischen Chip ableiten, dass bei gegebener Kanalstruktur eine Pulslänge gewählt werden muss, bei der das Abdriften der Partikel begrenzt wird. Dennoch sollte diese einen zu ermittelnden Maximalwert nicht übersteigen, da die Frequenz der Transportschritte auch die Zeit bedingt, die ein SPP zum Durchqueren des Kreuzungsbereichs im Kanal benötigt.

In einer zweiten Serie an Experimenten mit der Kanalstruktur aus Abb. 3.9 (b) („+“-förmige Struktur) mit ebenfalls konstanten Einstellungen der  $x$ -Komponente von 0,4 mT und der  $z$ -Komponente von 4,12 mT des externen Magnetfeldes sowie einer Pulslänge  $T/2$  von 0,1 Sekunde gearbeitet, während über die Infusionspumpe der Volumenstrom orthogonal zur Transportrichtung der Partikel von 1-0,25  $\mu\text{l}/\text{min}$  variiert wurde. Dabei wurden die Videos (800 x 600 Pixel, 500 Bilder pro Sekunde) jeweils im Bereich der aufeinandertreffenden, mikrofluidischen Kanaläste bei verschiedenen, eingestellten Volumenströmen aufgenommen. Die ermittelten Geschwindigkeiten



**Abbildung 4.7:** Auftragung der in mehreren analogen Versuchen gemessenen Geschwindigkeitskomponente der SPPs senkrecht zur Transportrichtung in transversalen Strömungsfeldern, die innerhalb der verengten Kanalstelle vor der Kreuzungsstelle bei einem „+“-förmigen Kanaldesign (Abb. 3.9 (b)) bei verschiedenen an der Infusionspumpe eingestellten Strömen die auf der Abszisse aufgetragene mittlere Strömungsgeschwindigkeit besitzen. Die eingezeichneten Linien dienen der optischen Führung.

$v_{P,S,y}$  der Partikel entlang der extern angelegten Strömungsrichtung bei Verwendung der Struktur aus zwei senkrecht aufeinandertreffenden Kanalästen sind in Abb. 4.7 aufgetragen, wobei die jeweiligen, über mehrere Partikeltrajektorien eines Videos gemittelten Ergebnisse, relative

Unsicherheiten im Bereich zwischen 8 % und 29 % aufwiesen. Die auf der Abszisse aufgetragene Geschwindigkeit  $\bar{v}_S$  entspricht der theoretischen mittleren Geschwindigkeit des Strömungsprofils innerhalb des verengten Kanals entlang der Flussrichtung ( $y$ -Richtung, vgl. Abb. 3.9). Diese wurde anhand der Kanalgeometrie und auf Grundlage der Kontinuitätsgleichung (Gl. 2.3.4) aus den an der Infusionspumpe eingestellten Strömen  $I$  in ml/min wie folgt errechnet:

$$\bar{v}_S = \frac{I}{b \cdot h}. \quad (4.3.1)$$

Die mithilfe von Gl. 4.3.1 erhaltenen Werte für die verwendeten mittleren Strömungsgeschwindigkeiten  $\bar{v}_S$  sind exemplarisch für eine Kanalhöhe  $h = 74 \mu\text{m}$  und eine Breite  $b = 0,5 \text{ mm}$  in Tabelle 4.2 zusammenfassend aufgeführt.

Volumenstrom $x$ [ml/min]	Strömungsgeschwindigkeit $\bar{v}_S$ [mm/s]
0,01	4,51
0,005	2,25
0,0025	1,13

**Tabelle 4.2:** Theoretische mittlere Strömungsgeschwindigkeiten  $\bar{v}_S$  innerhalb der verengten Kanalstelle vor der Kreuzungsstelle bei einem Kanaldesign aus Abb. 3.9 (b) bei verschiedenen an der Infusionspumpe eingestellten Volumenströmen  $I$ .

Dabei ist zu beachten, dass sich der Flüssigkeitsstrom im Bereich der Kreuzungsstelle beider Kanaläste aufteilte und über beide Auslässe aus der Flusszelle herausfließen konnte, sodass sich das Strömungsprofil innerhalb dieses Bereichs stark veränderte. Demnach ist die Strömungsgeschwindigkeit in beiden Kanälen in Richtung der Auslässe theoretischen jeweils halb so groß wie im Bereich zwischen dem Einlass und der Kreuzungsstelle.

Bei Betrachtung der Ergebnisse der beiden Serien an Experimenten ist zu berücksichtigen, dass die gemittelten Driftgeschwindigkeiten  $\bar{v}_S$  der ausgewerteten Partikeltrajektorien Standardabweichungen um bis zu 25 % aufweisen. Diese Unsicherheiten sind in der Tatsache begründet, dass bei der Auswertung Partikel unabhängig von ihrer Position im Kanal ausgewählt wurden. Dies führte aufgrund des sich innerhalb des rechteckigen Kanals näherungsweise parabolisch ausbildenden Strömungsprofils zu verschiedenen auf die Partikel wirkenden lokalen Strömungsfelder. Ebenso ist zu berücksichtigen, dass ein SPP, das in größerer Nähe zur EB-Streifendomänenstruktur transportiert wird, ein stärkeres effektives Magnetfeld erfährt. Dadurch besitzt dieses SPP ein größeres magnetisches Moment und der Betrag seiner potentiellen Energie (vgl. Gl. 2.4.2) ist während der Aufenthaltsphase über einer DW ( $\approx$  Plateauzeit des gepulsten Spulenstroms) verhältnismäßig größer als für ein SPP, das weiter von der Substratoberfläche entfernt transportiert wird. Somit kann angenommen werden, dass das SPP nahe der Substratoberfläche aufgrund der erhöhten Reibungskraft, die durch den abstandsabhängigen Reibungskoeffizienten  $f_R$  bedingt wird, weniger stark durch die Strömung transversal zur Transportrichtung beeinflusst wird als ein SPP, das weiter von der Substratoberfläche entfernt ist. Durch die Positionierung der verschiedenen experimentellen Komponenten kann es zu Abweichungen in der Orthogonalität zwischen der auf

die Partikel wirkenden magnetischen Kraft und der Kraft, die von der Strömung verursacht wird, kommen. In diesem Fall sind beide Kraftkomponenten nicht als linear unabhängig zu betrachten und es kann folgende Annahme getroffen werden: Ein SPP in einem definierten Abstand zur EB-Substratoberfläche wird weniger stark driften als ein SPP, das sich in vergleichbarem Abstand zu einer Kanalwand (statt zur Substratoberfläche) befindet und somit eine Strömung gleicher Geschwindigkeit erfährt, da von der Wand einer PDMS-Flusszelle keine magnetische Kraft ausgeht. Das bedeutet, dass zwei SPPs, die aufgrund ihres identischen Abstandes zu einer den Kanal begrenzenden Oberfläche gleiche Strömungsgeschwindigkeiten erfahren, möglicherweise unterschiedlich stark driften, wenn ein SPP dabei der EB-Streifendomänenstruktur näher ist als das andere. Dieser Effekt und die abstandsabhängige Reibungskraft haben eine Positionsabhängigkeit der Partikeldriftgeschwindigkeiten  $v_{P,S,y}$  bezüglich den Kanalwänden und der Substratoberfläche zur Folge.

Des Weiteren wurde an acht unterschiedlichen Positionen auf einer beschichteten Probe mit dem Dektak Oberflächenprofilometer die Schichtdicke des PMMAs auf Werte im Bereich von 411-1318 nm mit einer Standardabweichung von 335 nm bestimmt. Diese inhomogene Verteilung des PMMAs auf dem EB-System durch die Rotationsbeschichtung ist eine mögliche Ursache für die teilweise reduzierte Haftung. Die beschriebene Abweichung in der PMMA-Schichtdicke verursacht neben der verminderten Haftung zwischen der Flusszelle und der Polymerschicht auf dem EB-System ein positionsabhängiges Transportverhalten nach Gl. 2.4.6. Abhängig von der Dicke der PMMA-Schicht befindet sich ein SPP bei konstanter elektrostatischer Abstoßung durch die PMMA-Oberfläche in einem bestimmten  $z$ -Abstand über dem EB-System, d.h., dass die effektiven  $z$ -Abstände vom EB-System über einer nicht einheitlich mit PMMA belackten Probe je nach Position des SPP innerhalb der mikrofluidischen Probenkammer variieren können. Da für geringere  $z$ -Abstände zum EB-System nach AHREND *et al.* ein stärkeres effektives Magnetfeld und ebenfalls ein stärkerer lateraler Feldgradient der MFL vorliegen sollte,<sup>[AHF15]</sup> resultieren bei dünnerer PMMA-Beschichtung nach Gl. 2.4.6 höhere Gleichgewichtsgeschwindigkeiten  $v_{P,T,x}$  der SPPs während des gerichteten Transports. Variationen in der PMMA-Schichtdicke beeinflussen neben der Transportgeschwindigkeit ebenfalls das Verhalten der SPPs in transversalen Strömungsfeldern. Erfährt ein Partikel wegen einer kleineren PMMA-Schichtdicke einen größeren Magnetfeldgradienten, führt die erhöhte magnetische Kraft senkrecht zur Probenoberfläche zu einer erhöhten Reibungskraft aufgrund des abstandsabhängigen Reibungskoeffizienten  $f_R$  (vgl. Gl. 2.3.11) zwischen den SPPs und der Substratoberfläche, wodurch die Driftgeschwindigkeit  $v_{P,S,y}$  in transversalen Strömungen mit gleichbleibender mittlerer Strömungsgeschwindigkeit  $\bar{v}_S$  reduziert wird. Gleichzeitig hat ein veränderter  $z$ -Abstand zur PMMA-Oberfläche zur Folge, dass das Partikel wegen der Ausbildung eines laminaren Strömungsprofils unterschiedliche lokale Flussgeschwindigkeiten  $v_S(r)$  erfährt, was sich ebenfalls auf dessen Driftgeschwindigkeit  $v_{P,S,y}$  auswirkt. Der Abstand eines Partikels bezüglich der PMMA-Oberfläche wird dabei bedingt durch das Wechselspiel zwischen elektrostatischer und magnetischer Kraft.

Auch bei der zweiten experimentellen Serie bei Verwendung der „+“-förmigen Struktur war der Einflussfaktor von Luftblasen innerhalb der Kanalstruktur nachteilig für eine konsistente

Durchführung der Versuche, vor allem dann, wenn wie in Abb. 5.1 (b) die Luftblasen bereits den gesamten Kanalquerschnitt innerhalb eines Astes blockierten. In diesem Fall kann der Volumenstrom nur über einen der beiden Auslass-Schläuche abgeführt werden, was in einem veränderten Strömungsprofil resultiert. Teilweise konnten die Luftblasen durch das Einstellen einer größeren Druckdifferenz an der Pumpe abgelöst und aus der Flusszelle herausgespült werden. In Abschnitt 5.1 wird der Einfluss von Luftblasen weiterführend diskutiert.



In diesem Kapitel sollen insbesondere die Ursachen für die erschwerte Reproduktion beim Arbeiten mit mikrofluidischen Kanalsystemen und anschließend Möglichkeiten zur erleichterten Handhabung der Probenkammer sowie zur Gewährleistung stabilerer Bedingungen bei zukünftigen Experimenten diskutiert werden.

## 5.1 Luftblasen

Ein wesentliches Kriterium für die abweichenden Strömungs- und Partikelgeschwindigkeiten ist das Vorhandensein von Luftblasen innerhalb der Kanäle, was bei der Betrachtung ihrer hydraulischen Kapazität (vgl. Gl. 2.3.8) ersichtlich wird. Bei einer auf die Flüssigkeit wirkenden Druckveränderung, wie sie beim Starten der Infusionspumpe eintritt, erfolgt innerhalb des Luft-einschlusses aufgrund dessen Kompressibilität und hydraulischer Kapazität eine Druckzunahme und eine Volumenkontraktion. Unter atmosphärischem Druck  $p_0$  füllt der Gaseinschluss das Volumen  $V_0$  aus, allerdings ändern sich das Volumen  $V$  und der Druck  $p$  des Gases mit dem Fortschreiten der Flüssigkeit.<sup>[Bru08]</sup> Wenn von einem isothermen Prozess ausgegangen wird, muss entsprechend der idealen Gasgleichung

$$p_0 V_0 = p V \quad (5.1.1)$$

gelten, sodass sich für die hydraulische Kapazität  $C_{\text{hyd}}$  der Luftblase nach Gl. 2.3.8

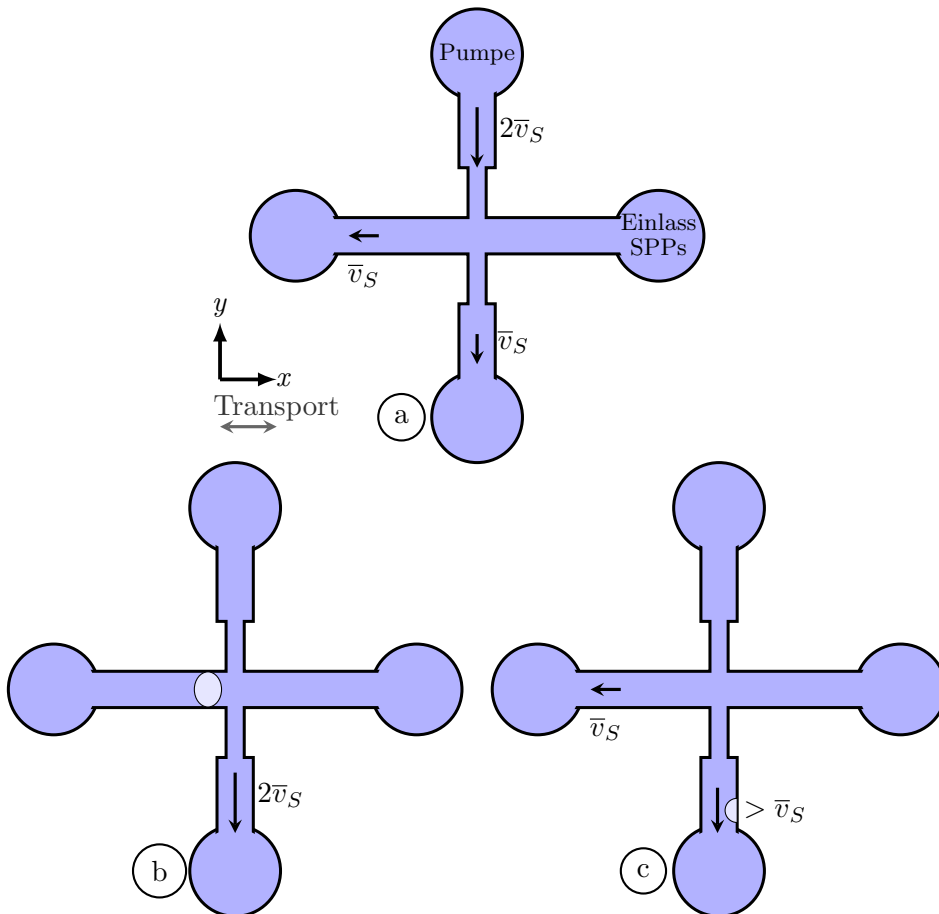
$$C_{\text{hyd}} = -\frac{dV}{dp} = \frac{p_0 V_0}{p^2} \quad (5.1.2)$$

ergibt.<sup>[Bru08]</sup> Dies resultiert in einer Volumenzunahme des für die strömende Flüssigkeit zur Verfügung stehenden Kanals, sodass sich die Strömungsgeschwindigkeit entsprechend der Kontinuitätsgleichung (Gl. 2.3.4) mit der Zeit so verändert, wie sich auch das Volumen und der Druck innerhalb des Gaseinschlusses mit der Zeit verändern. Die Einstellung des Druckausgleichs zwi-

schen dem von der Pumpe erzeugten Druck  $p_0 + \Delta p$  und dem Druck  $p(t)$  zum Zeitpunkt  $t$  innerhalb der Luftblase kann über die Funktion

$$p(t) = p_0 + (1 - e^{-t/\tau})\Delta p \quad (5.1.3)$$

mit der für die Luftblase charakteristischen Zeit  $\tau$  beschrieben werden.<sup>[Bru08]</sup> Während sich der Druck  $p$  des Gaseinschlusses asymptotisch dem Druck  $p_0 + \Delta p$  und sich  $C_{\text{hyd}}$  asymptotisch einem Minimum der hydraulischen Kapazität dieses Gaseinschlusses bei gegebenem Druckgefälle  $\Delta p$  annähert, ist der Fluss innerhalb der mikrofluidischen Kammer instabil. Im Anschluss bleibt bei  $t = t_{\text{end}}$  mit der Verringerung des Druckgefälles  $\Delta p$  über das mikrofluidische Kanalsystem durch die Infusionspumpe der zunächst erhöhte Druck  $p(t_{\text{end}})$  innerhalb der Gasblase erhalten und wirkt demnach als eine Art „Mikropumpe“, da sich das Gasvolumen anschließend wieder ausdehnen kann, sodass der Druckausgleich zwischen dem Lufteinschluss mit dem Druck  $p(t)$  und dem Atmosphärendruck  $p_0$  erfolgt.<sup>[Bru08]</sup> Neben dem kapazitiven Effekt weist eine Gasblase, wie



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung des verwendeten „+“-förmigen Kanaldesigns und der möglichen Veränderungen der mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $\bar{v}_S$  aufgrund der Ausbildung verschiedener Luftblasen innerhalb des Mikrofluidik-Kanals. (a) Ohne Luftblasen hat die Strömung näherungsweise im gesamten System die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}_S$ . (b) Eine Luftblase versperrt einen der beiden Auslasskanäle. (c) An einer Kanalwand befindet sich eine Luftblase, sodass in diesem Bereich die Strömungsgeschwindigkeit zunimmt.

sie in Abb. 5.1 (c) dargestellt ist, außerdem einen Strömungswiderstand auf, da sie den Kanal an der gegebenen Stelle verengt und bei konstantem Fluss die Strömungsgeschwindigkeit aufgrund der Inkompressibilität von Wasser ansteigen muss (vgl. Kontinuitätsgleichung, Gl. 2.3.4).<sup>[Bru08]</sup> Blockiert eine Luftblase den gesamten Kanalquerschnitt, so kann sie abhängig von dem Druckgefälle über die Flusszelle und von Reibungseffekten durch und aus dem Kanal herausgedrückt werden.<sup>[Bru08]</sup> Im Falle eines Kanaldesigns mit mehreren Auslässen besteht allerdings auch die Möglichkeit, dass ein Kanalzweig wie in Abb. 5.1 (b) durch eine Luftblase blockiert wird und die Flüssigkeit mit höherer Geschwindigkeit durch den anderen (die anderen) Kanaläste abfließt, sodass sich ein anderes Strömungsverhalten und -profil einstellt. Des Weiteren lagern sich an der Grenzfläche der Lufteinschlüsse zwischen Gas und Flüssigkeit vermehrt Partikel an und aggregieren dort.

Eingeschlossene Gasmengen können häufig nur schwer aus den Mikrokanälen entfernt werden, vor allem dann, wenn die Strömung stattdessen durch einen anderen Kanal oder an den Luftblasen vorbeifließt, woraufhin die Fließgeschwindigkeit an diesen Stellen durch den verengten Kanalquerschnitt höher ist als in den restlichen Bereichen der Kanalstruktur. Luft kann prinzipiell über mehrere Wege in die Flusszelle gelangen: a) durch schlechte Haftung des PDMS auf dem magnetisch strukturierten Schichtsystem, sodass der mikrofluidische Kanal undicht ist; b) wenn sie bereits beim Anschließen der mikrofluidischen Probenkammer an die Pumpe in den Schlauch gelangt ist; c) durch Desorption aus dem PDMS selbst, das für Gase permeabel ist; oder aber d), wenn in der Flüssigkeit gelöste Gase bei Partialdruck- oder Temperaturänderungen innerhalb des Kanals zur Ausbildung von Gasblasen führen.<sup>[ZWZ10]</sup>

Im Folgenden werden einige Möglichkeiten diskutiert, die das Auftreten von Luftblasen vermindern und gleichzeitig die Reproduzierbarkeit von einheitlichen experimentellen Bedingungen in zukünftigen Experimente erhöhen können.

Zum einen sollte ein Kanaldesign gewählt werden, bei dem auf scharfe Kanten und Ecken im Bereich der Schlauchanschlüsse für Ein- und Auslässe verzichtet wird, da während der Durchführung der Experimente zu dieser Arbeit beobachtet wurde, dass vermehrt an diesen Kanten Luftblasen entstehen oder aber dort die Flüssigkeit aus dem Kanal zwischen die PDMS-Flusszelle und das PMMA auf dem EB-Substrat gedrückt wird. Auch die Verengung im Kanal in  $y$ -Richtung bei Kanaldesign (b) aus Abb. 3.9 sollte abgerundete Ecken ausweisen, wenn diese beibehalten wird, um das Volumen, in dem die transportierten Partikel auf die Querströmung treffen, zu verkleinern.

Für die Ausbildung eines einheitlichen und stabilen Strömungsprofils mit einer einzigen Geschwindigkeitskomponente  $v_{S,y}$  entlang des  $y$ -Astes könnte weiterhin nach der Befüllung des Mikrokanals mit der Partikelsuspension der Schlauch am Auslass des Kanalastes in  $x$ -Richtung verschlossen werden, sodass die transversal strömende Flüssigkeit sich nicht in beide Kanäle aufteilt, sondern nur über den Auslass entlang der  $y$ -Richtung abfließt.

Ein Grund für die Bildung von Luftblasen innerhalb des mikrofluidischen Elements ist die Permeabilität des verwendeten Silikons für Gase, die durch die Absorption, die Diffusion durch das Material und die Desorption bestimmt wird.<sup>[TLN10]</sup> Nach MARKOV *et al.* verhindert eine Sauerstoff-Plasmabehandlung des PDMS (mit einem Präpolymer-zu-Härter-Verhältnis von 10:1) wegen der Ausbildung einer Siliciumoxid-Schicht die Sorption sowie die Diffusion von Gasen im Material.<sup>[MLG14]</sup> Da für die Partikeltransportexperimente Flusszellen mit einer Dicke von über 2 mm hergestellt wurden, haben Absorption und Desorption vermutlich einen größeren Einfluss auf die Bildung der Luftblasen als die Diffusion durch die gesamte PDMS-Schicht. Allerdings ist laut MARKOV *et al.* bei einer Lagerung des mikrofluidischen Systems an Luft die ursprüngliche Permeabilität für Gase wieder eingestellt, während der Effekt bei der Lagerung unter Wasser für einen Zeitraum von drei Wochen signifikant ist.<sup>[MLG14]</sup> Hingegen wurde von den Autoren gezeigt, dass PDMS mit einem Präpolymer-zu-Härter-Verhältnis von 5:1, welches ähnliche Permeationseigenschaften wie das 10:1 Produkt besitzt, nach der Plasmabehandlung einen um 60 % reduzierten Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff im Vergleich zum unbehandelten PDMS aufwies, wobei der ursprüngliche Wert auch nach dreiwöchiger Lagerung an Luft nicht wieder erreicht wurde.<sup>[MLG14]</sup> Die Vorteile eines 5:1 Mischungsverhältnisses der PDMS-Komponenten mit anschließender Plasmabehandlung könnten in zukünftigen Experimenten zum Partikeltransport in PDMS-basierten mikrofluidischen Elementen untersucht werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Verminderung der Permeabilität der mikrofluidischen Zelle für Gase könnte das Einbetten bzw. Eingießen der PDMS-Flusszelle in PMMA sein, das für Gase weitaus weniger permeabel ist.

Die Absorptions- und Desorptionseigenschaften der im Rahmen dieser und anderer Arbeiten zum gerichteten Partikeltransport verwendeten PDMS-Flusszellen können in erster Näherung mit den Permeationseigenschaften der von BEREAN *et al.* untersuchten PDMS-Membranen mit einer Dicke von 150  $\mu\text{m}$  verglichen werden.<sup>[BON14]</sup> Laut BEREAN *et al.* hat die Temperatur während des Aushärtungsprozesses des Polymers auf dessen freies Volumen, Dichte und Permeabilität einen bedeutenden Einfluss.<sup>[BON14]</sup> Während die Dichte des Polymers zunächst mit zunehmender Aushärtetemperatur bis 75 °C abnimmt und anschließend oberhalb dieser Temperatur wieder zunimmt, zeigt das freie Volumen innerhalb des Materials einen entgegengesetzt gerichteten Verlauf.<sup>[BON14]</sup> Dabei wurde anhand von CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> gezeigt, dass die bei 75 °C ausgehärteten PDMS-Membranen die stärkste Durchlässigkeit für Gase aufweisen und diese Permeabilität bei höheren Temperaturen abnahm.<sup>[BON14]</sup> Unabhängig von den zuvor genannten Methoden sollte demnach zukünftig bei der Herstellung mikrofluidischer PDMS-Strukturen eine Temperatur deutlich oberhalb von 75 °C gewählt werden, um die Dichte des Materials zu erhöhen, wobei laut Herstellerangaben bei einer Temperatur von 150 °C eine Aushärtedauer von 10 Minuten vorgesehen ist.<sup>[Dow14]</sup>

## 5.2 Versiegelung mikrofluidischer Probenkammern

Abschließend sollen einige Methoden vorgestellt werden, in denen die PDMS-Kanalstruktur irreversibel mit der auf dem EB-System befindlichen Polymerschicht verbunden wird, da die Durchführung der Experimente häufig durch eine schlechte Haftung der PDMS-Flusszelle auf dem magnetischen Substrat eingeschränkt wurde. Unabhängig von den nachfolgend eingeführten Methoden zur irreversiblen Bindung zwischen PDMS und PMMA könnten zusätzlich die Haftungseigenschaften einer PDMS-Flusszelle mit einer größeren Höhe der mikrofluidischen Kanäle, die mit einem Lithografie-Masterwafer mit mehr als 4 Schichten des Negativlacks hergestellt wurde, untersucht werden.

Generell ermöglicht die Oxidation einer PDMS-Oberfläche mittels eines O<sub>2</sub>-Plasmas die Versiegelung mit einer anderen Oberfläche aus Glas, PDMS, Silicium oder Polyethylen. Allerdings ist diese einfache Methode nicht geeignet, um PDMS irreversibel an PMMA oder Polycarbonate zu binden.<sup>[Li10]</sup> Soll für zukünftige Experimente eine mit der Oberfläche des EB-Schichtsystems verbundene Flusszelle hergestellt werden, muss entweder ein anderer Schutzlack, der die Bindung durch Plasmaoxidation erlaubt, verwendet werden oder eine der im Folgenden vorgeschlagenen Methoden untersucht werden:

Nachdem die Behandlung von PDMS mit (3-Aminopropyl)triethoxysilan (3-APTES) nach Plasmaoxidation (VLACHOPOULOU *et al.*) zwar eine irreversible, aber unter Wasser hydrolysierende Si-O-C Bindung zwischen PDMS und PMMA aufwies,<sup>[TLN10]</sup> fanden KIM *et al.* eine andere Strategie zur irreversiblen Verbindung beider Materialien.<sup>[KPY10]</sup> Hierbei wird die PMMA-Oberfläche nach O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung mit 3-APTES modifiziert und auf über 65 °C erhitzt. Anschließend werden die an der Oberfläche gebundenen Aminosiloxan-Gruppen (PMMA-O-Si-NH<sub>2</sub>) mittels Koronabehandlung oxidiert, sodass dabei entstehende Hydroxylgruppen mit der ebenfalls koronabehandelten PDMS-Oberfläche bei 65 °C eine irreversible, nicht hydrolysierende PMMA-O-Si-O-Si Bindung ausbilden.<sup>[KPY10]</sup> Eine weitere Methode ist die von TANG *et al.* angeführte chemische Verknüpfung beider Materialien bei Raumtemperatur basierend auf einer Amin-Epoxy-Bindung.<sup>[TL10]</sup> Auch hier werden zwecks der Generierung von Hydroxylgruppen an den Oberflächen beider Materialien mit einem O<sub>2</sub>-Plasma bei 50 W behandelt, bevor durch AP-TES an der PDMS-Oberfläche Amin-Funktionalitäten und durch 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan (GPTES) an der PMMA-Oberfläche Epoxy-Oberflächengruppen gebildet werden. Nach 20 Minuten können beide Teile bei Raumtemperatur miteinander in Kontakt gebracht werden, damit innerhalb eines Zeitraums von ca. einer Stunde eine Amin-Epoxy-Bindung ausgebildet wird.<sup>[TL10]</sup> Für die Anwendung in peristaltischen Mikropumpen, in denen Flussraten über den Druck in pneumatischen Kammern oberhalb des Mikrokanals gesteuert werden können, haben TAN *et al.* ein Verfahren entwickelt, um PMMA mittels eines doppelseitigen Klebefilms an PDMS zu binden. Dieser 25 µm dicke Acrylfilm wird auf das PMMA aufgetragen, bevor es anschließend mit vorgehärtetem PDMS rotationsbeschichtet wird.<sup>[TLN10]</sup>

Neben diesen Methoden zur Versiegelung ist es außerdem wichtig, dass die Polymerbeschichtung des EB-Substrats mittels Rotationsbeschichtung optimiert wird, sodass die im Ergebnisteil

aufgezeigten Abweichungen in der PMMA-Schichtdicke minimiert werden, um somit geringere positionsabhängige Abweichungen in der potentiellen Energielandschaft der SPPs zu erzeugen.

Eine irreversible Verbindung beider Polymerkomponenten in den Experimenten zum Transport magnetischer Mikropartikel könnte vor allem wegen der Reinigung der mikrofluidische Probenkammer nachteilig sein. Trotzdem verspricht die irreversible Verknüpfung zwischen ausschließlich kohlenstoffbasierten Kunststoffen wie PMMA und Hybridmaterialien wie Silikonen laut Literatur einen erfolgreichen Einsatz in mikrofluidischen Elementen, da die klassischen Kunststoffe auf der einen Seite ein breites Spektrum für Funktionalisierungen sowie den Vorteil einer geringen Hydrophobizität für biologische Anwendungen mit sich bringen; auf der anderen Seite ist PDMS wegen seiner elastischen Eigenschaften u.a. für den Einsatz als Mikropumpe oder Mikroventil geeignet und ermöglicht mit den zuvor beschriebenen Methoden ein Kanaldesign mit einer dichten Verbindung zwischen den Mikrofluidik-Komponenten.<sup>[TLN10]</sup> Diese Vielfältigkeit könnte in Zukunft eine wichtige Grundlage für die Anwendung des Transportkonzepts von SPPs auf EB-Systemen in der *lab-on-a-chip*-Technologie sein.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Anwendung des Transportkonzepts von superparamagnetischen Kern-Schale-Partikeln (SPPs) oberhalb maßgeschneiderter *Exchange-Bias* (EB)-Systeme hinsichtlich des Verhaltens der Partikel in transversalen Strömungsfeldern innerhalb der mikrofluidischen Probenkammer für die Anwendung in einer *lab-on-a-chip* (LOC) Umgebung geeignet ist.

Die Untersuchungen zur Charakterisierung des Transportverhaltens der SPPs in transversalen Strömungen wurden oberhalb von magnetisch strukturierten EB-Systemen basierend auf dem Materialsystem  $\text{Cu}^5 \text{ nm} / \text{Ir}_{17}\text{Mn}_{83}^{30 \text{ nm}} / \text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}^{10 \text{ nm}} / \text{Au}^{10 \text{ nm}}$  mit einer Streifendomänenbreite von  $5 \mu\text{m}$  und einer *head-to-head* und *tail-to-tail* Konfiguration durchgeführt. Die Herstellung der mikrofluidischen Flusszellen wurde anhand von zwei ausgewählten Kanalgeometrien mit einer angestrebten Höhe von mindestens  $70 \mu\text{m}$  durch den Einsatz fotolithografisch hergestellter Gussformen, die mittels Fotolithografie erstellt wurden, durchgeführt. Die Probenkammer, bestehend aus dem mit einer PMMA-Schutzschicht versehenen EB-System und der Flusszelle, wurde dann mit einem Infusionssystem über Silikonschläuche verknüpft.

In diesen ersten Experimenten konnten ermittelt werden, dass die SPP-Driftgeschwindigkeit in Anwesenheit transversaler Strömungen näherungsweise linear mit der eingestellten Strömungsgeschwindigkeit skaliert. Im Zuge der Durchführung wurde festgestellt, dass eine Reihe experimenteller Faktoren die Reproduzierbarkeit stark beeinflusst und somit signifikante Unterschiede in den erhaltenen Ergebnisse bewirkt. Zu diesen Faktoren gehören das Auftreten von Luftblasen innerhalb der Kanalstruktur, die Güte der Abdichtung des Mikrofluidiksystems, die Positionierung der Kanäle hinsichtlich der magnetischen Streifendomänen des Substrats, das Agglomerieren der Partikel innerhalb der Suspension und Abweichungen in der Höhe der auf dem EB-System befindlichen Polymer-Schutzschicht. Bei einer exakten Charakterisierung der transversalen Bewegungsgeschwindigkeiten der SPPs kann in zukünftigen Arbeiten eine maximale Strömungsgeschwindigkeit für die Befüllung der mikrofluidischen Probenkammer mit Analyt- sowie Nachweislösungen bei gleichbleibenden geometrischen Randbedingungen bestimmt werden. Diese Maximalströmung ist für das gegebene System dadurch definiert, dass von den in den

Übergangsbereich eintretenden SPPs ein maximierter prozentualer Anteil den gegenüberliegenden Kanal erreicht. Die Stärke dieses maximalen Strömungsfeldes ist abhängig von der Größe und den Eigenschaften der verwendeten SPPs, von den Eigenschaften des magnetisch strukturierten Dünnschichtsystems (Materialzusammensetzung und Schichtdicken) ebenso wie von der Stärke und der Frequenz des oszillierenden externen Magnetfeldes und zuletzt auch vom Design der mikrofluidischen Kanalstruktur, insbesondere von der Kanalbreite. Die Kanalbreite bedingt sowohl das Wechselwirkungsvolumen zwischen der Partikelsuspension und der transversal strömenden Flüssigkeit als auch die Strecke, entlang der ein SPP zum Durchqueren des Strömungsfeldes transportiert werden muss. Des Weiteren ist anzunehmen, dass die Viskosität und die Dichte der strömenden Flüssigkeiten einen Einfluss auf die Geschwindigkeitskomponente der Partikel transversal zur Transportrichtung haben, da diese Eigenschaften neben der Geometrie des Kanals die Wechselwirkung der Strömung mit den SPPs bedingen.

Neben den Untersuchungen zum Verhalten der transportierten SPPs in transversalen Strömungsfeldern konnte zudem experimentell die theoretisch vorhergesagte Steigerung der Transportgeschwindigkeit von SPPs bei zunehmender Stärke der  $z$ -Komponente des oszillierenden externen Magnetfeldes verifiziert werden. Hierzu wurde ebenfalls das oben beschriebene strukturierte EB-System verwendet. Es konnte im Mittel eine Verdopplung der Partikelgeschwindigkeit bei einer um den Faktor 3 gesteigerten  $z$ -Magnetfeldstärke beobachtet werden.

Weiterhin wurde festgestellt, dass die durch die Magnetfeldlandschaft bedingte Transportgeschwindigkeit entsprechend der Arbeiten von HOLZINGER *et al.* und AHREND *et al.* [AHF15,HZK13] (ohne das Einbringen transversaler Strömungen) ebenfalls mit der Ferromagnetschichtdicke  $d_F$  des EB-Systems korreliert. Entsprechend der erhaltenen Ergebnisse wird bei einer magnetischen Flussdichte der  $z$ -Komponente von 6 mT eine maximale Gleichgewichtsgeschwindigkeit der verwendeten SPPs mit einem Durchmesser von 2  $\mu\text{m}$  von 132  $\mu\text{m/s}$  für eine Ferromagnetschichtdicke von 10 nm erreicht. Bei der Verwendung dieser Schichtdicke und magnetischer Flussdichten der  $z$ -Komponente von 6 mT konnte die Transportgeschwindigkeit um 106 % von 64  $\mu\text{m/s}$  auf 132  $\mu\text{m/s}$  auf gegenüber den Geschwindigkeiten bei einer Schichtdicke von 6 nm gesteigert werden.

Zusammenfassend konnte somit im Rahmen dieser Arbeit erstmals experimentell gezeigt werden, dass sich das in der AG EHRESMANN entwickelte Transportkonzept für die Anwendung in komplexen, mehrstufigen Analyseverfahren eines zukünftigen LOC-Systems eignet.



- [AHF15] Ahrend, F., D. Holzinger, M. Fohler, S. Pofahl, U. Wolff, M. DeKeviet, R. Schaefer und A. Ehresmann. *Stray fields above artificial magnetic in-plane domains*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 381, 292 (2015).
- [ALS03] Adam, G., P. Luger und G. Stark. *Physikalische Chemie und Biophysik*. Springer, 4. Auflage (2003).
- [BON14] Berean, K., J. Ou, M. Nour, K. Latham, C. McSweeney, D. Paull, A. Halim, S. Kentish, C. Doherty, A. Hill und K. Kalantar-Zadeh. *The effect of crosslinking temperature on the permeability of PDMS membranes: Evidence of extraordinary CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gas permeation*. Separation and Purification Technology, 122, 96 (2014).
- [Bru08] Bruus, H. *Theoretical Microfluidics*. Oxford University Press, 1. Auflage (2008).
- [Dem09] Demtroder, W. *Experimentalphysik 2: Elektrizitat und Optik*. Springer, 5. Auflage (2009).
- [Dem13] Demtroder, W. *Experimentalphysik 1: Mechanik und Warme*. Springer, 6. Auflage (2013).
- [Dow14] Dow Corning. *Product Information: Sylgard<sup>®</sup> 184, Silicone Elastomer* (2014).
- [EJE05] Ehresmann, A., D. Junk, D. Engel, A. Paetzold und K. Roll. *On the origin of ion bombardment induced exchange bias modifications in polycrystalline layers*. Journal of Physics D: Applied Physics, 38, 801 (2005).
- [ESW11] Ehresmann, A., C. Schmidt, T. Weis und D. Engel. *Thermal exchange bias field drift in field cooled Mn<sub>83</sub>Ir<sub>17</sub>/Co<sub>70</sub>Fe<sub>30</sub> thin films after 10 keV He ion bombardment*. J. Appl. Phys., 109, 023910 (2011).
- [FC72] Fulcomer, E. und S. H. Charap. *Thermal fluctuation aftereffect model for some systems with ferromagnetic-antiferromagnetic coupling*. Journal of Applied Physics, 43, 4190 (1972).
- [Fon56] Foner, S. *Vibrating Sample Magnetometer*. Rev. Sci. Instrum., 27, 548 (1956).

- [GM12] Gross, R. und A. Marx. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 1. Auflage (2012).
- [Har07] Harwardt, M. *Funktionalisierung von Polydimethylsiloxan-Oberflächen zur Steuerung molekularer Zell-Substrat Wechselwirkungen*. Dissertation, Universität Freiburg (2007).
- [HKB15] Holzinger, D., I. Koch, S. Burgard und A. Ehresmann. *Directed Magnetic Particle Transport above Artificial Magnetic Domains Due to Dynamic Magnetic Potential Energy Landscape Transformation*. ACS Nano, 9, 7323 (2015).
- [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).
- [HS09] Hubert, A. und R. Schäfer. *Magnetic Domains - The Analysis of Magnetic Microstructures*. Springer (2009).
- [Hun09] Hunklinger, S. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag München, 2. Auflage (2009).
- [HZK13] Holzinger, D., N. Zingsem, I. Koch, A. Gaul, M. Fohler, C. Schmidt und A. Ehresmann. *Tailored domain wall charges by individually set in-plane magnetic domains for magnetic field landscape design*. Journal of Applied Physics, 114, 013908 (2013).
- [KPY10] Kim, K., S. W. Park und S. S. Yang. *The optimization of PDMS-PMMA bonding process using silane primer*. BioChip Journal, 4, 148 (2010).
- [Li10] Li, P. *Fundamentals of Microfluidics and Lab on a Chip for Biological Analysis and Discovery*. CRC Press, 1. Auflage (2010).
- [LPR96] Leslie-Pelecky, D. L. und R. D. Rieke. *Magnetic Properties of Nanostructured Materials*. Chemistry of Materials, 8(8), 1770 (1996).
- [LPW03] Lee, J. N., C. Park und G. M. Whitesides. *Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices*. Analytical Chemistry, 75, 6544 (2003).
- [Lue99] Lueken, H. *Magnetochemie: Eine Einführung in Theorie und Anwendung*. Springer, 1. Auflage (1999).
- [MB57] Meiklejohn, W. H. und C. P. Bean. *New Magnetic Anisotropy*. Physical Review, 105, 904 (1957).
- [Mes10] Meschede, D. *Gerthsen Physik*. Springer, 24 Auflage (2010).
- [Mic15] Micromod Partikeltechnologie GmbH. *Technisches Datenblatt* (2015).
- [MLG14] Markov, D. A., E. M. Lillie und L. J. Garbett, S. P. and McCawley. *Variation in diffusion of gases through PDMS due to plasma surface treatment and storage conditions*. Biomedical Microdevices, 16(1), 91 (2014).

- [Ngu04] Nguyen, N.-T. *Mikrofluidik: Entwurf, Herstellung und Charakterisierung*. Teubner, 1. Auflage (2004).
- [PH03] Pfohl, T. und S. Herminghaus. *Mikrofluidik mit komplexen Flüssigkeiten*. Physik Journal, 1, 35 (2003).
- [RZ08] Radu, F. und H. Zabel. *Magnetic Heterostructures*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1. Auflage (2008).
- [SA06] Spurk, J. und N. Aksel. *Strömungslehre: Einführung in die Theorie der Strömungen*. Nummer 1 in Springer Lehrbuch. Springer (2006).
- [Sch07] Schade, E., H. Kunz. *Strömungslehre*. De Gruyter, 3. Auflage (2007).
- [Tab03] Tabeling, P. *Introduction to Microfluidics*. Oxford University Press, 1. Auflage (2003).
- [TL10] Tang, L. und N. Lee. *A facile route for irreversible bonding of plastic-PDMS hybrid microdevices at room temperature*. Lab on a Chip, 10, 1274 (2010).
- [TLN10] Tan, H. Y., W. K. Loke und N. Nguyen. *A reliable method for bonding polydimethylsiloxane (PDMS) to polymethylmethacrylate (PMMA) and its application in micropumps*. Sensors and Actuators B: Chemical, 151, 133 (2010).
- [Wei09] Weis, T. *Fernsteuerung superparamagnetischer Partikel und Charakterisierung von Magnetkraftmikroskopiespitzen in externen Magnetfeldern mit magnetisch strukturierten Substraten*. Dissertation, Universität Kassel (2009).
- [WSFX05] Wirix-Speetjens, R., W. Fyen, K. Xu, J. De Boeck und G. Borghs. *A force study of on-chip magnetic particle transport based on tapered conductors*. IEEE Transactions on Magnetics, 41, 4128 (2005).
- [ZWZ10] Zheng, W., Z. Wang, W. Zhang und X. Jiang. *A simple PDMS-based microfluidic channel design that removes bubbles for long-term on-chip culture of mammalian cells*. Lab on a Chip, 10, 2906 (2010).



## DANKSAGUNG

Auf den letzten Seiten dieser Arbeit kann ich nun all denen danken, die zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Allen voran gilt mein Dank PROF. DR. ARNO EHRESMANN für die Bereitstellung des interessanten und anwendungsbezogenen Themas und für die Offenheit, mit der er neue Mitglieder in seiner Gruppe willkommen heißt. Weiterhin danke ich PROF. DR. HARTMUT HILLMER für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Möglichkeit, Arbeiten im Reinraum des Instituts für Nanostrukturtechnologie und Analytik (INA) verrichten zu können.

Besonders möchte ich mich bei DENNIS HOLZINGER für seine unendliche Geduld mit mir und meinen Fragen, für seinen Ideenreichtum und für die konstruktiven Vorschläge in Bezug auf die Experimente sowie deren Auswertung bedanken - vor allem aber für die vielen herzlichen und lustigen Momente, die wir mit IRIS KOCH im gemeinsamen Büro erleben durften. Ich bin sehr froh über euren unterstützenden Einsatz mit dem Rotstift - ob im Bezug auf Inhalt, Rhetorik oder unseren gemeinsamen Feind: die deutsche Rechtschreibung.

Das Arbeiten im Labor und die Anfertigung der Arbeit hat mir zu (fast) jeder Zeit Spaß bereitet, wozu maßgeblich das tolle Klima der Arbeitsgruppe beigetragen hat. In diesem Zuge danke ich auch ANDREAS NEHLS für sein technisches Know How und seine tatkräftige Hilfe bei der Umsetzung von Veränderungen am experimentellen Aufbau. Den MAGNETIKERN danke ich für die fachkundigen Einweisungen in Gerätschaften aller Art und für das, was ich in Gesprächen und im Gruppenseminar von ihnen lernen konnte. Den SPEKTROSKOPEN gilt mein Dank dafür, dass ich eine lehrreiche und gesellige Messzeit in *Soleil* fern ab vom Thema meiner Bachelorarbeit miterleben durfte. Außerdem möchte ich alle Teilnehmer der Kickerpartien wissen lassen, dass ich viel Spaß dabei hatte und hoffe, meine hier angeeigneten Skills nicht zu verlernen.

Die drei Jahre des Bachelorstudiums sind vorübergegangen wie im Flug und ich danke meinen Nanos & Co. dafür, dass sie mein Leben auch außerhalb der Universität bereichert haben. Ein besonderer Dank gilt natürlich MARA KLARNER für unsere unvergessliche Zeit des gemeinsamen Wohnens und Studierens.

Ein Dankeschön gilt auch meinem außeruniversitären Freundeskreis für die allzeit willkommene Ablenkung vom Studieren sowie die verrückten und zugleich erholsamen Dinge, die wir zusammen erlebt haben. Nicht zuletzt danke ich meiner Familie, die mich während der drei Jahre mit Rat und Tat unterstützt hat und auch bei jedem kurzzeitig aufkommendem Motivationstief hinter mir stand.