
FACHHOCHSCHULE WIESBADEN
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES
FACHBEREICH INGENIEURWISSENSCHAFTEN
STUDIENBEREICH PHYSIK

in Kooperation mit dem

MAX PLANCK INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG IN MAINZ

Diplomarbeit

Entwicklung eines optischen gittergekoppelten
Hybridmoden - Biosensors

vorgelegt von

Holger Halberstadt

Referent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Uwe Langbein
Koreferent: Dipl. Ing. Bernhard Menges

Januar 2009

Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbstständig unter der Anleitung des Referenten und des Korreferenten durchgeführt und nur die angegebenen Referenzen und Hilfsmittel benutzt zu haben.

Datum

Unterschrift

Abstract

DEVELOPMENT OF AN OPTICAL GRATING COUPLED HYBRID-MODE BIOSENSOR DEVICE

A new evanescent sensor device for refractive index detection on a surface is introduced for biosensor application. The Sensor consists of a gold-coated planar dielectric waveguide with an embossed coupling grating. The waveguide mode couples with the surface plasmon mode and excite a hybrid mode.

In this work various simulations are presented for optimization and characterization of the sensitivity of the sensor configuration. The simulations include the layer system and grating structure. For the simulations Rayleigh-approximation and FEM approaches are utilized.

In the experimental part the preparation of the sensor device is improved. Also includes reflexion measurements with different test-solutions.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theorie	4
2.1. Biosensoren	4
2.2. Wellenleiter-Moden	5
2.3. Oberflächenplasmonen	8
2.4. Hybridmoden: Kopplung von Wellenleiter-Moden und Oberflächenplasmonen	12
2.5. Modellierungsverfahren zur Berechnung von Schichtsystemen	16
2.5.1. Transfer-Matrix-Methode für planare Schichtsysteme	16
2.5.2. Modellierungsverfahren für strukturierte Schichtsysteme	17
2.5.2.1. Rayleigh-Näherung	18
2.5.2.2. Finite-Elemente-Methode	18
3. Das Sensordesign	19
3.1. Optimierung des Schichtsystems	19
3.1.1. Optimierung der Sensitivität	20
3.1.2. Optimierung der Dielektrischen Schicht	22
3.1.3. Optimierung der Golddicke	23
3.2. Optimierung des Gitterkopplers	24
3.2.1. Gültigkeit der Rayleigh- Näherung	25
3.2.2. Optimierung der Gitteramplitude und Gitterkonstanten	29
3.2.3. Die optimierte Sensorkonfiguration	31
3.3. Vergleich der Sensitivität	33
4. Sensorherstellung und Charakterisierung	35
4.1. Messapparaturen und Herstellungsverfahren	35
4.1.1. Optischer Messplatz	35
4.1.2. Oberflächenprofil-Messungen	37
4.1.3. Kontaktwinkel-Messgerät	39
4.1.4. Spincoaten	39
4.1.5. Plasmabehandlung der Oberfläche	40
4.1.6. Heißprägen der Gitterstruktur	40
4.1.7. Aufdampfanlage	41
4.1.8. Rasterkraftmikroskop	42
4.2. Realisierung des Sensors	43
4.2.1. Daten des PMMA-Substrates	43

4.2.2. Aufschleudern des Teflons und Polystyrol	45
4.2.3. Prägen des Koppelgitters in den Wellenleiter	48
4.2.4. Gold Aufdampfen	50
5. Messungen am Sensor	53
6. Zusammenfassung	56
Literaturverzeichnis	VI
Abbildungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis	XII
A. Anhang	XIII
B. Danksagung	XVII
C. Lebenslauf	XVIII

1. Einleitung

Viele Lebensmittel enthalten für den Menschen schädliche Stoffe, die entweder in natürlicher Weise vorkommen oder synthetisch hergestellt wurden [24]. Das von der EU geförderte Projekt TRACEBACK befasst sich mit der Kontrolle von Lebensmitteln [2]. Eine Gruppe von Schadstoffen bilden die Toxine. Es gibt eine Vielzahl von Methoden zum Nachweis von Toxinen in Lebensmitteln, doch viele sind langwierig und teuer [4]. Daher beschäftigt sich ein work package mit der Entwicklung zuverlässiger und kostengünstiger Biosensoren für den Nachweis von Toxinen in Lebensmitteln.

Biosensoren mit einer funktionalisierten Oberfläche ermöglichen eine selektive Messung. Hierzu werden Verfahren gebraucht, die möglichst an der Oberfläche des Sensors Veränderungen detektieren. Eine evaneszente optische Methode ist die Wellenleiter-Spektroskopie (engl.: Optical Waveguide Spectroscopy, kurz OWS). Dort nutzt man das sogenannte evaneszente Feld in Kombination mit einer funktionalisierten Oberfläche zur selektiven Detektion von Schadstoffen in einer Probe [3]. Die so genannte Oberflächenplasmonen Resonanz Spektroskopie (engl.: Surface Plasmon Resonance Spectroscopy, kurz SPR) basiert auf Reflexionsmessung an dünnen Metallschichten (z.B. Gold, Silber) bei Anregung von plasmonische Oberflächenpolaritonen.

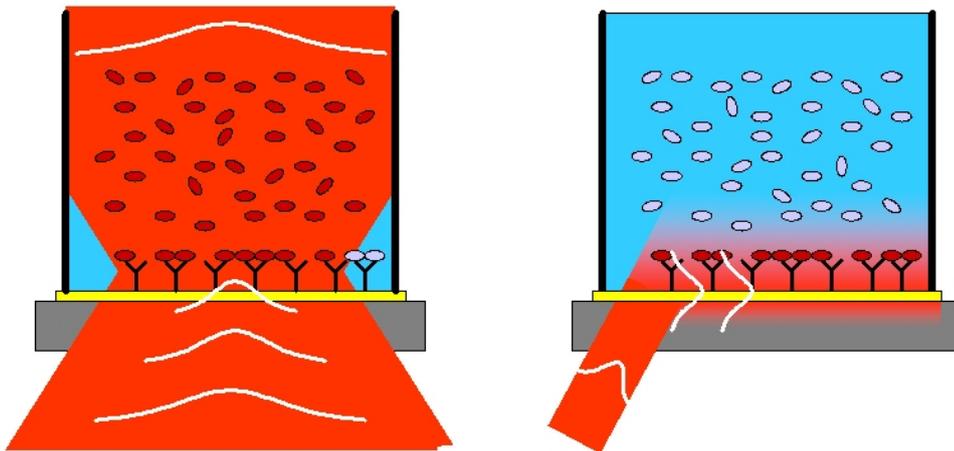


Abbildung 1.1.: Links: Konfokale Messung und Rechts: Evaneszente Messung. Mit der evaneszenten Messmethode ist eine selektive Messung an der Oberfläche möglich. Hintergrundrauschen wird durch die lokale Ausleuchtung minimiert [22].

Es zwei Hauptmechanismen zum Anregen der Oberflächenplasmonen [13]:

1. Einleitung

1. Prismen gekoppeltes SPR System
2. Gitter gekoppeltes SPR System

Die prismengekoppelten Detektionsverfahren (Otto und Kretschmann Konfiguration [17]), weisen eine hohe Sensitivität auf, sind weit verbreitet und auch schon kommerziell im Einsatz. In Anwendung befinden sich auch Gittergekoppelte Systeme [9], die jedoch auf der Seite der zu analysierenden Lösung einkoppeln. Der einfallende Lichtstrahl wird somit durch die Probe beeinflusst.

Ein interessantes Konzept ist das Wellenleiter gekoppelte Oberflächenplasmon [5] es ermöglicht die Anregung von der Substratseite. In Kombination mit einem Gitterkoppler wurde das System von Stöcker [25] entwickelt. Die Idee der gittergekoppelten Anregung der Hybridmode wurde von Flockert [10] weitergeführt und charakterisiert. Der Sensor besteht aus einem Substrat, auf dem sich der Wellenleiter befindet und einer Goldschicht, Abb.: 1.2. Die Goldschicht ermöglicht eine Funktionalisierung der Oberfläche über eine etablierte Thiol- Chemie mit einem Bioaffinitätselement. An diesem Bioaffinitätselement lagern sich mit hoher Selektivität nur die gesuchten Toxine an und verändern so den Brechungsindex des Bioaffinitätselements. Diese Brechungsindexänderung kann z.B. durch ein winkelaufgelöstes Reflexionsspektrum detektiert werden. Durch den Sensoraufbau ist es möglich, das Licht durch das Substrat einzukoppeln und auf der Probeseite ein sensitives Feld anzuregen.

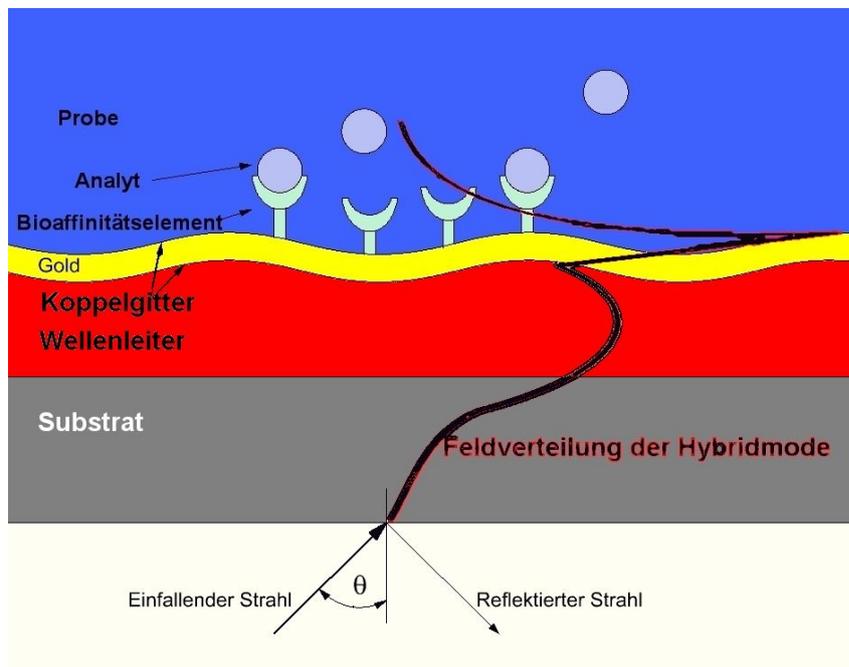


Abbildung 1.2.: Der einfallende Lichtstrahl regt die Hybridmode an. Durch die Anlagerung eines Analyten ändert sich die Feldverteilung der Hybridmode. Dies kann z.B. durch ein winkelabhängiges Reflexionsspektrum nachgewiesen werden.

Das Koppelgitter für die Hybridmoden- Anregung ist schnell, kostengünstig und reproduzierbar durch Heißprägen in den Polymermaterialien herzustellen. Neben der einfachen und günstigen Herstellung ist der Sensor einfach im Messaufbau zu justieren. Eine substratseitige Einstrahlung hat den Vorteil, dass die zu analysierende Probe das Messergebnis nicht verfälscht.

Ziel der Arbeit war es, eine Sensorkonfiguration für Messungen gegen wässrige Lösungen zu ermitteln und herzustellen. Die Optimierung des Gitterkopplers und des Schichtsystems für eine verbesserte Koppeleffizienz und Sensitivität des Sensors stand dabei im Vordergrund. In Wechselwirkung von Simulationen und Experimenten wurden verschiedene Modellierungstools erprobt und erweitert. Gleichzeitig fand eine Optimierung der Sensorherstellung statt.

2. Theorie

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Grundlagen und Grundbegriffe der behandelten Thematik gegeben. Ebenso ist hier die Funktionsweise des Sensors beschrieben. Auch sind die Berechnungsgrundlagen der verwendeten Simulationstools erläutert. Eine weiterführende Behandlung der theoretischen Grundlagen findet man u.a. in folgender Literatur: [15], [19] und [14].

2.1. Biosensoren

Ein Biosensor ist im Allgemeinen ein System aus einer selektiven biologischen Komponente und einer direkten Kopplung mit einem physikalischen Transducer (Signalumwandler). Die biologische Komponente wird zur spezifischen Stofferkennung eingesetzt. Der Transducer wandelt die entstehende chemische oder physikalische Veränderung der biologischen Komponente bei einer Stofferkennung in ein detektierbares Signal um. Biologische Komponenten können Enzyme, Mikroorganismen, Eukaryontenzellen, Organelle, Antikörper, Rezeptoren, Proteine und ganze Zellen sein [18]. Ein Vorteil der Biosensoren ist die reversible Wechselwirkung und somit mehrfache Verwendbarkeit. Weitere Vorteile gegenüber klassischen Analysemethoden sind kürzere Messzeiten, oftmals geringere Anschaffungs- und Betriebskosten und geringeren Platzbedarf.

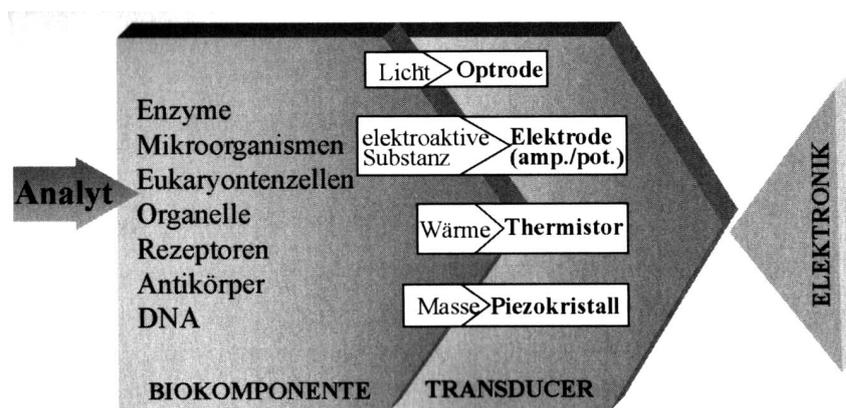


Abbildung 2.1.: Aufbau von Biosensoren. (nach Riedel [14])

Die biochemische Reaktion der biologischen Komponenten und das Anwendungsfeld bestimmt die Auswahl des Transducers. Man unterscheidet folgende Transducersysteme [14]:

- amperometrische Elektrode
- potentiometrische Elektrode (ionenselektive Elektroden)
- optische Sensoren (Optrode)
- Piezokristalle
- Thermistoren

Die optischen Sensoren erfassen Veränderungen optischer Eigenschaften. Dazu gehören Lichtabsorption, Fluoreszenz, Lumineszenz (Biolumineszenz), Lichtbrechung und Polarisation. Das in dieser Arbeit behandelte Sensorkonzept erfasst Veränderungen eines elektromagnetischen Feldes an einer Oberfläche durch einen veränderten Brechungsindex einer Probe. Insbesondere bei den sogenannten Affinitätsbiosensoren wird der physikalische Effekt des evaneszenten Feldes genutzt. Die Affinitätsbiosensoren haben eine selektive Analyterkennung. Diese beruht auf einer Komplexbildung zwischen der biologischen Komponente (Adlayer) und dem Analyten. Diese Bindung erfolgt an der Sensoroberfläche. Dabei kommt es zu Veränderungen der Schichtdicke und des Brechungsindex, die durch die evaneszent-Feld-Optik detektiert wird.

2.2. Wellenleiter-Moden

Im folgenden werden die Grundlagen zum Verständnis der Wellenleiter-Moden dargestellt. Ein Anwendungsgebiet in der Biosensorik ist die OWS (Abk.: Optical Waveguide Spectroscopy) [3]. In den Berechnungen gilt das Modell der ebenen Welle, die sich in transparenten Medien ausbreitet [23]:

$$\vec{E}(\vec{z}, t) = \hat{E} * e^{j(\omega t - \vec{k}\vec{r})} \quad (2.1)$$

$$\vec{H}(\vec{z}, t) = \hat{H} * e^{j(\omega t - \vec{k}\vec{r})} \quad (2.2)$$

mit der Amplitude der magnetischen Feldstärke \hat{H} , Amplitude der elektrischen Feldstärke \hat{E} , Wellenzahlvektor $\vec{k} = \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix}$, Betrag des Wellenzahlvektors $|\vec{k}| = k_0 * n = \frac{2\pi}{\lambda} n = \frac{\omega}{c} n$

mit $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, Wellenlänge λ , Brechungsindex n , Kreisfrequenz ω , Lichtgeschwindigkeit \vec{c} und Zeit t . Die magnetische Feldstärke \vec{H} , das elektrische Feld \vec{E} und die Geschwindigkeit \vec{c} stehen jeweils senkrecht aufeinander: $\vec{E} = \vec{H} \times \vec{c}$.

An einer ebenen Grenzfläche zweier optischer Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes gelten die Fresnelschen Formeln[23]:

- Das Reflexionsgesetz: $\theta_e = \theta_r$
- Das Brechungsgesetz nach Snellius: $n_1 \sin \theta_e = n_2 \sin \theta_t$
- Der Reflexionsfaktor r und der Transmissionsfaktor t für parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht mit der Amplitude \hat{E} :

$$r = \frac{\hat{E}_r}{\hat{E}_e} = \frac{\tan(\theta_r - \theta_e)}{\tan(\theta_r + \theta_e)} \quad \text{und} \quad t = \frac{\hat{E}_t}{\hat{E}_e} = \frac{2n_1 \cos \theta_e}{n_2 \cos \theta_e + n_1 \cos \theta_r}$$

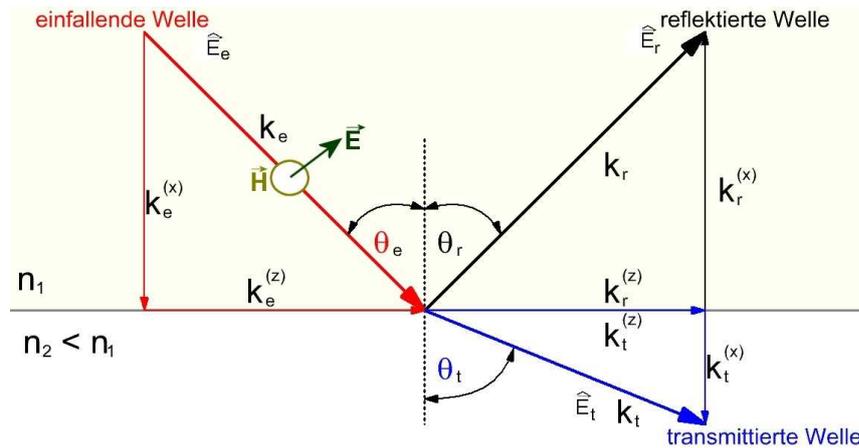


Abbildung 2.2.: Darstellung der ebenen Grenzfläche mit einer TM-Polarisierten Welle

Beim Übergang vom optisch dichteren ins optisch dünnere Medium kann θ_t maximal 90° werden. Somit muss gelten: $\sin \theta_e \leq \frac{n_2}{n_1} = \sin \theta_g$. Oberhalb von θ_g wird alles Licht reflektiert. Diesen Effekt nutzt man bei einem optischen Wellenleiter. Eine Lichtwelle wird in einem Medium, umgeben von niederbrechenden Medien, geführt. In einem Wellenleiter, dessen Dicke in der Größenordnung der Wellenlänge liegt, ist nicht jeder Strahl ausbreitungsfähig. Es kommt zu Interferenzen der ebenen Wellen durch die Totalreflexion an den Grenzflächen. Die $k^{(z)}$ -Komponente des Wellenzahlvektors für die einfallende und für die reflektierte Welle ändert sich nicht:

$$k_e^{(z)} = k_r^{(z)} = k^{(z)}.$$

Dagegen gilt für die x-Komponente:

$$k_e^{(x)} = -k_r^{(x)}$$

Die Welle ist im Wellenleiter nur ausbreitungsfähig, wenn es zu konstruktiven Interferenzen der Wellenzahlvektoren kommt. Daraus resultiert eine Winkel-Bedingung der sich im Wellenleiter ausbreitenden Welle. Es entsteht ein stehendes Wellenfeld, senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Ein solcher Zustand wird Mode genannt.

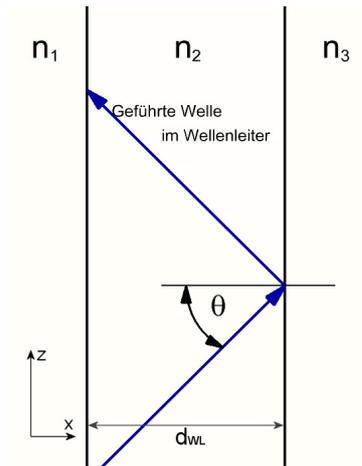


Abbildung 2.3.: Darstellung eines Wellenleiters. Die sich ausbreitende Welle wird an den Grenzflächen reflektiert, $n_2 > n_1, n_3$

In Abb.:2.3 ist ein planarer Wellenleiter dargestellt. Unterscheiden sich die Brechungsindizes ($n_1 \neq n_3$) so handelt es sich um einen unsymmetrischen Wellenleiter. Jede Mode m hat im Wellenleiter unterschiedliche Laufwege. Dadurch variiert die Ausbreitungsgeschwindigkeit. Der effektive Brechungsindex einer sich im Wellenleiter ausbreitenden Mode ist:

$$N_{eff}^{(m)} = n_2 * \sin \theta_m. \quad (2.3)$$

Im Wellenleiter breiten sich nur Wellen aus, die die Bedingung [23]:

$$\cos \theta_m \approx m \frac{2 * n_2 * d_{WL}}{\lambda}$$

erfüllen. Dicke des Wellenleiters d_{WL} , Brechzahl n_2 und Modenzahl m (Siehe Abb.:2.3). Die Gleichung ist nur als Näherung geschrieben, denn ein Teil der geführten Welle dringt in das umgebende Medium ein (Abb.:2.4), der Goos-Hänchen-Versatz [12]. Die Feldkomponente der Mode ist an der Grenze zum niederbrechenden Medium nicht Null. Es bildet sich das so genannte evaneszente Feld. Die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes in das den Wellenleiter umgebende Medium ist auch von der Brechzahldifferenz $n_2 - n_1$ bzw. $n_2 - n_3$ abhängig. Im Umgebungsmedium sind in Richtung x gedämpfte evaneszente Wellen mit einer Dämpfung $\gamma = \sqrt{k_z^2 - n_1^2 k_0^2}$ vorhanden. Das magnetische Feld im Umgebungsmedium des Wellenleiters ist:

$$\vec{H}_z(x) = \hat{H} * e^{\gamma * x} \quad (2.4)$$

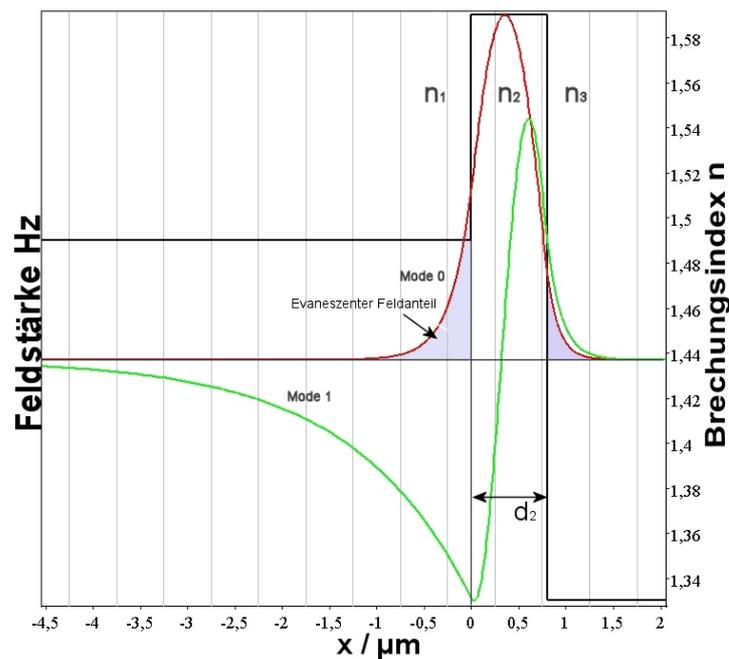


Abbildung 2.4.: Die 0. und 1. Mode im Wellenleiter d_2 . Die Feldverteilung wurde mit der Transfer-Matrix Methode (ATSOS) simuliert. Die Simulationsdaten: $\lambda = 633nm$, $d_2 = 800nm$, $n_1 = 1.49$, $n_2 = 1.59$, $n_3 = 1.33$

Den Abfall des evaneszenten Feldes im Umgebungsmedium auf den $1/e$ Teil der Amplitude wird als Eindringtiefe bezeichnet[23]. Die Eindringtiefe der in n_2 geführten Mode in das Medium n_1 :

$$d_A = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_1^2 \sin^2\theta - n_2^2}}$$

2.3. Oberflächenplasmonen

Mit der Oberflächen-Plasmonen-Spektroskopie (engl.: Surface Plasmon Resonance Spectroscopy, SPR) ist eine weitere optische Methode für die Nutzung der Biosensoren gegeben [26]. Im Wesentlichen sind Oberflächenplasmonen Wechselwirkungen eines EM-Feldes mit dem quasi freien Elektronengas eines Metalles an einer Metall-Dielektrikum-Grenzfläche.

Optische Eigenschaften von Metallen

Metalle sind elektrisch leitfähig. Beim Eindringen einer elektromagnetischen Welle in das Metall wird das EM-Feld absorbiert. Das magnetische Wechselfeld der elektromagneti-

schen Welle induziert Wirbelströme und es entsteht Joule'sche Wärme [12]. Die Dielektrizitätskonstante ϵ wird zur komplexen Größe $\hat{\epsilon}$.

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_0 \hat{\epsilon}_r = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_0(\epsilon'_r - j\epsilon''_r)$$

Die Absorption eines metallischen Stoffes wird durch die komplexe Brechzahl berücksichtigt. Der Imaginärteil der Dielektrizitätszahl errechnet sich aus der elektrischen Leitfähigkeit σ .

$$\epsilon''_r = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$$

Mit der Maxwell-Beziehung $\hat{\epsilon}_r = \hat{n}^2$ (Permeabilitätszahl: $\mu_r \approx 1$) erhält man die komplexe Brechzahl:

$$\hat{n}_\omega = n_\omega + j a_\omega \quad (2.5)$$

Komplexer Brechungsindex: \hat{n}_ω , Brechungsindex: n_ω , Absorptionskoeffizient: a_ω

Beschreibung der Oberflächenplasmonen

Durch die äußere Kraft des EM-Feldes entsteht eine räumliche Verschiebung des quasi freien Elektronengas an der Metalloberfläche. Die Elektronendichte erhöht oder erniedrigt sich, je nach Polarität des Feldes. Unter bestimmten Voraussetzungen entsteht so eine periodische Raumladungsverteilung. Durch die Rückstellkraft der Elektronen entsteht eine oszillierende Bewegung mit einer bestimmten Resonanzfrequenz. Es entsteht das Oberflächenplasmon an der Metall-Dielektrikum-Grenzfläche. Der Feldverlauf hat den Charakter elektromagnetischer Oberflächenwellen. Das H-Feld im Dielektrikum:

$$\vec{H}_D(x) = \hat{H} * e^{\gamma * x} \quad \text{mit } \gamma = -\sqrt{k_{SP}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_D} \quad (x > 0) \quad (2.6)$$

und im Metall:

$$\vec{H}_M(x) = \hat{H} * e^{\gamma * x} \quad \text{mit } \gamma = +\sqrt{k_{SP}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_M} \quad (x < 0) \quad (2.7)$$

Die Feldverteilung ist in Abb. 2.6 gezeigt.

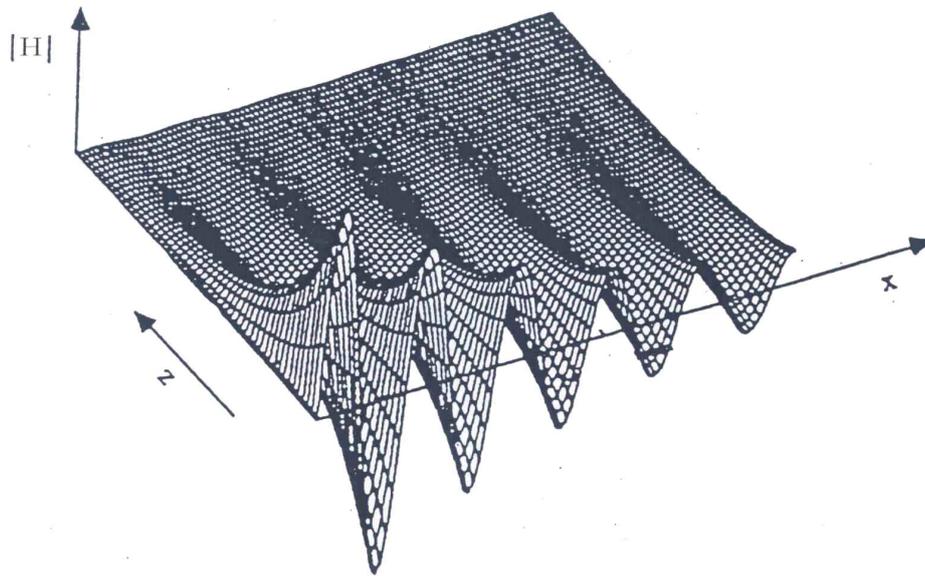


Abbildung 2.5.: Betrag des magnetischen Feldes $|H|$ eines in x-Richtung propagierenden Oberflächenplasmons. Senkrecht zur Metall-Dielektrikum-Grenzfläche (entspricht der x-y-Ebene) fällt das magnetische Feld exponentiell ab. In Ausbreitungsrichtung entspricht das Feld einer gedämpften Welle (aus [27])

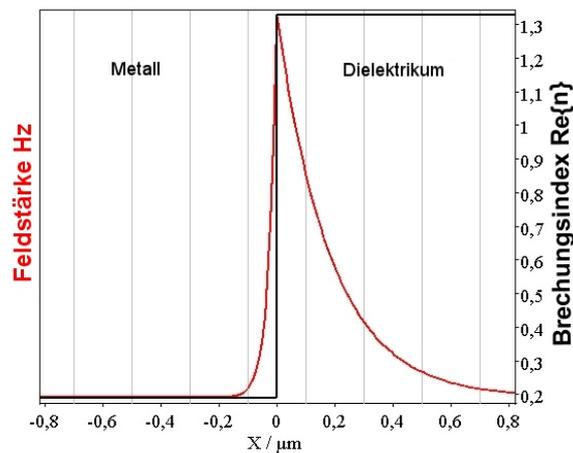


Abbildung 2.6.: Die Feldverteilung des Oberflächenplasmons an einer Gold - Dielektrikum - Grenzfläche. Die Daten: $\lambda = 633nm$, $\hat{n}_{Gold} = 0.19 + i3.5$ [19] und $\hat{n}_{Dielektrikum} = 1.33 + i0.0$

Durch Kontinuitätsbedingungen an der Stelle $x = 0$ gelten die Stetigkeitsbedingungen: $E_{y,D} = E_{y,M}$ und $H_{z,D} = H_{z,M}$. Man erhält die Existenzbedingung für ein Oberflächen-

plasmon:

$$\frac{\gamma_D}{\epsilon_D} = \frac{\gamma_M}{\epsilon_M} \quad (2.8)$$

Diese Gleichung kann nur für Dielektrizitätskonstanten mit entgegengesetzten Vorzeichen erfüllt werden. Aufgrund der Oszillationen parallel zur Grenzfläche können Oberflächenplasmonen nur mit TM-Wellen angeregt werden. Im Metall (Gold) hat das Oberflächenplasmon, aufgrund der größeren Dämpfung, eine geringere Eindringtiefe.

An einer Metallschicht, umgeben von zwei Dielektrika, könne sich die Oberflächenplasmonen an beiden Grenzflächen ausbilden. Diese Plasmonen können miteinander koppeln, wenn die Metallschicht dünn genug ist. Voraussetzung hierfür ist, dass das H-Feld im Metall nicht auf Null gedämpft wird, die evaneszenten Felder sich überlagern. Hat das H-Feld an beiden Grenzflächen gleiche Vorzeichen, so liegt ein „Long-Range-Plasmon“ vor. Man spricht von einem 'Short-Range-Plasmon“, wenn an beiden Metall-Grenzflächen das H-Feld unterschiedliche Vorzeichen besitzt [7]. Je größer die Brechungsindex-Differenz ($n_{\text{Dielektrikum I}} - n_{\text{Dielektrikum II}}$) wird, desto weniger stark ist die Kopplung der Oberflächenplasmonen ausgeprägt.

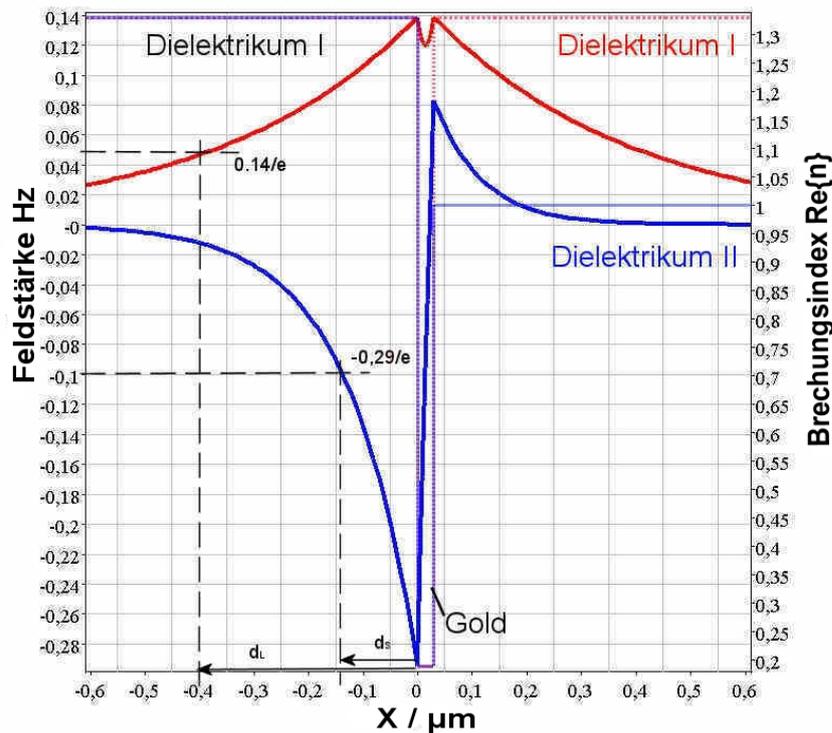


Abbildung 2.7.: Feldverteilung der Moden bei $\lambda = 633\text{nm}$, $d_{Au} = 30\text{nm}$, $\hat{n} = 0.19 + i3.5$, $n_{\text{Dielektrikum I}} = 1.33$ und $n_{\text{Dielektrikum I,II}} = 1.0$. Das Long-Range-Plasmon (rote Linie) hat mit $d_L = 0.4\mu\text{m}$ eine größere Eindringtiefe in das Dielektrikum als das Short-Range-Plasmon (blaue Linie) mit $d_S = 0.14\mu\text{m}$

2.4. Hybridmoden: Kopplung von Wellenleiter-Moden und Oberflächenplasmonen

Die Idee, das EM-Feld einer Wellenleiter-Mode zur Anregung eines Oberflächenplasmons zu verwenden, wird schon in verschiedenen Arbeiten beschrieben. In der Arbeit von Wilkinson et.al. [5] wird ein planarer optischer Wellenleiter mit einer dünnen dielektrischen Schicht und einer Silber-Beschichtung vorgestellt. Eine Wellenleiter-Mode wird über die Stirnseite eingekoppelt und breitet sich im Wellenleiter aus. In Position der Silberschicht regt die Wellenleiter-Mode ein Oberflächen-Plasmon zu einer Hybridmode an, dessen evaneszentes Feld in das Superstrat eindringt. Je nach Brechungsindex des Superstrats wird die gekoppelte Mode unterschiedlich gedämpft. Auch in der Arbeit von Weisser [29] wird ein Wellenleiter-Moden gekoppeltes Oberflächenplasmon beschrieben. Die Wellenleiter-Mode wird mit einem Gitterkoppler angeregt, propagiert entlang des Wellenleiters und regt durch eine Metallbeschichtung ein Oberflächenplasmon an. In beiden Arbeiten wird eine Wellenleiter-Mode angeregt, die an der Position des Metallfilms mit dem evaneszenten Feldanteil ein Oberflächenplasmon zu einer Hybridmode anregt. Die Hybridmode wird über die gesamte Länge der Metallschicht angeregt. In der Arbeit von Stöcker [25] wird die Hybridmode direkt angeregt, ohne vorher die Wellenleiter-Mode als getrennte Mode anzuregen. Die Möglichkeit, ein Reflexionsspektrum als Funktion des Winkels mit einem gittergekoppeltem Hybridmoden-Sensor aufzunehmen, ist in der Arbeit von Flockert [10] beschrieben.

Hybridmoden

Es können nur TM-Wellenleiter-Moden, aufgrund der Eigenschaften des Oberflächenplasmons, die Hybridmoden anregen. Der Aufbau des Schichtsystems bestimmt die Koppeffizienz der Hybridmode. Die Feldverteilung der Hybridmode ist auch vom Brechungsindex der Umgebungsmedien abhängig, obwohl dort ausschließlich der evaneszente Feldanteil vorliegt. Ist der Brechungsindex des Substrats mit dem des Deckmediums identisch, so liegt ein symmetrisches Schichtsystem vor. In Abb.: 2.8 ist ein unsymmetrisches und ein symmetrisches Schichtsystem abgebildet mit der Feldverteilung der Hybridmode und der jeweiligen minimalen Wellenleiterdicke d_{WL} in der sich die Mode ausbilden kann.

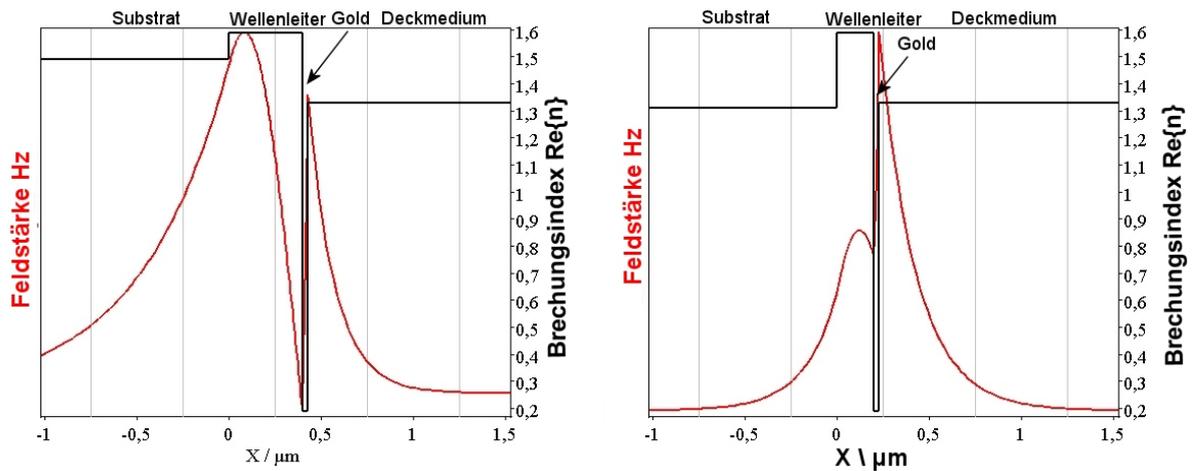


Abbildung 2.8.: Feldverteilung der Hybridmoden in einem unsymmetrischen (Bild links, $n_{Deckmedium} \neq n_{Substrat}$) und symmetrischen (Bild rechts, $n_{Deckmedium} = n_{Substrat}$) System ($\lambda = 633nm$); $n_{Deckmedium} = 1.33$, $\hat{n}_{Au} = 0.19 + i3.5$, $d_{Au} = 30nm$, $n_{WL} = 1.59$; Bild links: $d_{WL} = 350nm$, $n_{Substrat} = 1.49$; Bild rechts: $d_{WL} = 250nm$, $n_{Substrat} = 1.31$

Die mit Deckmedium bezeichnete Schicht ist in einem Biosensor die Probe mit dem gesuchten Analyten. In dieser Schicht wird die Goldoberfläche mit einem Adlayer funktionalisiert. Lagert sich der Analyt an die Oberfläche an, so ändert sich der Brechungsindex an der Oberfläche. Die Hybridmode soll auf Veränderungen am Adlayer maximal reagieren. Deshalb ist an dieser Oberfläche die Feldanteil zu maximieren.

Anregung von Wellenleiter-Moden und Oberflächenplasmon

Die Anregungsmechanismen von Wellenleiter-Moden und Oberflächenplasmonen sind miteinander vergleichbar. In beiden Fällen ist die Wellenzahl $k_{Photon,z}(\theta) = k_{Photon} * \sin \theta$ der anregenden Welle mit der Wellenzahl in z-Richtung der Wellenleiter-Mode k_{WL} , bzw. des Oberflächenplasmons k_{SP} anzupassen. Exemplarisch ist das in Abb.:2.9 für die Wellenleiter-Mode dargestellt.

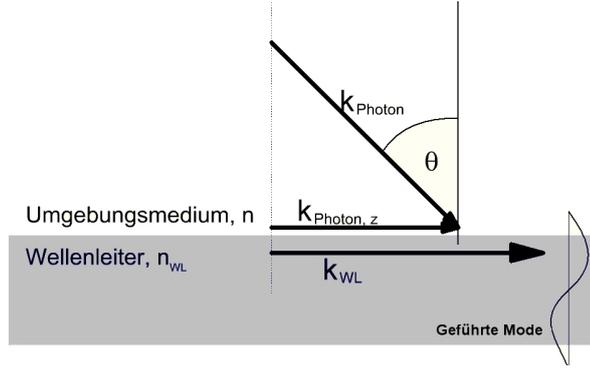


Abbildung 2.9.: Die Mode wird durch Anpassung des k-Vektors des anregenden Lichts $k_{Photon,z} = k_{WL}$ angepasst. $n < n_{WL}$

Die Anregung der Wellenleiter-Moden und Oberflächenplasmonen kann mit einem Koppelprisma oder mit einem Koppelgitter erfolgen. Eine Anpassung der Wellenzahl k_{Photon} über ein Koppellement ist notwendig, weil im uns interessierenden Wellenlängenbereich keine direkte Kopplung des anregenden Lichtes mit der Wellenleiter-Mode / Oberflächenplasmon möglich ist.

Der Wellenzahlvektor der Wellenleiter-Mode berechnet sich zu:

$$k_{WL} = \frac{2\pi}{\lambda} N_{eff} \quad (2.9)$$

Für den Wellenzahlvektor der Oberflächenplasmonen-Mode gilt:

$$k_{SP} = \frac{\omega}{c} * \sqrt{\frac{\epsilon_D * \epsilon_M}{\epsilon_D + \epsilon_M}} \quad (2.10)$$

Mit der Dielektrizitätskonstanten für Metall ϵ_M und für das Dielektrikum ϵ_D . Der einfallende Lichtstrahl hat den Wellenzahlvektor:

$$k_{Photon,z} = \frac{\omega}{c} n \sin \theta \quad (2.11)$$

Durch ein Koppelprisma wird in Gleichung 2.11 $n \rightarrow n_P$ und mit Gleichung 2.9 wird die Bedingung zur Anregung einer Wellenleiter-Mode $k_{WL} = k_{Photon,z}$ mit einem Winkel θ erfüllt: $n_P \sin \theta = N_{eff}$. Ebenso mit Gleichung 2.10 die Bedingung zur Anregung des Oberflächenplasmons: $n_P \sin \theta = \sqrt{\frac{\epsilon_D * \epsilon_M}{\epsilon_D + \epsilon_M}}$.

Die Anpassung des Wellenzahlvektors mit einem Gitter erfolgt, indem der reziproke Gittervektor $G = \frac{2\pi}{g}$ der Grenzschicht mit dem Wellenzahlvektor $k_{Photon,z}$ addiert wird.

$$k_{WL} = k_{Photon,z} \pm m * G = k_{Photon,z} \pm m \frac{2\pi}{g} \quad (m = 0, 1, 2...n) \quad (2.12)$$

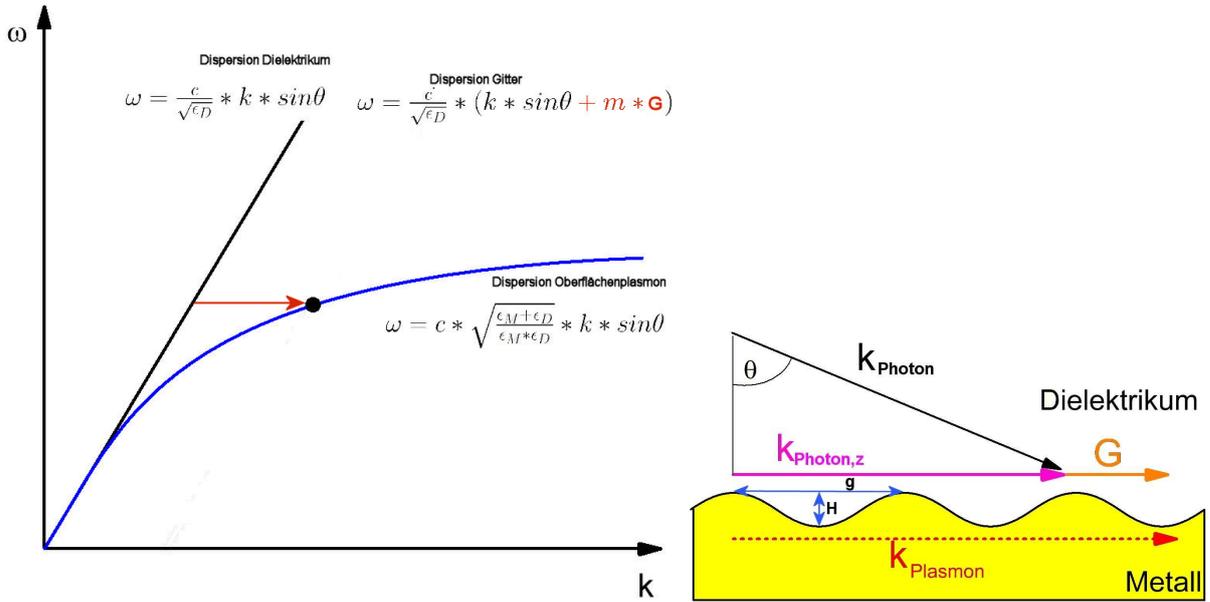


Abbildung 2.10.: Bild links: Schematische Darstellung der Dispersionsrelation für eine EM-Welle im Dielektrikum und eines Oberflächenplasmons. Bild rechts: Darstellung zur Gitteranregung. Die k -Vektoren werden durch den reziproken Gittervektor \mathbf{G} angepasst.

Die Amplitude H des Gitters wird als Gesamthöhe des Gitterprofils definiert (Abb.:2.10).

Für die Modenanregung mit einem Gitter der Gitterkonstanten g und dem effektiven Brechungsindex N_{eff} der sich ausbreitungsfähigen Hybridmode gilt:

$$n \sin \theta = N_{eff} \pm m \frac{\lambda}{g} \quad (m = 0, 1, 2..) \quad (2.13)$$

Empfindlichkeit der Hybridmode

Durch das Anlagern der Analyten aus der Probe an den Adlayer (Bioaffinitätselement) verändert sich für die Hybridmode der effektive Brechungsindex N_{eff} . Nach Lukosz [16] berechnet sich $\Delta N_{eff} = N_{eff}(\text{mitAnalyt}) - N_{eff}(\text{ohneAnalyt})$. Aus Formel: 2.13 kann die Änderung des Moden-Anregungswinkels berechnet werden.

$$\theta(n_{Analyt}) = \arcsin \left(N_{eff}(n_{Analyt}) \pm m \frac{\lambda}{g} \right)$$

Der Anregungswinkel der Hybridmode ändert sich um: $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$. Flockert [10] hat in seiner Arbeit die Definition für die Sensitivität aus [16] für eine Adlayerschicht mit $d_{Adl} = 5nm$ und $n_{Adl} = 1.5$ angewandt. Zur Durchführung der Experimente wurde in dieser Arbeit die Goldoberfläche auf Seite der Probelösung nicht funktionalisiert. Es ist

somit sinnvoller, ohne Adlayerschicht zu rechnen. Stattdessen wird ein Deckmedium mit unterschiedlichen Brechungsindizes n_D und einer Dicke $d = \infty$ verwendet. Die effektive Brechungsindex-Änderung der Hybridmode ΔN_{eff} berechnet sich aus der Differenz beider $N_{eff,D}$ für verschiedene Deckmedien ($\Delta D = D_2 - D_1$).

$$\Delta N_{eff} = N_{eff,D_1} - N_{eff,D_2}$$

Definition der Sensitivität des Sensors:

$$S = \frac{\Delta N_{eff}}{\Delta D} \quad (2.14)$$

2.5. Modellierungsverfahren zur Berechnung von Schichtsystemen

Zur Beschreibung und zur Optimierung einer Sensorkonfiguration sind aussagekräftige Modellierungs- und Simulationstools erforderlich. Im folgendem Abschnitt werden verschiedene Programme mit den Lösungsansätzen dargestellt. Die Programme arbeiten mit jeweils unterschiedlichen Berechnungsgrundlagen. So können alle Programme an ebenen Grenzflächen die Reflexion eines Schichtsystems berechnen, dies aber nicht unbedingt bei strukturierten Grenzflächen.

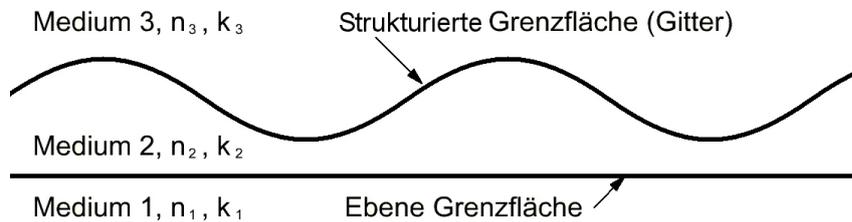


Abbildung 2.11.: Darstellung der Grenzflächen in der Sensorkonfiguration.

2.5.1. Transfer-Matrix-Methode für planare Schichtsysteme

Mit der Transfermatrix Methode und den Fresnel Formeln[12] können ebene, parallelverlaufende, homogene, und isotrope Schichtsysteme, jedoch keine modulierten Schichten (Gitter) berechnet werden. Die Materialien und Schichtdicken werden mit den Parametern Brechungsindex n , Absorptionskoeffizient k und Schichtdicke d definiert. So können beliebige Materialien wie z.B. Gläser, Polymere, Flüssigkeiten und Metalle in einem planaren Schichtsystem angegeben werden.

In einem homogenen Medium existiert eine vorwärts(+) und eine rückwärts(-) laufende Welle.

$$E_+(\vec{r}, t) = \hat{E} e^{j(\omega t - \vec{k}\vec{r})} \quad E_-(\vec{r}, t) = \hat{E} e^{j(\omega t + \vec{k}\vec{r})}$$

In Abb.:2.12 sind die Amplituden der Feldkomponente für \hat{E}_s und \hat{H}_p mit U gekennzeichnet. Die z- und x- Achsen liegen in der Einfallsebene und die y-Achse steht senkrecht auf der Einfallsebene.

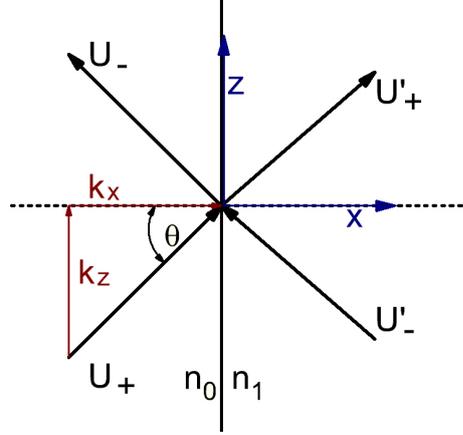


Abbildung 2.12.: Darstellung der Grenzfläche

Die Amplituden auf der rechten und linken Seite sind durch die Ausbreitungsmatrix M verbunden.

$$\begin{pmatrix} U'_+ \\ U'_- \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} U_+ \\ U_- \end{pmatrix} \quad M = \begin{pmatrix} e^{jk_x x} & 0 \\ 0 & e^{-jk_x x} \end{pmatrix}$$

Für ein Schichtsystem mit m Grenzflächen ist die Ausbreitungsmatrix das Produkt aller Schichtmatrizen:

$$\begin{pmatrix} U'_{m+} \\ U'_{m-} \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} U_+ \\ U_- \end{pmatrix} = M_m M_{m-1} \dots M_1 \begin{pmatrix} U_+ \\ U_- \end{pmatrix}$$

Das Modellierungstool ATSOS [11] nutzt die Transfer-Matrix-Methode mit einem Modesolver zur Berechnung des effektiven Brechungsindex für jede geführte Mode in einem Schichtsystem. Außerdem kann die Feldverteilung simuliert werden. Die Darstellung von $N_{eff} = f(d_i, n_i, k_i, \lambda)$ mit Nummer der Schicht ist ebenso möglich. Außerdem können Transmissions- und Reflektions- Diagramme erstellt werden. Mit ATSOS können, bedingt durch die Transfer-Matrix-Methode, keine modulierten Schichten (Gitter) und damit keine Reflexionsspektren für gittergekoppelte Sensorsysteme simuliert werden.

2.5.2. Modellierungsverfahren für strukturierte Schichtsysteme

Für optisch glatte Grenzflächen liefert die in Kap.:2.5.1 beschriebene Transfer-Matrix-Methode einen exakten Rechenalgorithmus zur Simulation einer winkelaufgelösten Reflektivitätskurve. An periodisch modulierten Grenzflächen hingegen sind Näherungsverfahren zur Berechnung anzuwenden. Zur Simulation eines Reflektionsspektrums einer Sensor-konfiguration mit modulierten Grenzflächen ist die Rayleigh-Näherung und die Finite-Elemente-Methode geeignet.

2.5.2.1. Rayleigh-Näherung

Das am Max Planck Institut für Polymerforschung (MPI-P) von Jürgen Worm und Bernhard Menges entwickelte Programm WINGITTER arbeitet mit der Rayleigh-Näherung. Dabei geht man von Stetigkeitsbedingungen der Feldamplituden an den modulierten Grenzflächen aus. Im Rahmen der Transfer-Matrix-Methode können diese Amplituden berechnet werden [27]. Die Eingabe der einzelnen Schichten (i) erfolgt in WINGITTER mit den Parametern: Schichtdicke d_i , Brechungsindex n_i und Absorptionskoeffizient k_i . Die Schichten können nur isotrop berechnet werden. Jede Grenzfläche kann einzeln, als eben oder moduliert ausgewählt werden. Die Modulationsform (Gitterprofil) der Grenzfläche kann beliebig gestaltet werden. Jedoch ist die Rayleigh Näherung nur für sinusförmige Strukturen mit einem Aspektverhältnis $\frac{\text{Gitteramplitude } H}{\text{Gitterkonstante } g} < 0.08$ untersucht [27]. Die Anzahl der berücksichtigten Gitterfourierordnungen mit der gerechnet wird bestimmt die Güte der Näherung. Bei einem Gitterprofil mit planaren Flächenanteilen (z.B. Sägezahngritter) müssen mehr Fourierkomponenten berücksichtigt werden als bei einem sinusförmigen Gitterprofil. Die notwendige Berechnungszeit eines Reflexionsspektrums ist im wesentlichen eine Funktion der Anzahl der verwendeten Fourierordnungen [27]. Mit Wingitter kann das Reflexionsspektrum eines Schichtsystems mit modulierten Grenzflächen als Funktion des Einstrahlwinkels simuliert werden. Auch ist es möglich, Werte einer Reflexions-Messung einzulesen und so Messdaten und Simulation in einem Diagramm darzustellen. Dies vereinfacht die Auswertung der Messung. Nachteil des Programms ist die schon erwähnte Einschränkung des Gitterprofils.

2.5.2.2. Finite-Elemente-Methode

Für FEM (Finite Elemente Methode) Simulationen steht die Toolsammlung „DIPOG Version 2.1“ zur Verfügung. Es wurde am Weierstrass-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik in Berlin entwickelt und ist speziell für optische Gitter zugeschnitten [20]. DIPOG ist die Abkürzung für „Direct Problems for Optical Gratings“. Die Finite Elemente Methode ist ein numerisches Verfahren. Das zu simulierende Gebiet wird in Flächen (für 2-dimensionale Gebiete) zerlegt, das FE-Netz. Je feiner das Netz, desto mehr Knotenpunkte entstehen. Zwischen jedem Knotenpunkt wird die Funktion, die das Gebiet beschreibt, linearisiert. Fasst man alle Gleichungen zusammen, erhält man ein Gleichungssystem. Mit entsprechende Rand- und Anfangswerten kann dieses gelöst werden. Mit einem genügend feinem Netz kann jedes Schichtsystem mit beliebigem Modulationsprofil simuliert werden. DIPOG dient aufgrund der FE-Methode als Vergleich für die Simulationen mit der Rayleigh-Näherung. Nachteilig ist die Darstellung des simulierten Reflexionsspektrums. Das Ergebnis wird in eine Matlab-Datei geschrieben. Zur Ergebnisdarstellung wird ein zweites Programm benötigt. Die Eingabe der Grenzflächen des Schichtsystems erfolgt über ein Textfile in der Programmiersprache „C“. Das Gitterprofil wird in Form einer Funktion $y = f(x), x = 0 \dots 1$ eingegeben.

3. Das Sensordesign

In diesem Kapitel werden verschiedene Schichtsysteme vorgestellt und verglichen. Wichtig zur Optimierung ist neben der Sensitivität auch eine Hybridmodenanregung mit großem Feldanteil an der Sensoroberfläche. Der Sensor soll zum Detektieren von wässrigen Medien eingesetzt werden. Folglich wird ein Deckmedium mit $n_{Deckmedium} \approx 1,33$ zur Optimierung des Schichtaufbaus benutzt.

3.1. Optimierung des Schichtsystems

Das Sensorsystem ist aus 5 verschiedenen Schichten aufgebaut Abb.:3.1. Schicht 1 ist das Substrat und ist mit der Dicke von 2mm der Grundstock für die weitere Bearbeitung. Die mit Zwischenschicht bezeichnete Schicht 2 ist zur Herstellung eines symmetrischen Systems (vgl. Kap.: 2.4) notwendig.

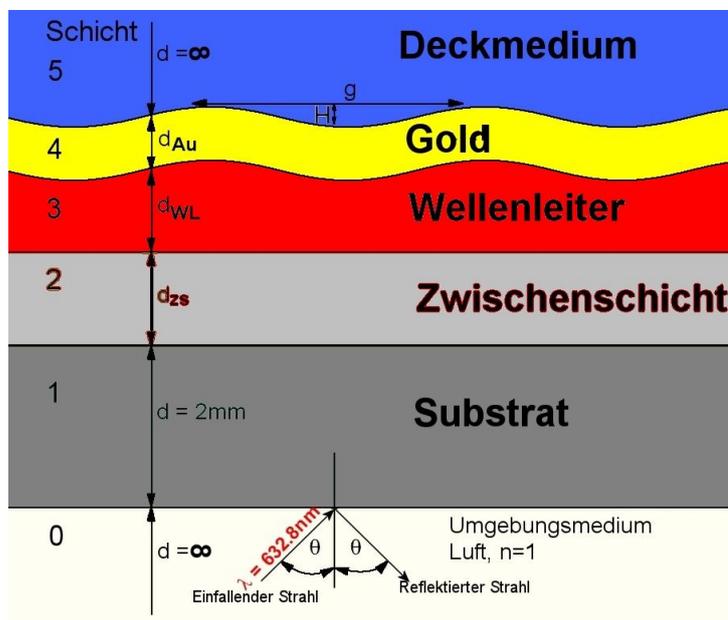


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau des Sensors zur substratseitigen Anregung mit einem 5-Schicht-System. Das Umgebungsmedium und das Deckmedium werden als Halbraum betrachtet

Der Wellenleiter (Schicht 3) und die Goldschicht (Schicht 4) bilden das System, in dem sich die Hybridmode ausbreitet. Das Koppelgitter ist zur Anregung der Hybridmode notwendig. An der Grenzfläche der Goldschicht zum Deckmedium hin bildet sich das sensitive evaneszente Feld der Hybridmode. Der einfallende Strahl auf der Seite des Substrates (Abb.:3.1) regt je nach Einfallswinkel eine Hybridmode an und wird entsprechend stark reflektiert. In einem winkelaufgelöstem Reflexionsspektrum ist die Anregung der Hybridmode durch ein lokales Minimum sichtbar. Der effektive Brechungsindex N_{eff} der Hybridmode wird mit Gleichung 2.13 aus dem Anregungswinkel θ berechnet. Ändert sich der Brechungsindex des Deckmediums n_D , so ändert sich auch der effektive Brechungsindex der Hybridmode. Im Reflexionsspektrum ist dies mit einem verändertem Anregungswinkel detektierbar.

3.1.1. Optimierung der Sensitivität

Ein Teil der Optimierung des Sensors ist die Empfindlichkeit. Flockert [10] hat in seiner Arbeit die Änderung des effektiven Brechungsindex ΔN_{eff} als Differenz von N_{eff} zweier verschiedener Adlayer als Empfindlichkeit beschrieben.

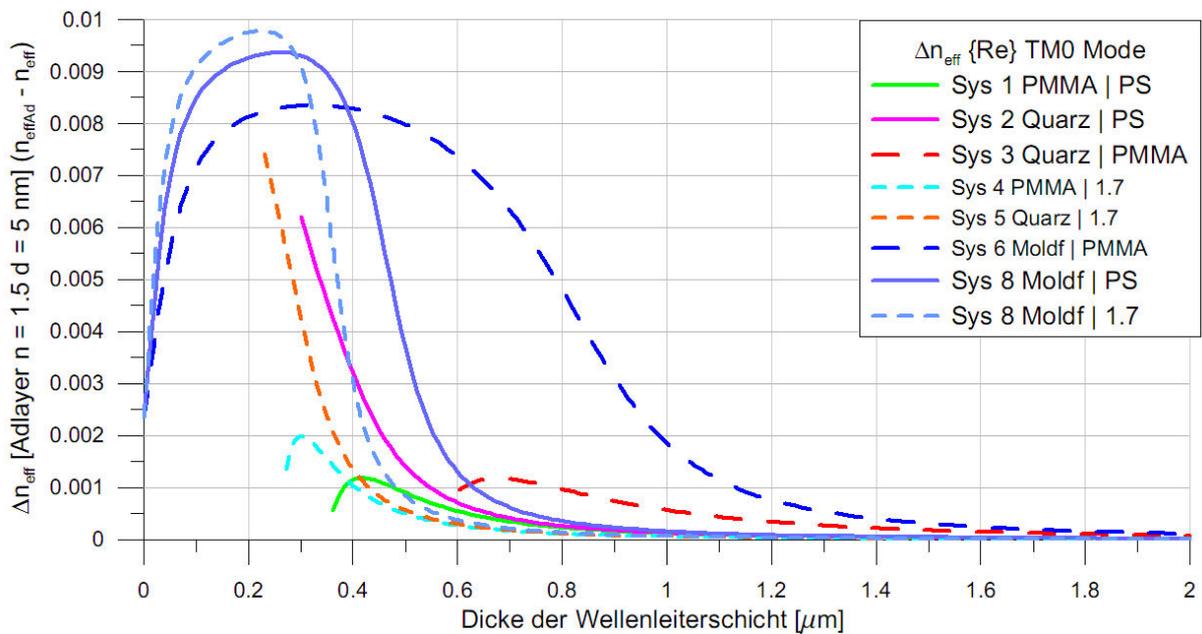


Abbildung 3.2.: Empfindlichkeit verschiedener Schichtsysteme bei variabler Wellenleiterdicke. Quelle: [10]. Beschriftung: Zwischenschicht|Wellenleiter. Die Brechungsindizes der Materialien betragen: $n_{PS} = 1,6$; $n_{PMMA} = 1,49$; $n_{Quarz} = 1,46$; $n_{Moldf} = 1,31$

In Abb.: 3.2 wurde zur Simulation das Substrat als Schicht weggelassen, da es bei genügend dicker Zwischenschicht keinen Einfluss auf das Ergebnis hat. Mit folgenden Daten des Schichtsystems hat Flockert mit dem Aufbau aus Abb.:3.1 gerechnet: $d_{Au} = 50nm$,

$\hat{n}_{Au} = 0.1783 + i3.45$, $d_{ZS} = \infty$ und $d_{WL} : \text{variabel}$. Die Betrachtung der Empfindlichkeit ($\Delta N_{eff} = N_{eff,Adl} - N_{eff}$) ist von der Art der Modenkopplung (Prismenkopplung / Gitterkopplung) unabhängig. Deshalb gilt für diese Rechnung: Gitterhöhe $H = 0$. Des weiteren haben die in Abb.:3.2 dargestellten Systeme folgende Brechungsindizes:

Tabelle 3.1.: Materialien der Sensorsysteme aus Abb.: 3.2

System	Zwischenschicht	n_{ZW}	Wellenleiter	n_{WL}
1	PMMA	1.49	PS	1.6
2	Quarz	1.457	PS	1.6
3	Quarz	1.457	PMMA	1.49
4	PMMA	1.49	1.7	1.7
5	Quarz	1.457	1.7	1.7
6	Moldflon	1.31	PMMA	1.49
7	Moldflon	1.31	PS	1.6
8	Moldflon	1.31	1.7	1.7

Es ist ersichtlich, dass das Maximum der Empfindlichkeit mit einer Schichtkombination aus $n_{ZS} = 1.31$ und $n_{WL} = 1.7$ bei einer Wellenleiterdicke von ca. $d_{Wellenleiter} = 250nm$ erreicht wird. Realisiert wird der Sensor mit Polystyrol ($n_{PS} = 1.59$) als Wellenleiter. In Abb.: 3.2 ist auch gezeigt, dass die Zwischenschicht einen Brechungsindex von ca. $n=1.31$ haben sollte. Zwar ist Moldflon als Material aufgeführt, doch hat auch Teflon®AF von DuPont™[21] diesen Brechungsindex. Teflon®AF ist aufgrund der Verarbeitbarkeit (und Kosten) nicht als Substrat geeignet. Deshalb wird der Sensor mit PMMA ($n=1.49$) als Substrat und Teflon®AF als Zwischenschicht hergestellt.

Die späteren Messungen (siehe Kap.:5) werden mit Wasser $n_{Wasser} = 1.334$ und einer 20%NaCl-Wasser-Lösung $n_{20\%NaCl} = 1.368$ als Deckmedium durchgeführt. Damit die Messungen auch mit den Simulationen vergleichbar sind, wurde auch in diesem Brechzahlbereich simuliert. Ohne den Adlayer (Zusatzschicht) ist auch eine andere Definition der Sensitivität notwendig (Kap.:2.4). In Abb.:3.3 ist ein direkter Vergleich der beiden Größen für unterschiedliche Wellenleiterdicken gezeigt. Die mit der Rayleigh-Näherung simulierten Schichtsysteme sind wie folgt aufgebaut:

Tabelle 3.2.: Parameter zur Simulation der Empfindlichkeit

Schicht	d / nm	n	k
Zwischenschicht	∞	1.31	0
Wellenleiter	Variabel	1.59	0
Gold	50	0.19	3.5
Adlayer	5	1.5	0
Deckmedium	∞	1.334	0
Gitter:	$g = 505nm \quad H = 40nm$		

Tabelle 3.3.: Parameter zur Simulation der Sensitivität

Schicht	d / nm	n	k
Zwischenschicht	∞	1.31	0
Wellenleiter	Variabel	1.59	0
Gold [19]	50	0.19	3.5
Deckmedium	∞	1.334 - 1,368	0
Gitter:	$g = 505nm$	$H = 40nm$	

Beide Definitionen zeigen eine maximale Auslenkung für einen Wellenleiter mit $d_{WL} = 200nm$. Jedoch erreicht die Empfindlichkeit nicht den maximalen Wert von $\Delta n_{eff} = 0.0093$ aus Abb.:3.2. Dies ist auf eine geringere Goldschichtdicke und anderen Brechungsindex \hat{n}_{Au} zurückzuführen.

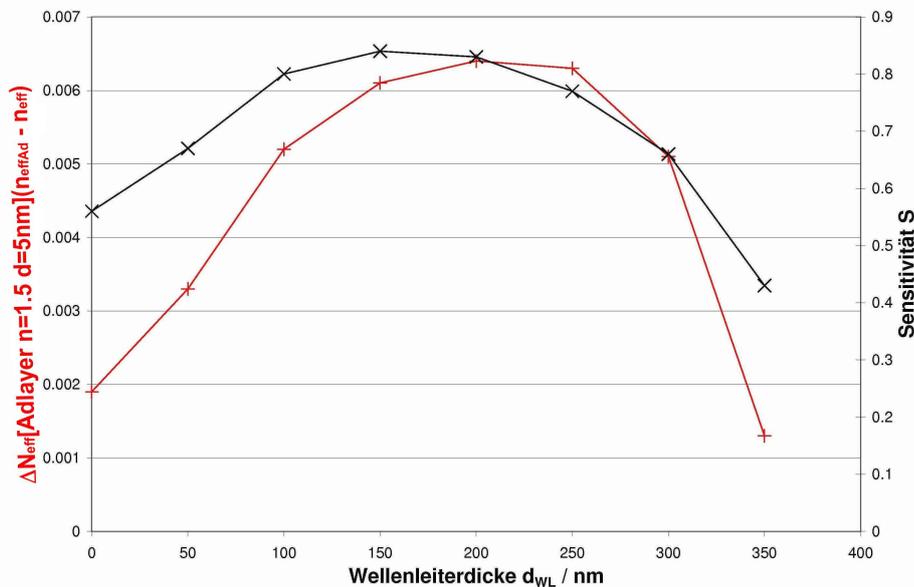


Abbildung 3.3.: Vergleich der Empfindlichkeit und Sensitivität als Funktion der Wellenleiterdicke für die Sensorkonfigurationen aus Abb.:3.1

3.1.2. Optimierung der Dielektrischen Schicht

In der Abb.: 3.4 mit der Feldverteilung des Hz-Feldes ist zu sehen, dass in der Zwischenschicht (Dielektrische Schicht), ab $d_{ZS} \approx 500nm$ das evaneszente Feld der Hybridmode auf 1/10 des Anfangswerts abgefallen ist. Die Zwischenschicht sollte diese Mindestdicke haben, damit das Substrat keinen Einfluss auf die optischen Sensoreigenschaften hat.

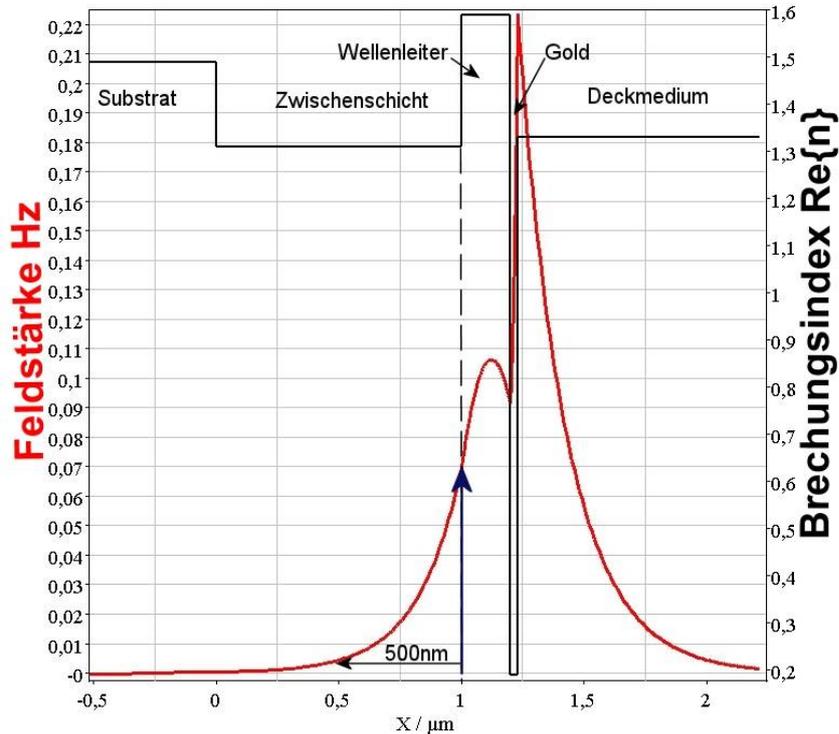


Abbildung 3.4.: Das evaneszente Feld ist bei ca. 500 nm in der Zwischenschicht auf $1/10$ abgeklungen ($\lambda = 633 \text{ nm}$). Substrat: $n = 1.49$; Zwischenschicht: $d_{ZS} = 1 \mu\text{m}$, $n_{ZS} = 1.31$; Wellenleiter: $d_{WL} = 0.2 \mu\text{m}$, $n_{WL} = 1.59$; Gold: $d_{Au} = 0.03 \mu\text{m}$, $\hat{n} = 0.19 + i3.5$; Deckmedium: $n_D = 1.33$

3.1.3. Optimierung der Golddicke

Die Goldschicht ermöglicht erst die Hybridmodenanregung, doch eine dicker werdende Schicht dämpft zu sehr. Wird die Goldschicht dagegen zu dünn, lassen sich keine Hybridmoden anregen. Eine Simulationsserie mit Wingitter und variablen Golddicken zeigt die optimale Anregung. Das simulierte Schichtsystem ist nach Abb.:3.1 aufgebaut. Im Reflexionsspektrum wird die reflektierte Intensität als Funktion des Einfallswinkels θ dargestellt. Das Kriterium zur Optimierung ist die Differenz des lokalen Maximums und des lokalen Minimums. In Abb.:3.5 ist dies bei einer Golddicke von $d_{Au} = 25 \text{ nm}$ bis $d_{Au} = 30 \text{ nm}$ mit $\Delta R = 21\%$ der Fall.

Tabelle 3.4.: Schichtparameter für die Optimierung der Golddicke d_{Au} bei $\lambda = 633nm$

Nr.	Schicht	Dicke	n	k
0	Umgebungsmedium	∞	1.0	0.0
1	Substrat	2 mm	1.49	0.0
2	Zwischenschicht	$0.8\mu m$	1.31	0.0
3	Wellenleiter	$0.2\mu m$	1.59	0.0
4	Gold	Variabel	0.19	3.5
5	Deckmedium	∞	1.33	0.0
Gitterparameter:				
$g = 505 \text{ nm}$				
$H = 30 \text{ nm}$				

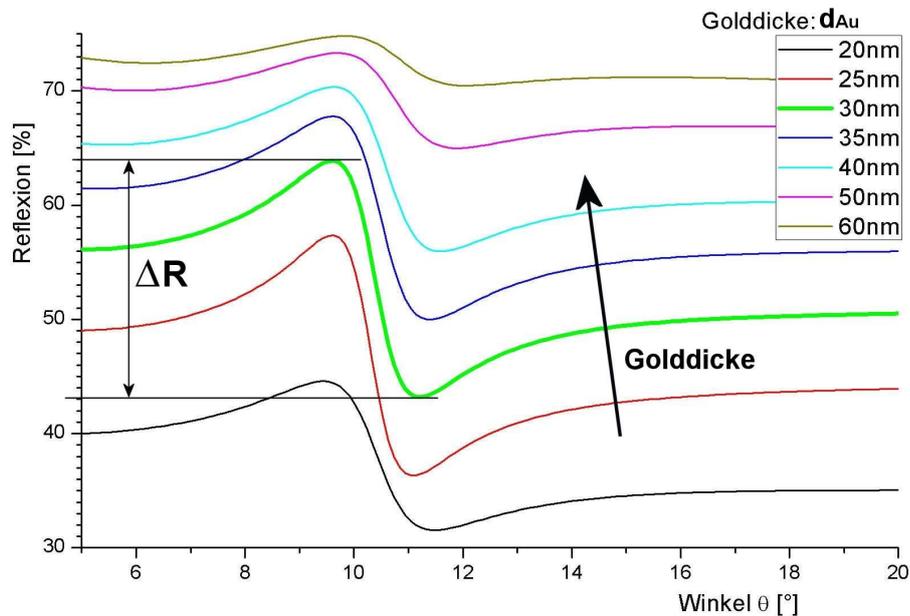


Abbildung 3.5.: Simulation des Reflexionsspektrums für verschiedene Golddicken. Das Optimum ist bei $d_{Au} \approx 30nm$ erreicht. Das Minimum im Reflexionsspektrum zeigt eine Hybridmodenanregung an.

3.2. Optimierung des Gitterkopplers

Nicht nur das Schichtsystem mit den verschiedenen Brechungsindizes der Schichtdicke des Goldes und der Zwischenschicht haben Einfluss auf die Plasmonenanregung. Auch ist das Koppelgitter von besonderem Interesse. In diesem Kapitel wird die Rayleigh-Näherung auf ihre Gültigkeit untersucht und das Gitterprofil für den Sensor optimiert.

3.2.1. Gültigkeit der Rayleigh- Näherung

Das Modellierungstool WINGITTER arbeitet mit dem Rayleigh-Näherungsverfahren für strukturierte Grenzflächen (Gitter). Eine mit Jürgen Worm entwickelte Modifikation des Programms ermöglicht es, bei substratseitiger Einkopplung, den äußeren Winkel θ_a eines winkelaufgelösten Reflexionsspektrums anzuzeigen. Dies ist notwendig, wenn das Substrat Aufgrund der makroskopischen Dicke im Vergleich des Schichtsystems im Programm als ein Umgebungsmedium berechnet wird.

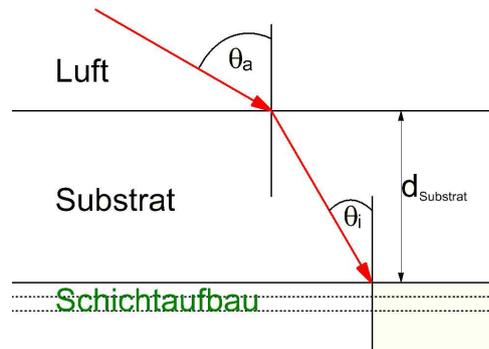


Abbildung 3.6.: WINGITTER Simulation mit Umrechnung des inneren Winkels θ_i zu dem äußerem Winkel θ_a .

Anhand eines Beispiels wird die Funktionsfähigkeit des Programms getestet. Das einfachste betrachtete Schichtsystem besteht aus dem Substrat, ein dort eingepresstes Gitter und einer Goldschicht. Zur Herstellung siehe Kapitel 4.2.

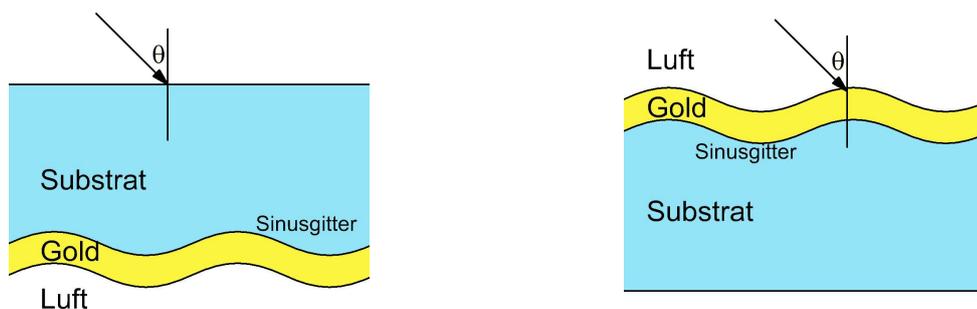


Abbildung 3.7.: Aufbau eines 3-Schichtsystems; Links: Substratseitige Einstrahlung; Rechts: Einstrahlung auf der Goldseite

Das 3-Schichtsystem kann nun mit substratseitiger und goldseitiger Einstrahlung mit der Rayleigh-Näherung simuliert werden. In Abb.: 3.9 und Abb.:3.8 sind die winkelaufgelösten Reflexionsspektren dargestellt. Zur Messung wurde ein SPR-OWS-Aufbau (Kap.:4.1.1) verwendet. Dazu wird die Probe auf einem Goniometer befestigt. Ein Laserstrahl ($\lambda = 632.8nm$) kann so unter verschiedenen Einfallswinkel θ auf die Probe

auftreffen. Ein Detektor erfasst die reflektierte Intensität im doppeltem Winkel (2θ). Das 3-Schichtsystem besteht aus dem Substrat ($n = 1.49$), der Goldschicht ($d = 47\text{nm}$, $\hat{n} = 0.19 + i3.5$), dem Umgebungsmedium Luft ($n = 1$) und dem Gitter (Sinus, $g=505\text{nm}$, $H=50\text{nm}$).

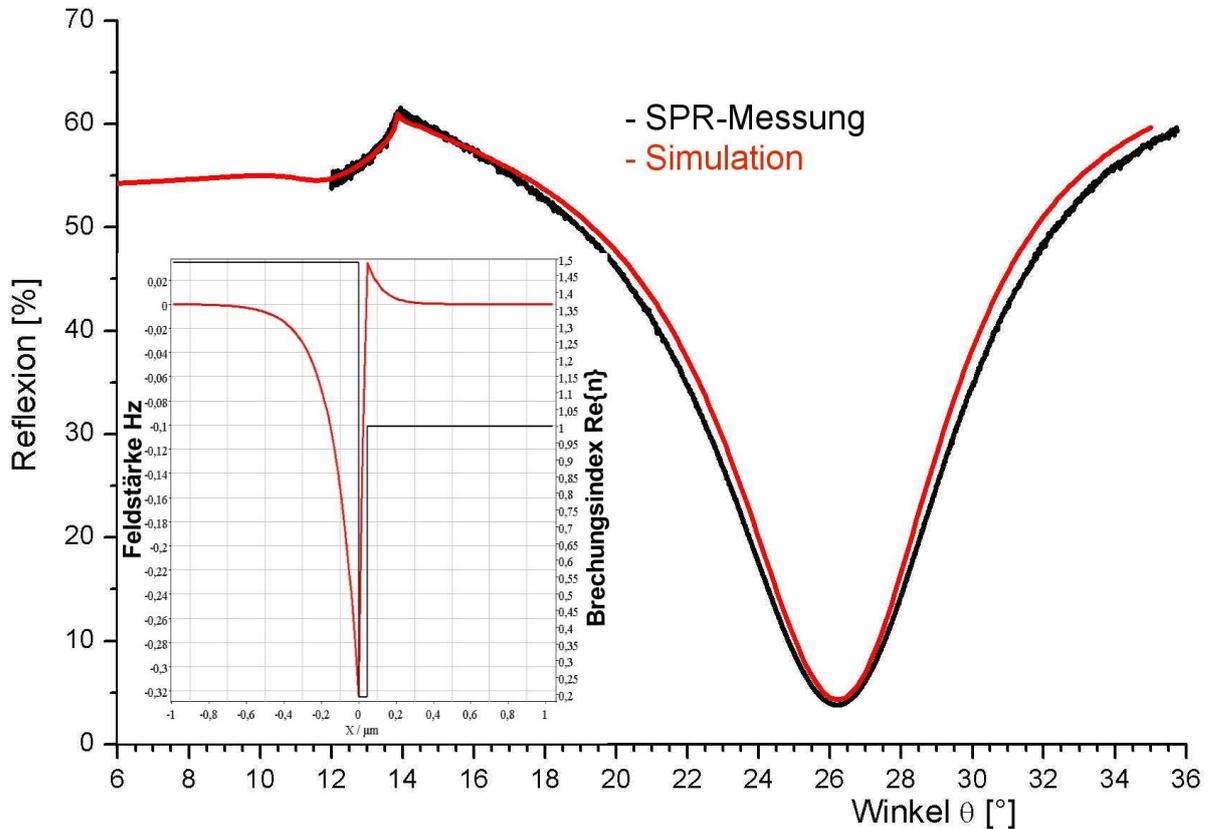


Abbildung 3.8.: Das Reflexionsspektrum des 3-Schichtsystems bei substratseitiger Einstrahlung. Das Oberflächenplasmon wird an der Grenzfläche Gold/Substrat bei $\theta = 26^\circ$ angeregt.

Die Anregung des Oberflächenplasmons bei substratseitiger Einstrahlung erfolgt bei $\theta = 26^\circ$ und entspricht mit Gleichung 2.13 einem $N_{eff} = 1.69$.

Hingegen ist bei der goldseitigen Einstrahlung im Reflexionsspektrum die Oberflächenplasmonenanregung bei $\theta = 11.5^\circ$. Dies entspricht einem $N_{eff} = 1.05$ in der -1. Beugungsordnung. Das Oberflächenplasmon auf der Seite des Substrats kann im Reflexionsspektrum nicht detektiert werden.

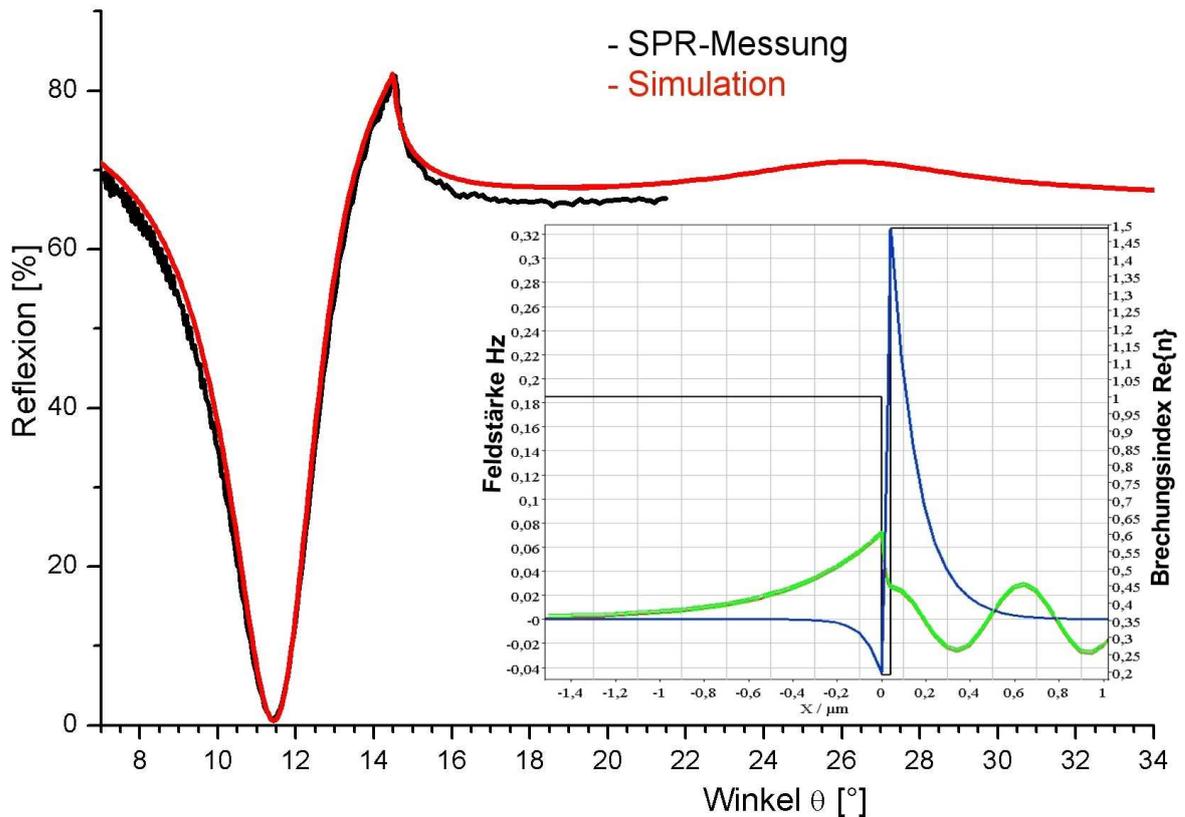


Abbildung 3.9.: Das Reflexionsspektrum des 3-Schichtsystems bei goldseitiger Einstrahlung. Der Anregungswinkel von $\theta = 11,5^\circ$ entspricht der grünen Feldverteilungskurve.

Mit diesem einfachen System, bestehend aus drei Schichten, Luft/Gold/Substrat, ist es mit der Rayleigh-Näherung möglich, die Messung mit der Simulation zu beschreiben. Die Simulationen und Messungen zeigen, dass es nicht möglich ist, das Plasmon an der Grenzfläche Gold/Luft von der Substratseite anzuregen. Durch Anregung der Hybridmode wird die substratseitige Anregung möglich.

Vergleich von Rayleigh und FEM Simulationen Die Programme WINGITTER und DIPOG rechnen mit unterschiedlichen Lösungsansätzen zur Berechnung eines winkel aufgelösten Reflexionsspektrums eines dicken modulierten Schichtsystems. Mit einem direkten Vergleich beider Modellierungsverfahren an einem 5-Schichtsystem (Abb.:3.1) kann die Rayleigh-Näherung (WINGITTER) auf Plausibilität überprüft werden. Die FEM-Simulation (DIPOG) ist nicht zur direkten Auswertung von Messdaten geeignet. Zur Ergebnisdarstellung wird ein zweites Programm benötigt. Außerdem wird bei substratseitiger Anregung der innere Winkel θ_i berechnet.

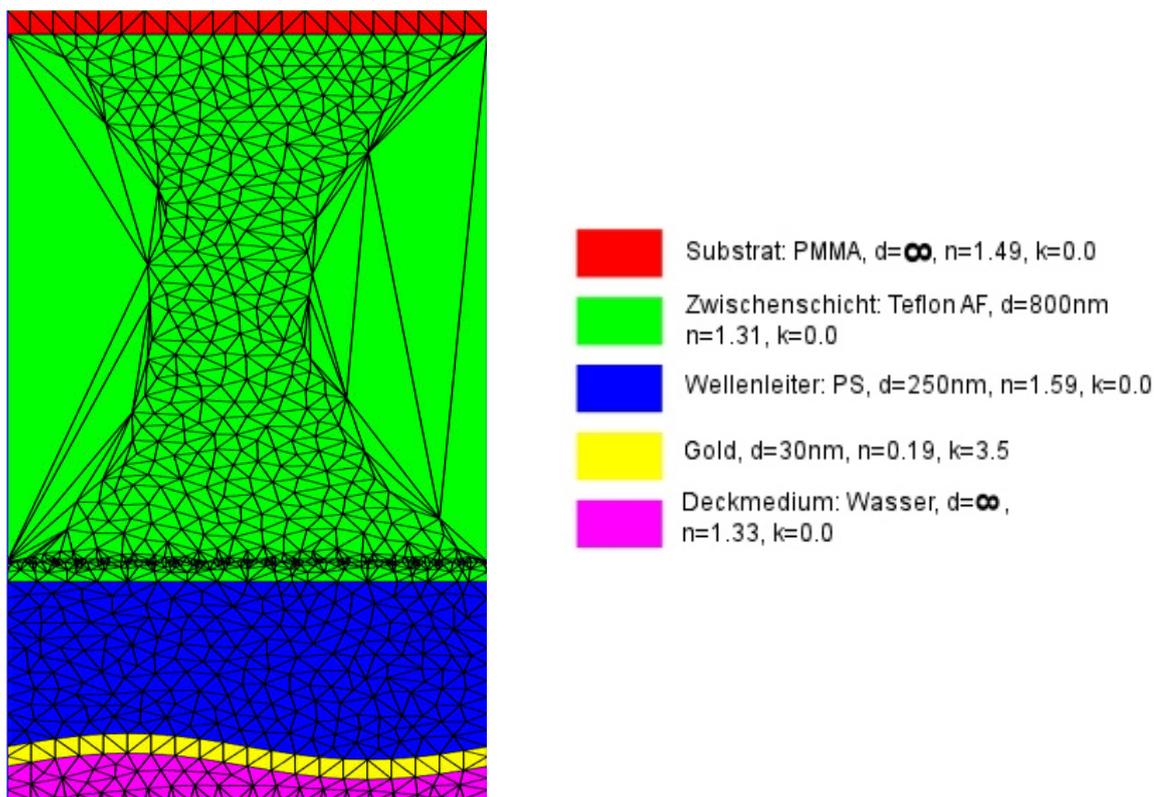


Abbildung 3.10.: Aufbau zur Simulation eines Sinusgitters. Die Abbildung zeigt zur Veranschaulichung das FE- Netz mit grober Maschenweite. Es wurde mit einer Gitterkonstante von $g = 505\text{nm}$, einer Gitteramplitude von $H = 40\text{nm}$ und einer Wellenlänge von $\lambda = 633\text{nm}$ simuliert. Das Licht wird von der Substrat-Seite eingekoppelt.

Das simulierte Reflexionsspektrum für Sinusgitter zeigt nur geringe Abweichungen für ein Sensorsystem, bestehend aus fünf verschiedene Materialien und zwei modulierten Grenzflächen. Das simulierte Schichtsystem entspricht auch dem späterem Sensoraufbau. Auch ist das simulierte Gitterprofil dem realem Gitter ähnlich (Kap.:4.2.3). Somit ist gezeigt, das es mit der Rayleigh-Näherung möglich ist, die Messungen auszuwerten.

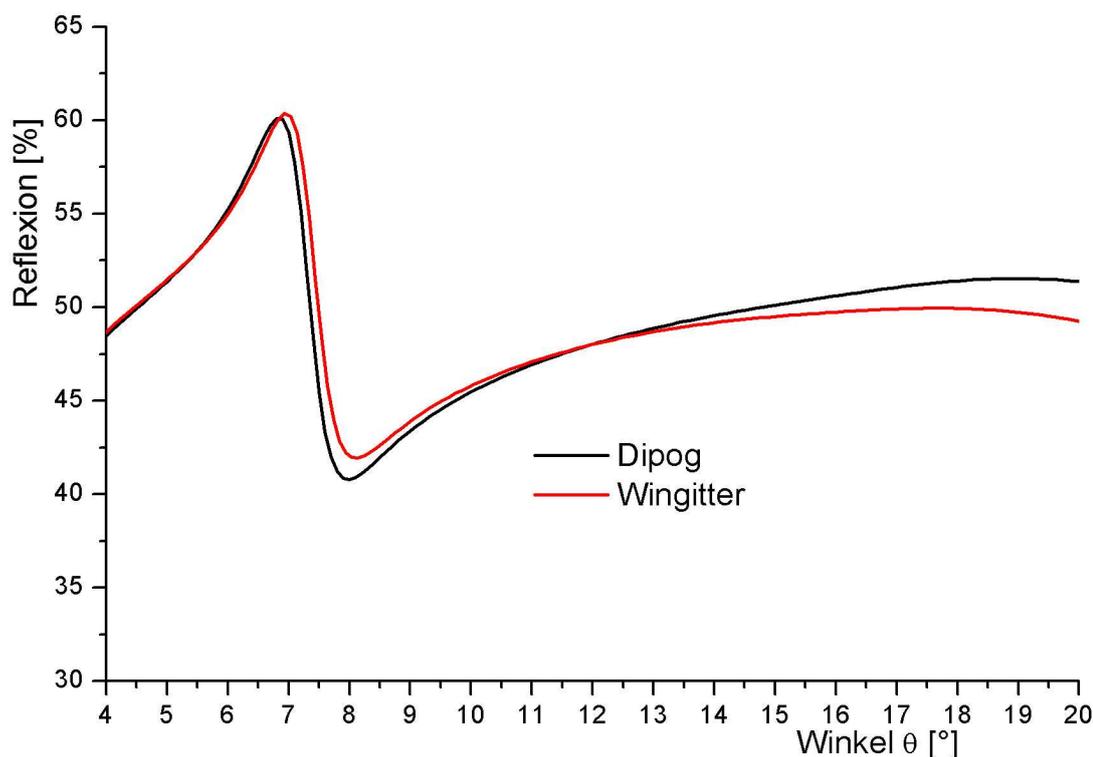


Abbildung 3.11.: Das Simulationsergebnis zeigt nur marginale Unterschiede im Reflexionsspektrum für das 5-Schichtsystem mit Sinus-Profil. Bei 8.2° wird die Hybridmode angeregt. Dadurch verringert sich die reflektierte Intensität.

3.2.2. Optimierung der Gitteramplitude und Gitterkonstanten

In der Arbeit wurden ausschließlich Gitter mit einem Sinusprofil simuliert. Auch steht für die Probenherstellung ein Gittermaster mit annäherndem Sinusprofil zur Verfügung (Siehe dazu Kap. 4.2.3). Der Begriff Amplitude wird als Gittergesamthöhe H definiert. In Abb.: 3.12 sind für verschiedene Gitterhöhen die Reflexionsspektren dargestellt. Der Simulationsaufbau entspricht der Abb.: 3.1 mit den Parametern aus Tab.:3.5

Tabelle 3.5.: Schichtparameter für die Optimierung der Gitterhöhe H bei $\lambda = 633nm$

Nr.	Schicht	Dicke	n	k
0	Umgebungsmedium	∞	1.0	0.0
1	Substrat	2 mm	1.49	0.0
2	Zwischenschicht	$0.8\mu m$	1.31	0.0
3	Wellenleiter	$0.2\mu m$	1.59	0.0
4	Gold	$0.03\mu m$	0.19	3.5
5	Deckmedium	∞	1.33	0.0
Gitterparameter:		$g = 505 \text{ nm}$	$H = \text{variabel}$	

Die Simulationen zeigen eine maximale Anregung der Hybridmode für Gitter mit einer Höhe $H = 40nm$.

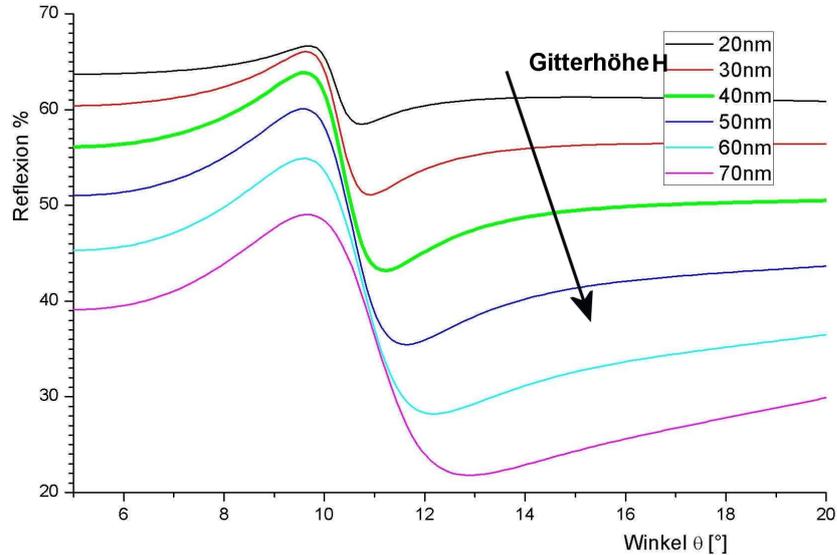


Abbildung 3.12.: Simulation des Reflexionsspektrums für verschiedene Gitterhöhen

Die Hybridmode hat einen effektiven Brechungsindex von $N_{eff} \approx 1.45$. Der Anregungswinkel sollte zu Testzwecken zwischen $\theta_{min} = 5^\circ$ und $\theta_{max} = 20^\circ$ liegen. Der Bereich der Gitterkonstante berechnet sich aus Gl.:2.13 zu:

$$g = m \frac{\lambda}{N_{eff} - n \sin \theta}$$

Für den Winkelbereich, in der die Hybridmode angeregt werden soll, errechnet sich die maximale und minimale Gitterkonstante: $g_{min} = 465nm$ und $g_{max} = 570nm$.

Der zur Verfügung stehende Gittermaster (siehe: Kap.: 4.2.3) hat eine Gitterkonstante von $g=505nm$ und ist somit geeignet zur Sensorherstellung. Allerdings zeigt die Simulation in Abb.:3.13 eine zweite ausbreitungsfähige Mode für einen Gitterkoppler mit $g=550nm$. Diese ist zwar nicht sensitiv auf das Deckmedium, doch hat man so mehr Referenzpunkte zur Auswertung. Soll die 2. Mode im Reflexionsspektrum messbar sein, so muss die Gitterkonstante mindestens den Wert: $g_{min} > 540nm$ besitzen.

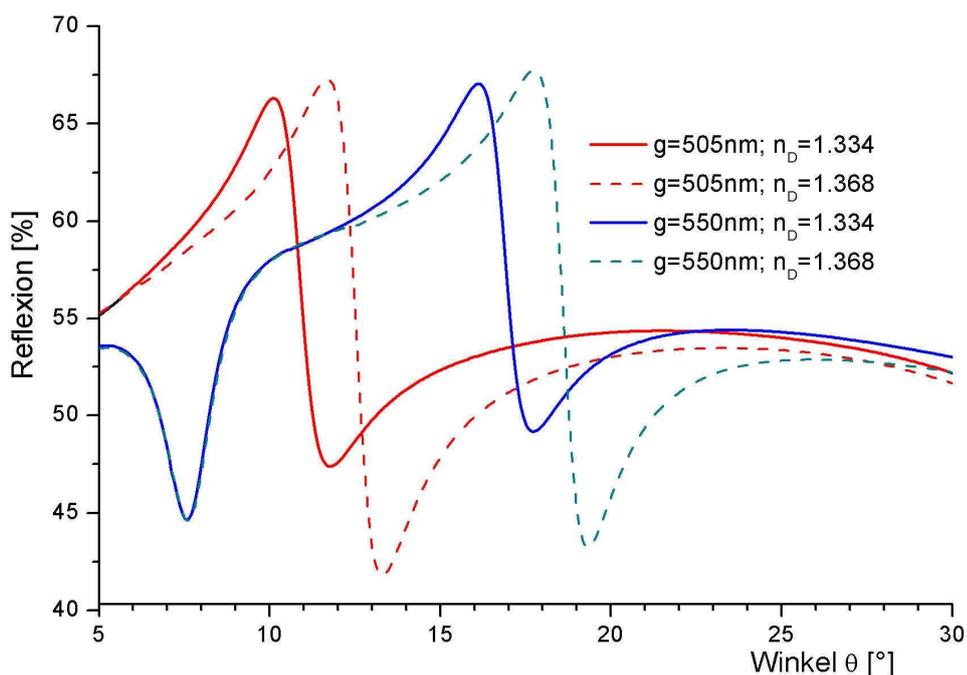


Abbildung 3.13.: Vergleich des Sensors mit zwei verschiedenen Gitterkonstanten g und unterschiedlichen Deckmedien. Mit einer Gitterkonstanten $g = 540nm$ wird eine zweite Hybridmode bei $\theta = 7.5^\circ$ angeregt.

Tabelle 3.6.: Schichtparameter für die Optimierung der Gitterkonstanten g

Nr.	Schicht	Dicke	n	k
0	Umgebungsmedium	∞	1.0	0.0
1	Substrat	2 mm	1.49	0.0
2	Zwischenschicht	$0.8\mu m$	1.31	0.0
3	Wellenleiter	$0.25\mu m$	1.59	0.0
4	Gold	$0.03\mu m$	0.19	3.5
5	Deckmedium	∞	1.334	0.0
	Deckmedium 2		1.368	0.9
	Gitterparameter:			
	$g = \text{variabel}$			
	$H = 40nm$			

3.2.3. Die optimierte Sensorkonfiguration

Die ausgewählte Sensorkonfiguration mit den möglichen Optimierungsschritten ist in Tabelle 3.7 gezeigt.

Tabelle 3.7.: Die Schicht- und Gitterparameter mit den möglichen Optimierungsschritten (Quelle n_{PS} und n_{PMMA} : [6])

Schicht	Material	Dicke	n	k
Substrat	PMMA	∞ (2mm)	1.49	0.0
Zwischenschicht	Teflon AF	<500nm	1.31	0.0
Wellenleiter	Polystyrol	\approx 200nm	1.59	0.0
Metallschicht	Gold	25 - 30 nm	0.19	3.5
Deckmedium	Wasser-Salzlösung	∞	1.33-1.37	0.0
Gitterparameter				
Sinusform; H = 40nm; g = 505nm				

Die Feldverteilung im Schichtsystem zeigt, dass sich der evaneszente Feldanteil für zwei verschiedene Deckmedien nur gering ändert (Abb.:3.14). Hingegen ändert sich das Feld der im Wellenleiter geführte Mode mit großer Abhängigkeit vom Deckmedium. Dies erklärt die Änderung von N_{eff} der Hybridmode und damit die Winkeländerung der Hybridmodenanregung mit Gl.2.13 im Reflexionsspektrum. Gleichzeitig ist mit der gleichbleibenden Eindringtiefe der Hybridmode in das Deckmedium eine vergleichbare Messung durchführbar. Die Sensitivität (Gl.:2.14) berechnet sich aus der Simulation mit der Transfer-Matrix-Methode mit $\Delta N_{eff} = 0.97 * \Delta n_D$.

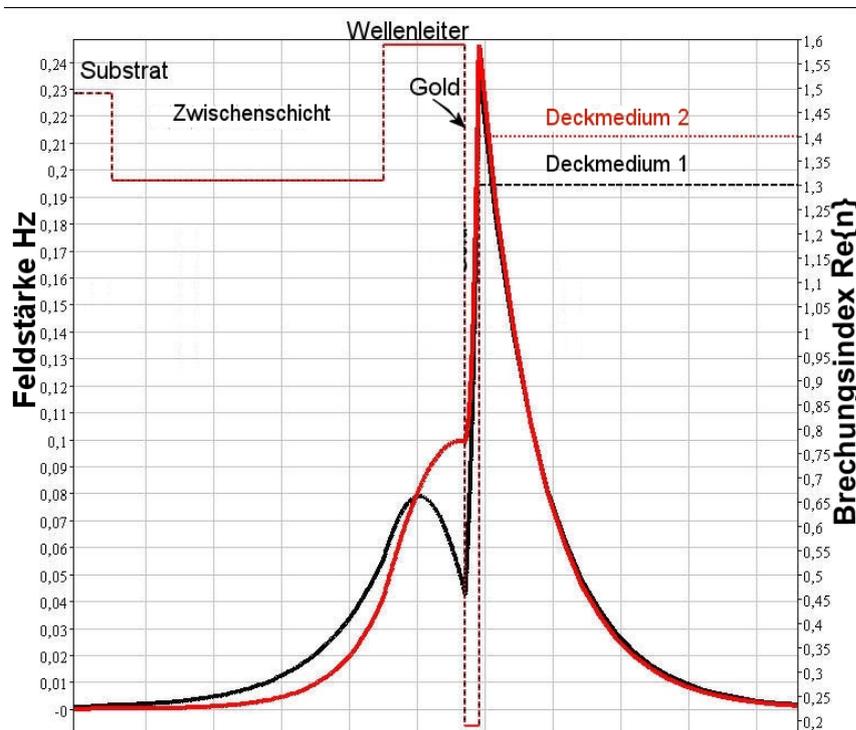


Abbildung 3.14.: Feldverteilung im optimierten Sensor für zwei verschiedene Deckmedien mit $\Delta n_D = 0.034$. Daraus berechnet sich $\Delta N_{eff} = 0.033 \Rightarrow \Delta N_{eff} \approx \Delta n_D$.

3.3. Vergleich der Sensitivität

Neben der Gitteranregung gibt es, wie in der Einleitung erwähnt, noch die Prismenanregung (z.B. Kretschmann Konfiguration). Zur Simulation mit der Transfer-Matrix-Methode ist das System wie folgt aufgebaut: $n_{Prisma} = 1.80$, $d_{Gold} = 50nm$, $\hat{n}_{Gold} = 0.19 + i3.5$ und zwei verschiedenen Deckmedien mit $\Delta n_D = 0.034$. Das Ergebnis der Simulation zeigt eine Änderung des effektiven Brechungsindex des Oberflächenplasmons für die beiden Deckmedien von $\Delta N_{eff,Plasmon} = 0,0026$. Daraus berechnet sich: $\Delta N_{eff,Plasmon} = 0.08 * \Delta n_D$.

Ein gittergekoppeltes System, ohne wellenleitende Schicht wurde schon in Abb.:3.3 mit $d_{WL} = 0nm$ gezeigt: $S = 0.55 \Rightarrow \Delta N_{eff,LongrangePlasmon} = 0.55 * \Delta n_D$.

Dieser Vergleich zeigt, dass die Sensitivität der Hybridmode mit $\Delta N_{eff,Hybridmode} = 0.97 * \Delta n_D$ (vgl. Kap.:3.2.3) eine deutlich größere Abhängigkeit für ein Deckmedium zeigt, als vergleichbare Sensorkonzepte mit Plasmonenanregung.

Die detektierbare Winkeländerung der Hybridmodenanregung im winkelaufgelöstem Reflektionsspektrum ist eine Funktion $\Delta\theta = f(g, \lambda)$.

$$\Delta\theta(\lambda, g) = \arcsin\left(N_{eff,D2} \pm m \frac{\lambda}{g}\right) - \arcsin\left(N_{eff,D1} \pm m \frac{\lambda}{g}\right)$$

Mit dem effektiven Brechungsindex der Hybridmode für Deckmedium 1: $N_{eff,D1}$, Deckmedium 2: $N_{eff,D2}$ ($\Delta N_{eff} = N_{eff,D2} - N_{eff,D1}$) und der Beugungsordnung $m = 1$.

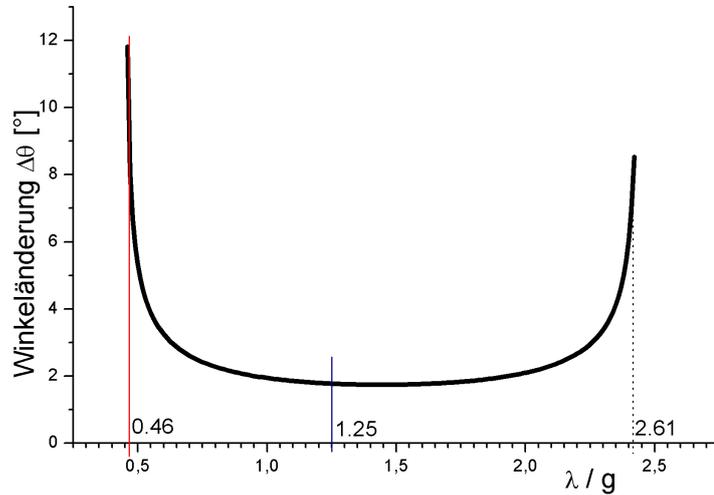


Abbildung 3.15.: Die Winkeländerung im Reflektionsspektrum für $\Delta N_{eff} = 0.01$.

Abb.:3.15 zeigt für $\frac{\lambda}{g} = 1.25$ eine maximale Winkeländerung von $\Delta\theta = 2^\circ$, das auch in Abb.:3.13 dargestellt ist. Mit einem Schichtsystem nach Abb.:3.1 mit den Parametern: $n_{ZS} = 1.31$; $n_{WL} = 1.59$; $d_{WL} = 200nm$; $\hat{n}_{Au} = 0.19 + i3.5$; $d_{Au} = 30nm$; $H = 80nm$

3. Das Sensordesign

und einer angepassten Gitterkonstante $\frac{\lambda}{g} = \frac{632.8nm}{1370nm} = 0.46$ zeigt sich der Vorteil in der Winkeländerung gegenüber einem prismengekoppeltem Oberflächenplasmon.

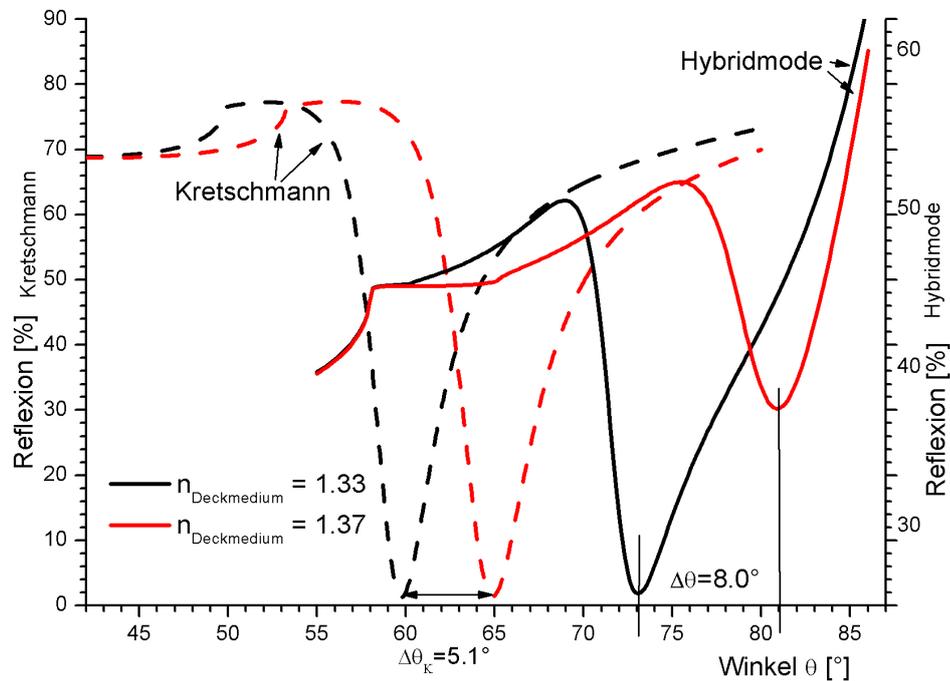


Abbildung 3.16.: Direkter Vergleich der Reflektionsspektren eines gittergekoppelten Hybridmodensensors mit einer Kretschmann Konfiguration ($n_{\text{Prisma}} = 1.8$; $\hat{n}_{\text{Au}} = 0.19 + i3.5$ und $d_{\text{Au}} = 50nm$) für zwei verschiedene Deckmedien.

Abb.:3.16 zeigt das Reflektionsspektrum für eine gittergekoppelte Hybridmode mit einer Gitterkonstanten von $g = 1370nm$. Jedoch ist die jetzige Sensorkonfiguration nicht auf das Gitter abgestimmt. Die Koppeleffizienz ist mit Anpassung des Schichtsystems zu verbessern.

4. Sensorherstellung und Charakterisierung

In diesem Kapitel werden für die Arbeit notwendigen Messverfahren und Technologien zur Herstellung des Sensors beschrieben. Im wesentlichen sind dies zur Herstellung: Wellenleiter und Zwischenschicht aufschleudern, Schichtdicken bestimmen und Gitter prägen. Außerdem wird auf die Messapparatur zur Reflektivitäts- Messung eingegangen.

4.1. Messapparaturen und Herstellungsverfahren

4.1.1. Optischer Messplatz

Oberflächenplasmonen- und Wellenleiter-Moden lassen sich nur anregen, wenn die Wellenzahl ($k_{Photon,z}$) des anregenden Lichts mit der Modenbedingung übereinstimmt (vgl.Kap.2.4). Eine Winkeländerung des einfallenden Lichts zur Sensoroberfläche bewirkt eine Änderung von $k_{Photon,z}$. Mit einem SPR-OWS-Messaufbau (engl. Surface Plasmon Resonance Spectroscopy - Optical Waveguide Spectroscopy) wird ein winkelaufgelöstes Reflexionsspektrum zur Charakterisierung der Hybridmoden aufgenommen. Dazu wird der Sensor auf einem Goniometer drehbar befestigt. Ein Laserstrahl kann so unter verschiedenen Einfallswinkel θ auf die Probe auftreffen. Ein Detektor erfasst die reflektierte Intensität im doppeltem Winkel (2θ) [22]. Die Lichtquelle ist ein He-Ne-Laser mit der Wellenlänge $\lambda = 632.8nm$. Der Strahldurchmesser beträgt ca. 2mm. Mit den Polarisatoren (Fa. B. Halle) wird die Intensität des Lichtstrahls gesteuert. Der Polarisator 2 ist auf den TM-Polarisationszustand einzustellen. Mit dem Gesetz von Malus [23] wird die Intensität über den Polarisationswinkel von Polarisator 1 eingestellt. Intensität des Lichts:

$$I(\Phi) = I_0 * \cos^2 \Phi.$$

Mit der ersten Blende im Strahlengang wird Streulicht der optischen Komponenten abgeschirmt. Außerdem dienen die Blenden zur Justage. Mit den beiden Umlenkspiegeln wird der Laserstrahl, mit Hilfe der Blenden parallel zur optischen Bank ausgerichtet. So trifft der Strahl auf die Drehache der Goniometer. Die Goniometer (Fa. Huber Typ 410-10838) haben eine Winkelgenauigkeit von $\Delta\theta = 0.005^\circ$. Die Bikonvex-Linse hat eine Brennweite von 50mm und einen Durchmesser von 20mm. Der Detektor befindet sich in der Brennweite der Linse, dadurch wird das parallel verlaufende Licht des Lasers auf den

4. Sensorherstellung und Charakterisierung

Detektor fokussiert. Die spektrale Empfindlichkeit des Detektors ist auf den He-Ne-Laser abgestimmt. Der Chopper im Strahlengang ist notwendig, um das Lasersignal am Detektor mit einem Lock-In-Verstärker zu detektieren.

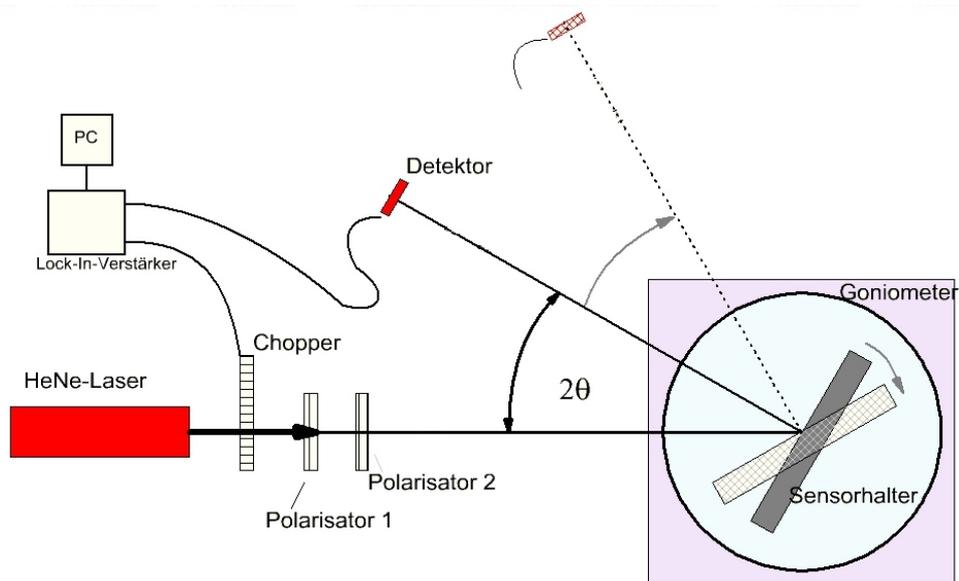


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung des Messaufbaus [22]

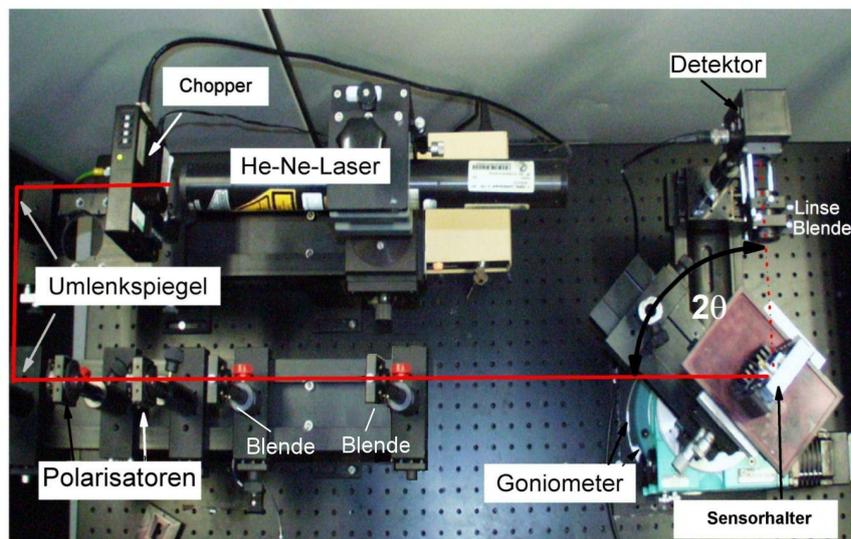


Abbildung 4.2.: Der SPR-OWS Messaufbau

Die Befestigung des Sensors erfolgt an einem in dieser Arbeit entwickeltem Halter. An der Rückseite des Sensors ist eine „Flow Cell“, eine halb offene Küvette, angebracht. So kann das Deckmedium direkt an die Sensoroberfläche gelangen. Dazu muss die Küvette auf den Sensor angedrückt werden. An der Substratseite des Sensors wird das Licht eingekoppelt. Deshalb werden Halteklammern eingesetzt, die den Sensor nur an dem oberen und unteren Rand abdecken.

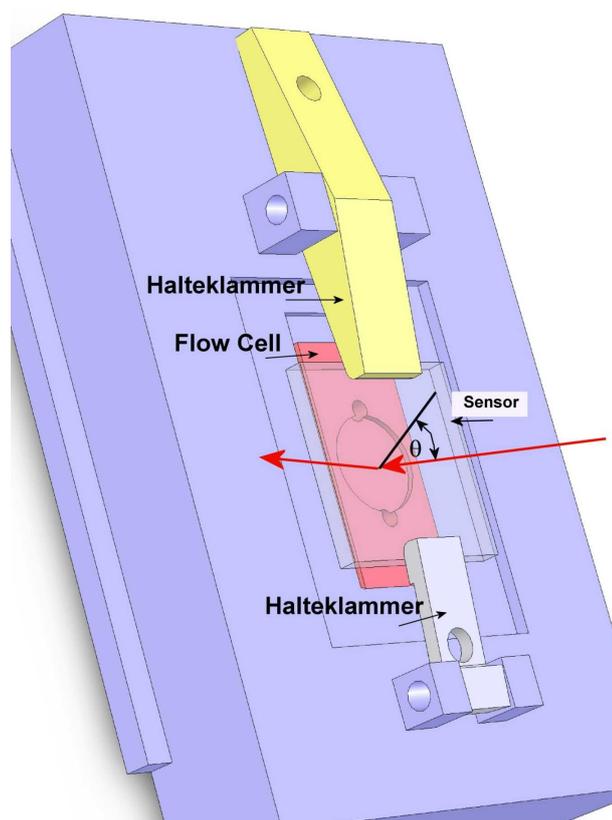


Abbildung 4.3.: Probenhalter mit Flow Cell und Sensor. Mit den Halteklammern wird der Sensor befestigt.

Neben den Messungen am Sensor kann mit dem SPR-OWS-Messaufbau der Brechungsindex über den Brewster Winkel eines Substrates gemessen werden. Mittels SPR-Messung wurden die Goldparameter (d_{Au} ; $\epsilon' \epsilon''$) der aufgedampften Schichten bestimmt (Kap.:4.2.4).

4.1.2. Oberflächenprofil-Messungen

Zur Messung von Schichtdicken und Oberflächenrauigkeiten dient das Profil-Messgerät Tencor P-10 Surface Profiler. Die Messung erfolgt mit einer dünnen Messspitze $R = 0.3 - 0.8 \mu m$ und $\varphi = 85^\circ$ (Abb.:4.4), die im Kontaktmodus die Oberfläche abfährt.

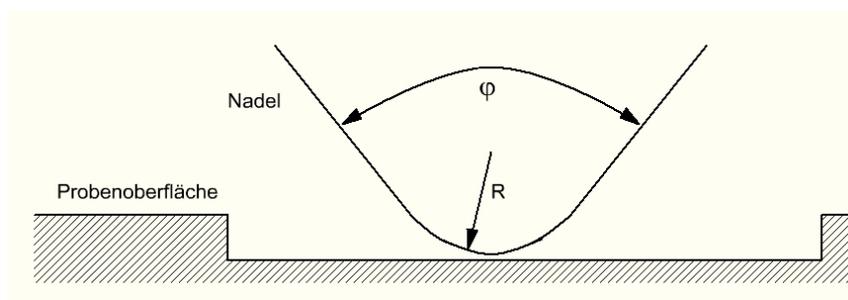


Abbildung 4.4.: Schema der Messnadel und des Oberflächenprofils

Das Profil wird in einem PC eingelesen und kann so weiterverarbeitet werden. Es wurde mit folgenden Einstellungen gemessen:

Tabelle 4.1.: Die gewählten Parameter zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit

Messstrecke	1000 μm
Scan Speed	50 $\frac{\mu m}{s}$
Sampling Rate	200 Hz
Stylus Force	1 mg
Range/Resolution	13 μm / 0.0078125 A

Aufgenommen wurde der arithmetische Mittenrauwert R_a . Dieser berechnet sich aus dem arithmetischen Mittel der Ordinaten-Absolutwerte des Rauheitsprofils (Abb.:4.5).

$$R_a = \frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} |Z(x)| dx$$

Zur statistischen Sicherheit wurde an mindestens 6 verschiedenen Stellen auf der Probe der Rauheitswert R_a aufgenommen und der arithmetischen Mittelwert gebildet.

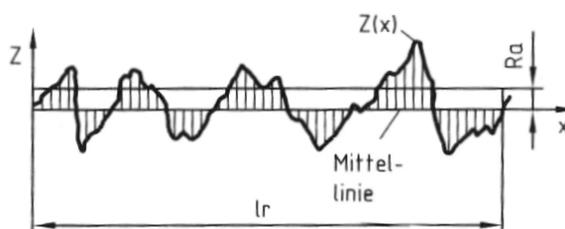


Abbildung 4.5.: Darstellung der Rauigkeit R_a des Rauheitsprofils $Z(x)$ [8]

Die Schichtdicken der aufgeschleuderten Materialien können ebenfalls gemessen werden. Für diese Messungen sind die Schichten auf Glas aufgeschleudert worden. So kann man mit einer Nadel die Schicht einritzen, ohne die Glasoberfläche anzukratzen. Das entstandene

Stufenprofil kann mit der Messnadel abgefahren werden und man erhält die Schichtdicke (Abb.:4.4).

4.1.3. Kontaktwinkel-Messgerät

Mit einer Apparatur von KRÜSS (Drope Shape Analysis System DSA 10) kann der Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf einer Oberfläche gemessen werden. Der Kontaktwinkel ist ein Maß für die adhäsiven Kräfte zwischen dem Wasser und der Oberfläche. Je kleiner der Kontaktwinkel, desto hydrophiler ist die Oberfläche und damit die Benetzbarkeit [1]. Der Wassertropfen hat für diese Messungen das Volumen von $V = (3.0 \pm 0.1)\mu L$. Eine Kamera nimmt das Bild des Tropfens auf und speichert dieses in einem Computer. Eine Computersoftware erleichtert die Auswertung des Kontaktwinkels. In Abb.: 4.6 ist der Wassertropfen sichtbar. An der horizontalen Linie spiegelt sich der Tropfen. Der Kontaktwinkel ist mit Θ gekennzeichnet.

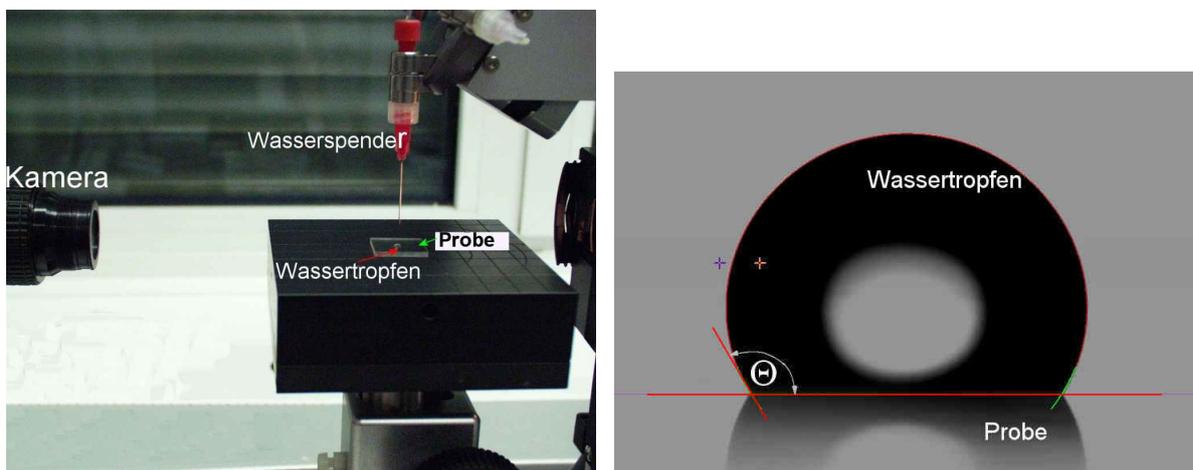


Abbildung 4.6.: Bild links: Die Messanordnung zur Kontaktwinkelmessung. Bild rechts: Kontaktwinkel von Wasser ($3\mu L$) auf Teflon, $\Theta = 122^\circ$

4.1.4. Spincoaten

Zum Auftragen dünner Schichten ist das Spincoaten (Aufschleudern) ein etabliertes Verfahren [30]. Hierfür steht eine Anlage von Headway Research Inc. zur Verfügung. Ein Substrat wird auf einem Drehteller befestigt. Die aufzutragende Schicht befindet sich in flüssiger Lösung. Eine geeignete Menge der Lösung wird mit einer Pipette auf das Substrat gegeben. Anschließend wird der Drehteller in Rotation versetzt. Die Lösung verteilt sich auf dem Substrat. Überschüssiges wird weggeschleudert und das Lösemittel verdunstet. Zurück bleibt eine Schicht mit einer Dicke, die mittels Lösungsmittelkonzentration und der Schleuderdrehzahl regelbar ist. Weitere Parameter ist die Oberflächenrauigkeit und die

adhäsiven Eigenschaften der Oberfläche. Das Erreichen einer gleichmäßigen Schichtdicke ist im wesentlichen von den Adhäsionskräften des Materials abhängig.

4.1.5. Plasmabehandlung der Oberfläche

Plasmen sind quasineutrale Gemische aus freien Elektronen, Ionen und Neutralteilchen eines Gases, die sich untereinander in ständiger Wechselwirkung befinden. Bereits bei kleinen Spannungen fließt ein kleiner Strom I zwischen den Elektroden, durch Elektronen oder Ionen. Die Elektronen und Ionen sind durch kosmische Strahlung oder natürliche Radioaktivität infolge des Photoeffekts in einem Gas ständig vorhanden. Mit Steigerung der Spannung bis zur Durchbruchspannung kommt es zu Sekundärelektronenerzeugung in den Elektroden (Abb.:4.7). Im Bereich der anomalen Glimmentladung finden die Plasma-Behandlungsprozesse statt [28]. Zum Reinigen oder zur Modifikation von Oberflächen werden Sauerstoff - Argon Plasmengemische verwendet. Die reaktiven Sauerstoff-Ionen ätzen die Oberfläche und die schweren Argon-Ionen schlagen Teilchen aus dem Material heraus. Das Gerät von Technics Plasma GmbH Typ 200-G erzeugt Plasmen mit einer Leistung bis 300W in einem Druckbereich von ca. 50mbar.

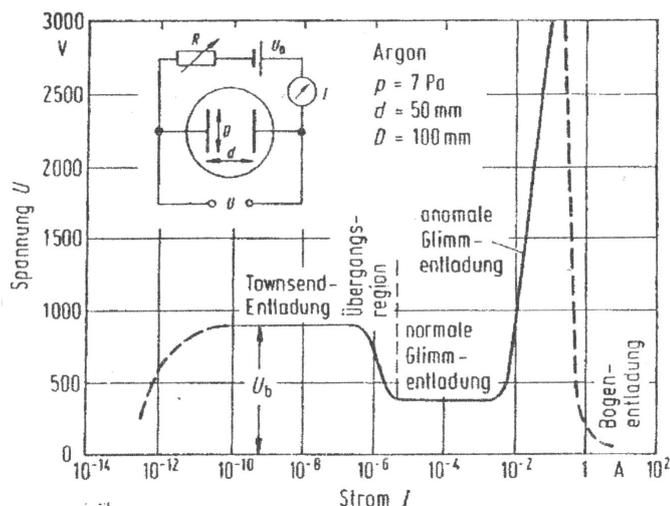


Abbildung 4.7.: Strom-Spannungscharakteristik eines Argon-Plasma (Quelle: [28])

4.1.6. Heißprägen der Gitterstruktur

Die Methode des Heißprägens eignet sich aufgrund der einfachen Durchführbarkeit für das Herstellen von Gittern in Polymeren. Ein vorgefertigtes, schon vorhandenes, Gitter aus Silizium bildet den Stempel (Master). Dieser wird auf einer Heizplatte erhitzt. Die Probe,

bestehend aus einem Polymer, wird auf den erhitzten Stempel mit einer Prägemasse aufgedrückt. So überträgt sich die Oberflächenstruktur des Masters in das Polymer. Wichtige Parameter sind Prägetemperatur und Prägezeit. Die Prägemasse bleibt konstant.

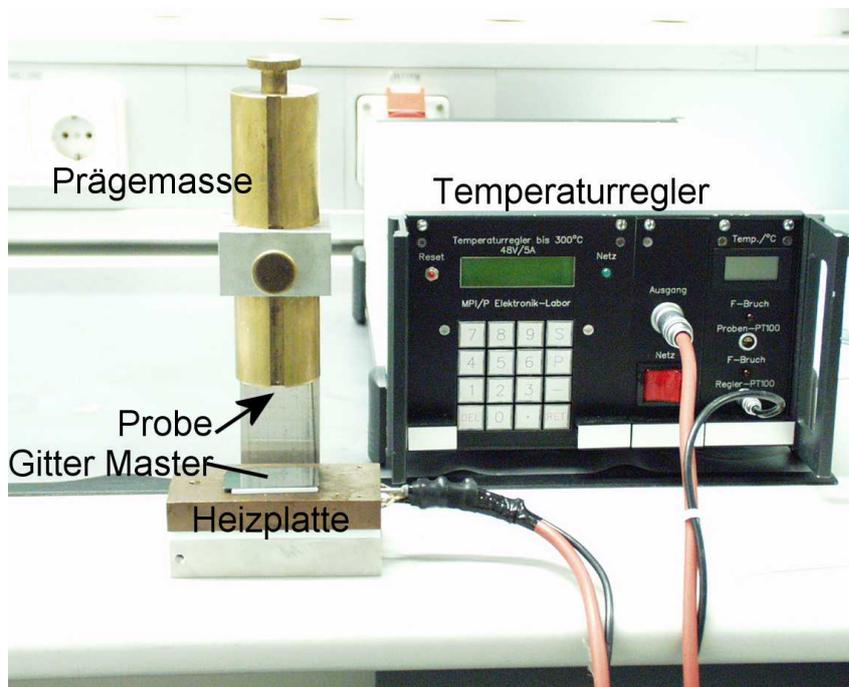


Abbildung 4.8.: Aufbau der Prägeoperatur. Die Heizplatte wird durch einen Widerstandsdraht beheizt. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem PT-Widerstand in der Heizplatte. Auf der Heizplatte wird das Gitter-Master erhitzt. Die zu prägende Probe ist an der Unterseite der Prägemasse mit einer Schraube fixiert.

Zum Abformen des Gitters in das Polymer muss die Prägetemperatur oberhalb der jeweiligen Glastemperatur T_G liegen. Ansonsten schmilzt das Polymer nicht auf. Ist die Temperatur zu hoch, so bilden sich Blasen auf der Oberfläche. Die optimale Prägetemperatur und Prägezeit wurden experimentell bestimmt.

4.1.7. Aufdampfanlage

Das Aufdampfen der Goldschicht erfolgt in der Anlage: „Edwards Auto 306“. In einem evakuierten Rezipienten wird Gold erhitzt. Dieses verdampft und sublimiert an den Oberflächen des Rezipienten und der Probe. Das Erhitzen des Goldes erfolgt in einem Tiegel aus Wolfram durch eine elektrische Spannung. Die Probe wird an einem Drehteller befestigt, um eine gleichmäßige Schichtdicke zu erreichen. Die Messung der Schichtdicke erfolgt mit einer Schwingquarzmessung. Durch Anlagerung des Goldes an den Schwingquarz ändert sich die Masse des Schwingsystems und somit die Resonanzfrequenz. Die Resonanzfrequenz ist ein Maß für die Golddicke.

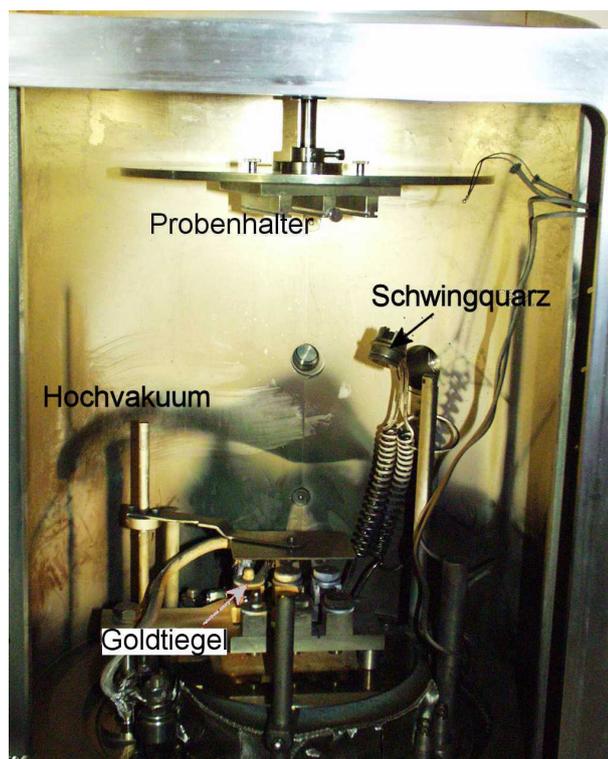


Abbildung 4.9.: Das Innere des Rezipienten. Im Hochvakuum ($p < 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) sublimiert das im Tiegel erhitze Gold u.a. auf der Probe. Die Dicke der Goldschicht wird mit dem Schwingquarz bestimmt.

4.1.8. Rasterkraftmikroskop

Das Profil-Messgerät ist mit der Messspitze mit einem Radius von $R = 0.8 \mu\text{m}$ nicht geeignet, das Oberflächenprofil des verwendeten Gitters mit einer Gitterkonstante von $g \approx 0.5 \mu\text{m}$ aufzunehmen. Deshalb wurde das Gitter mit dem Rasterkraftmikroskop Dimension 3100CL von Veeco charakterisiert. Das Rasterkraftmikroskop nutzt eine Messspitze (engl. cantilever), die über die Oberfläche in einem Raster-Scan fährt. Die Messspitze besteht aus einer Nadel mit einem Krümmungsradius von $ca. 10 \text{ nm}$ die am Ende eines Hebelarms befestigt ist. Der Hebelarm biegt sich als Reaktion der atomaren Kräfte zwischen Nadel und Probe. Das Licht eines Lasers wird vom Hebelarm in die Mitte eines Diodenarray (Vier-Quadranten-Detektor) reflektiert. Die Auslenkung des Arms durch die Oberfläche bewirkt eine veränderte Auslenkung des Laserlichtes in den Detektor. Diese Veränderung wird registriert und ein Positioniersystem passt sich dem Oberflächenprofil an, so dass der Reflektierte Laserstrahl wieder auf die Mitte des Detektors trifft. Diese Bewegung wird aufgezeichnet und so das Rauheitsprofil erstellt. Die Bewegung der Spitze über die Oberfläche wird durch ein hochfeines Positioniersystem aus piezoelektrischen Keramiken ausgeführt. Die Auflösung liegt im Ångström Bereich für alle drei Raumrichtungen.

4.2. Realisierung des Sensors

4.2.1. Daten des PMMA-Substrates

PMMA (Polymethylmethacrylat) ist ein Polymer mit der Glasübergangstemperatur von $T_G = 105^\circ$, bei $\lambda = 633\text{nm}$ einem Transmissionsgrad $T < 90\%$ und einem Brechungsindex von $n = 1.49$ [6]. Ein alternatives Material ist Glas. Doch an der Glasoberfläche lagern sich Staubkörner aus der Umgebungsluft an und das Glas hat eine wellige Oberfläche, verdeutlicht in Abb.:4.10. Zwar wurde unter einer Flow-Box (Fa. BLEYMEHL Typ. ASW-UD 1200-6) gearbeitet, doch sind Staubkörner-Größen bis $0.1\mu\text{m}$ vorhanden. Beim Heißprägen erwärmt sich auch die Substratoberfläche. Das PMMA erweicht im Gegensatz zum Glas und passt sich so der Welligkeit des Präge-Masters an.

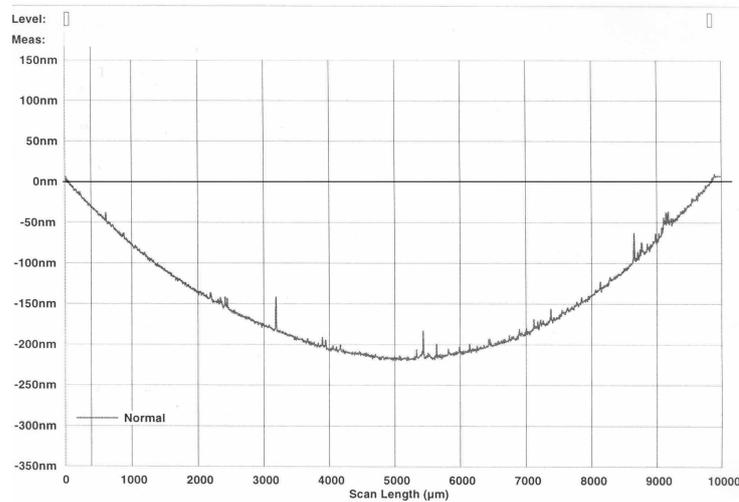


Abbildung 4.10.: Profil der Glasoberfläche. Die Profilhöhe weicht 200 nm von der 0 nm Linie ab, bei einer Messtrecke von 10mm.

Messung des Brewster-Winkels Eine gebräuchliche Methode zur Bestimmung eines Brechungsindex ist die Bestimmung des Brewster-Winkels. Somit kann der Brechungsindex des PMMA-Substrates gemessen werden. Hierfür ist der optische Messplatz (Kap.:4.1.1) geeignet, indem ein winkelaufgelöstes Reflexionsspektrum des Substrates aufgenommen wird. Das Licht ist dazu TM-Polarisiert. Mit Formel 4.1 wird der Brechungsindex berechnet [23].

$$n_{\text{Substrat}} = \tan \theta_B \quad (4.1)$$

Es wird nur im Bereich des erwarteten Winkels von ca. 56° gemessen, das Minimum der Reflektion ist der Brewster- Winkel. Aus Abb.:4.11 berechnet sich: $n_{\text{PMMA}} = 1.49 \pm 0.02$.

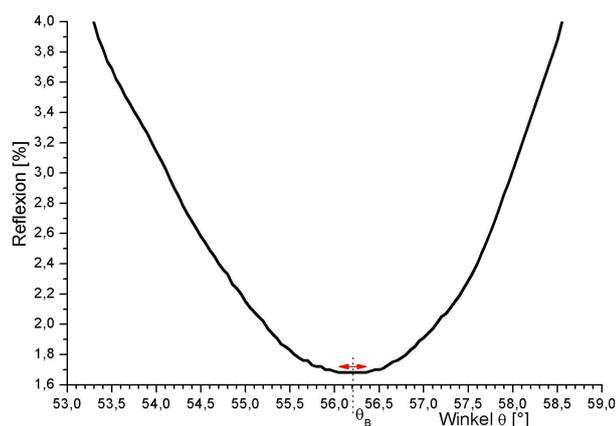


Abbildung 4.11.: Reflexionsspektrum des PMMA-Substrats mit TM-Polarisiertem Licht. $\theta_B = 56,2^\circ \pm 0,1^\circ$

Plasma-Oberflächenmodifikation Durch Behandlung der PMMA-Oberfläche mit einem Argon Plasma ($p_{Ar} = 50\text{mbar}$) für 30s und einer Plasmaleistung von 150W reduziert sich der Kontaktwinkel von Wasser auf der PMMA-Oberfläche (Abb.:4.12). Dadurch haftet auch das Gemisch aus Teflon und Lösungsmittel beim Spincoaten besser auf der Oberfläche. Die notwendige Drehzahl zum Erreichen der gewünschten Schichtdicke muss erhöht werden und so verteilt sich die aufzutragende Substanz besser auf dem PMMA. Die Teflonschicht hat durch die Plasmabehandlung eine homogenere Schichtdicke auf dem Substrat.

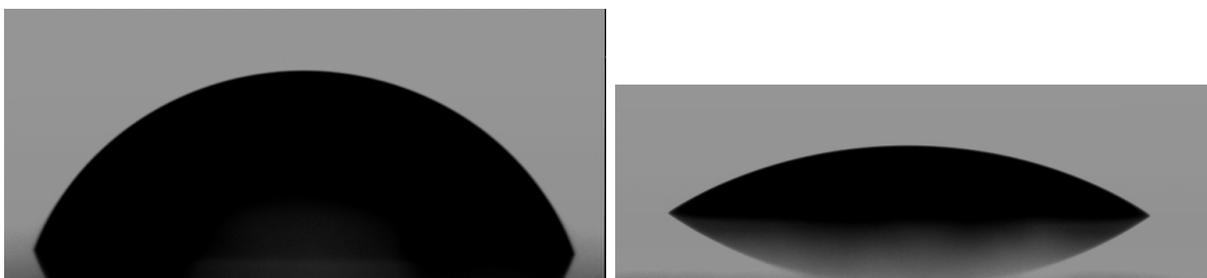


Abbildung 4.12.: Kontaktwinkel von Wasser auf PMMA; Links: Vor Plasmabehandlung mit $\Theta = 70^\circ$; Rechts: Nach Plasmabehandlung, $\Theta = 33^\circ$

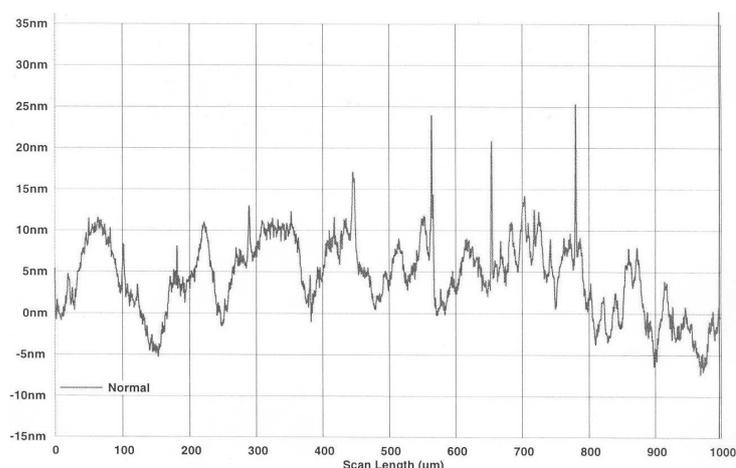


Abbildung 4.13.: Das Rauheitsprofil einer PMMA-Probe, gemessen über eine Messstrecke von $1000\mu\text{m}$. $R_a \approx 30\text{\AA}$

Tabelle 4.2.: Daten des PMMA Substrates

Brechungsindex	$n = 1.49 \pm 0.01$
Mittlere Rauigkeit	$R_a = (35 \pm 6)\text{\AA}$
Kontaktwinkel	$70^\circ \pm 2^\circ$
Mittlere Rauigkeit (nach Plasma)	$R_a = (29 \pm 5)\text{\AA}$
Kontaktwinkel (nach Plasma)	$35^\circ \pm 1^\circ$
Materialdicke	$(1.9 \pm 0.1)\text{mm}$
Kantenlänge	$(19.7 \pm 0.5)\text{mm}$

4.2.2. Aufschleudern des Teflons und Polystyrol

Der fertige Sensor wird aus vier verschiedenen Materialien bestehen: PMMA, Teflon AF (Fa. Du Pont), Polystyrol (Fa. Aldrich) und Gold. Davon wird die Teflon AF Schicht und die PS- Schicht (Wellenleiter) aufgeschleudert (engl. Spincoat). Das Teflon AF wird im Sensor als Zwischenschicht verwendet und ist aufgrund des geringen Brechungsindex von $n=1.31$ besonders geeignet. Zum Aufschleudern wird eine 6%ige Lösung mit dem Lösemittel FC75 verwendet. Die Schichtdicke ist von der Schleuderdrehzahl (RPM, Rounds per Minute) abhängig.

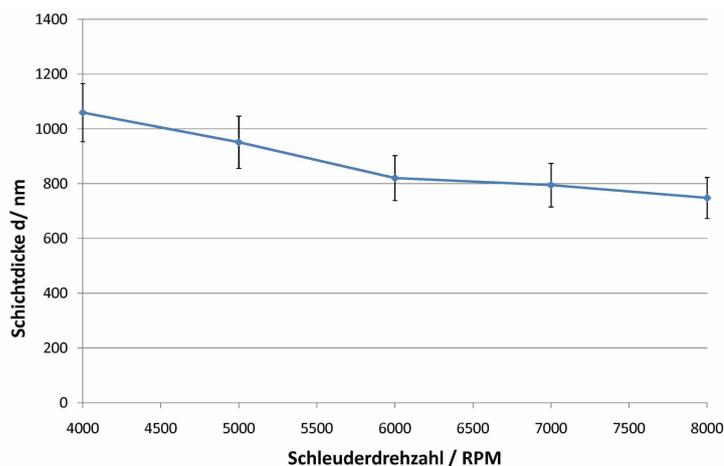


Abbildung 4.14.: Die Schichtdicke als Funktion der Drehzahl für Teflon 6% in FC75. Der Fehler beträgt ca. 10%

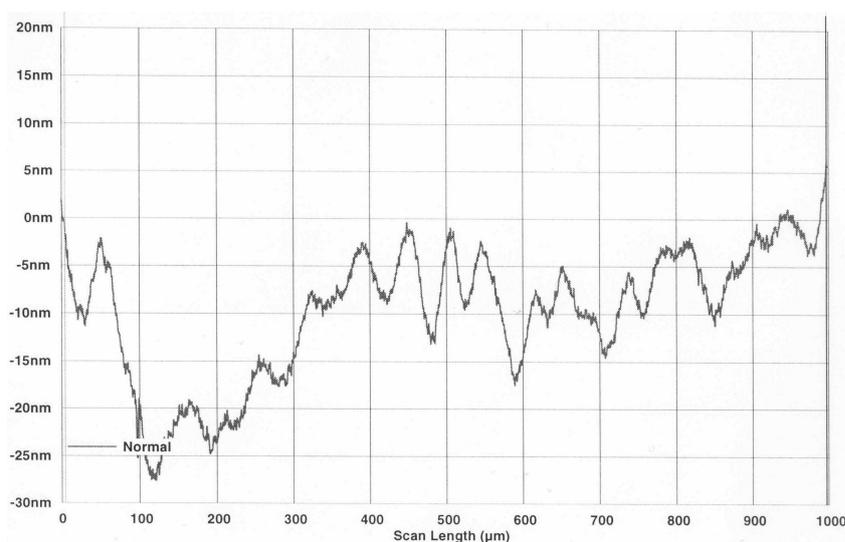


Abbildung 4.15.: Oberflächenprofil für eine Teflon-Schicht, aufgetragen auf Glas mit 6000RPM, $R_a \approx 3nm$

Teflon ist ein Material mit schlechten Hafteseigenschaften gegenüber vielen Materialien. Einfach nachzuweisen ist dies mit einer Kontaktwinkelmessung bei einem Wassertropfen. Auch das PS haftet nicht auf Teflon. Eine Behandlung der Teflonoberfläche mit einem Argon-Plasma reduziert den Kontaktwinkel von Wasser geringfügig und ermöglicht so das Aufschleudern von PS.

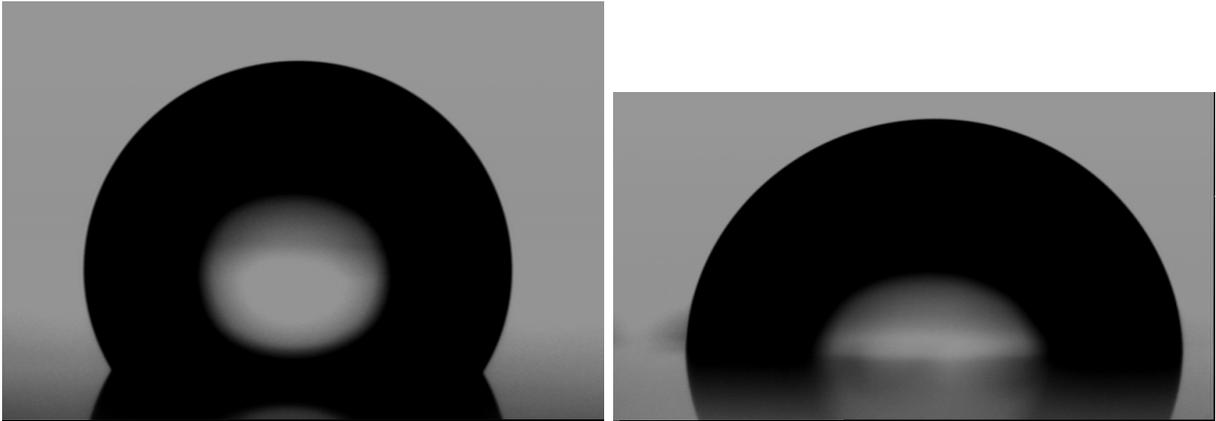


Abbildung 4.16.: Kontaktwinkel von Wasser ($3\mu L$) auf Teflon; Links: Vor Plasmabehandlung $\Theta = 122^\circ$; Rechts: Nach Plasmabehandlung $\Theta = 91^\circ$

Polystyrol (ave. M.W. 280000) bildet im Sensoraufbau mit dem Brechungsindex von $n_{PS} = 1.59$ [6] den Wellenleiter und wird zum Spincoaten in Toluol durch Rühren aufgelöst. Zur Herstellung der dünnen Wellenleiterschicht auf dem Teflon wird eine Konzentration von ca. 4.8% PS in Toluol benötigt.

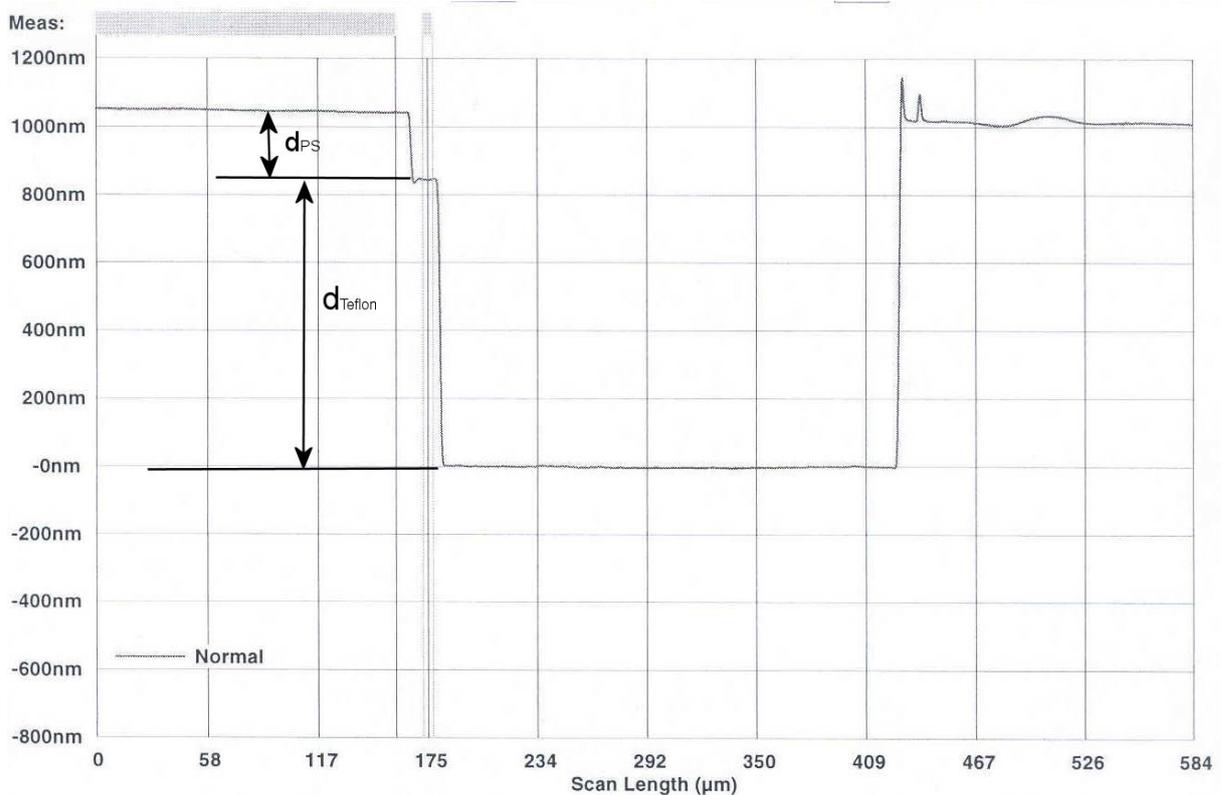


Abbildung 4.17.: Stufenprofil eines Schichtsystems, auf Glas aufgeschleudert, bestehend aus Teflon (7000RPM, $d=843\text{nm}$) und PS (6000RPM, $d=204\text{nm}$).

Tabelle 4.3.: Eigenschaften der Teflon(5%)- Zwischenschicht, aufgeschleudert auf Glas mit 6000RPM

Brechungsindex	$n = 1.31$
Mittlere Rauigkeit	$R_a = (30 \pm 7)\text{\AA}$
Mittlere Rauigkeit nach Plasma	$R_a = (30 \pm 5)\text{\AA}$
Kontaktwinkel	$122^\circ \pm 2^\circ$
Kontaktwinkel nach Plasma	$90^\circ \pm 2^\circ$
Mittlere Schichtdicke	$d_{Teflon} = (710 \pm 70)nm$

Tabelle 4.4.: Eigenschaften des PS- Wellenleiters, aufgeschleudert auf plasmabehandeltes Teflon mit 6000RPM, Lösung 4.8% PS in Toluol

Mittlere Rauigkeit	$R_a = (25 \pm 5)\text{\AA}$
Kontaktwinkel	$122^\circ \pm 2^\circ$
Mittlere Schichtdicke	$d_{PS} = (220 \pm 10)nm$

4.2.3. Prägen des Koppelgitters in den Wellenleiter

Ein weiterer experimenteller Schritt ist das Prägen des Gitters in den Wellenleiter. Dies erfolgt mit der „Heißprägemethode“. Durch eine Testreihe mit unterschiedlichen Prägetemperaturen ($\vartheta_{min} = 110^\circ$ bis $\vartheta_{max} = 170^\circ$) und unterschiedlichen Prägezeiten ($t_{min} = 10s$ bis $t_{max} = 90s$) sind die geprägten Gitter subjektiv beurteilt worden. Eine Blasenfreie und gleichmäßige Prägung erhält man mit $\vartheta = 140^\circ C$ und $t = 40s$.

Die Eigenschaften des Koppelgitters: Der zentrale Bestandteil des Sensors ist das Koppelgitter. Durch die Gitterkonstante wird der Einkoppelwinkel zur Anregung der Hybridmoden festgelegt. Profil und Tiefe des Gitters bestimmen die Koppeffizienz. Zur Herstellung der geprägten Strukturen stand ein fertiger Master zur Verfügung, dessen Eigenschaften im folgenden beschrieben werden.

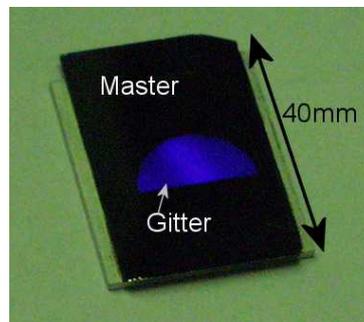


Abbildung 4.18.: Form und Größe des Gitter-Masters 505/50

Gitterkonstante: Für diese Messung nutzt man den Beugungseffekt des Gitters. Die Probe wird dazu in der Littrow Anordnung [23] in den SPR-Messplatz eingespannt.

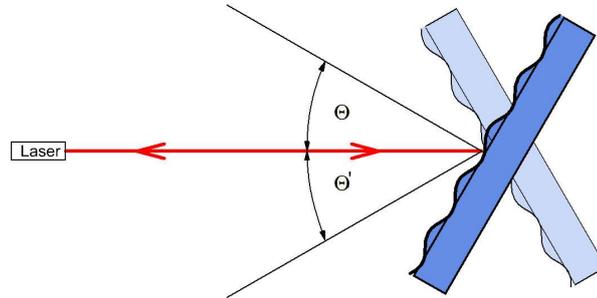


Abbildung 4.19.: Littrow-Anordnung zum Messen des Beugungswinkels [23]

Zum Ausmessen der Winkel der Beugungsordnungen wurde erst der Nullwinkel der Probe, einfallender Strahl gleich Reflexion der 0.-Beugungsordnung, eingestellt. Die Winkel der 1.Beugungsordnung in positiver Θ und negativer $-\Theta$ Winkelrichtung werden gemessen, indem die Probe soweit gedreht wird, bis der reflektierte Strahl in Richtung des einfallenden Strahls zeigt. Mit der Gittergleichung nach Littrow-Blaze [23] kann so die Gitterkonstante bestimmt werden.

$$g = m \frac{\lambda}{2 * \sin \left(\frac{|\Theta| + |\Theta'|}{2} \right)} \quad (4.2)$$

Gemessen wurden die geprägten Strukturen mit einer Winkelgenauigkeit von $\Delta\Theta = \pm 0.01^\circ$. Ein mit dem Master 505/50 hergestelltes Gitter in PS ($d \approx 200nm$ auf PMMA) ergab für 5 Messungen an unterschiedlichen Stellen die folgende Werte:

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= 38,73^\circ; \Theta'_1 = 38,74^\circ \\ \Theta_2 &= 38,74^\circ; \Theta'_2 = 38,73^\circ \\ \Theta_3 &= 38,75^\circ; \Theta'_3 = 38,74^\circ \\ \Theta_4 &= 38,77^\circ; \Theta'_4 = 38,76^\circ \\ \Theta_5 &= 38,72^\circ; \Theta'_5 = 38,74^\circ \end{aligned}$$

Mit $m=1$ und Wellenlänge des He-Ne-Lasers $\lambda=632,8nm$ ergibt sich eine Gitterkonstante von

$$g = 505.6nm \pm 0.5nm$$

Dieser Wert konnte durch weitere Kontrollmessungen bestätigt werden.

Gitterprofil: Hier wurden der Master und geprägte Proben untersucht. Das Gitterprofil wurde mit dem Rasterkraftmikroskop (Veeco, Dimension 3100CL) von Helma Burg, Mitarbeiterin am MPI-P, aufgenommen. Die Messungen zeigen, dass durch die Heißprägemethode (siehe Kapitel: 4.2.3) das Gitter vom Master auf die Probe gut übertragen wird. Außerdem zeigen die Aufnahmen eine Gitterhöhe H von ca. 60nm bei einem annähernd sinusartigen Profil.

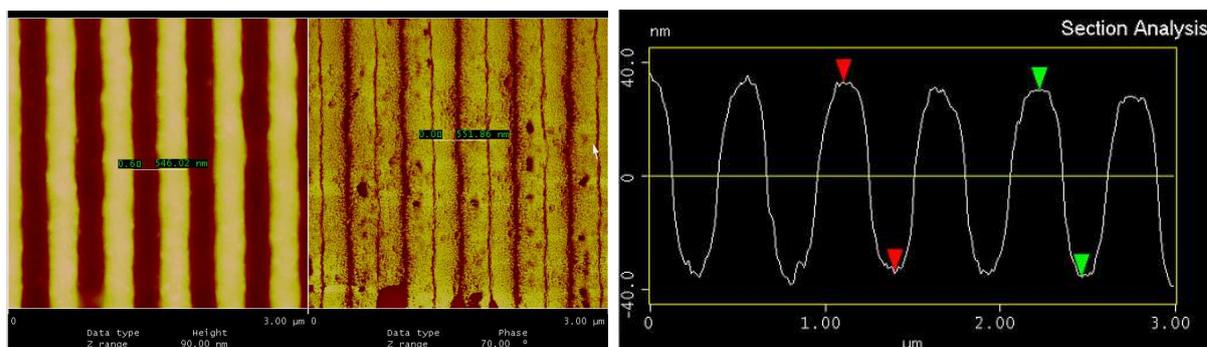


Abbildung 4.20.: AFM-Aufnahme der Topgraphie (Bild links). Die Profilsicht (Bild rechts) zeigt die Gitteramplitude des Masters 505/50.

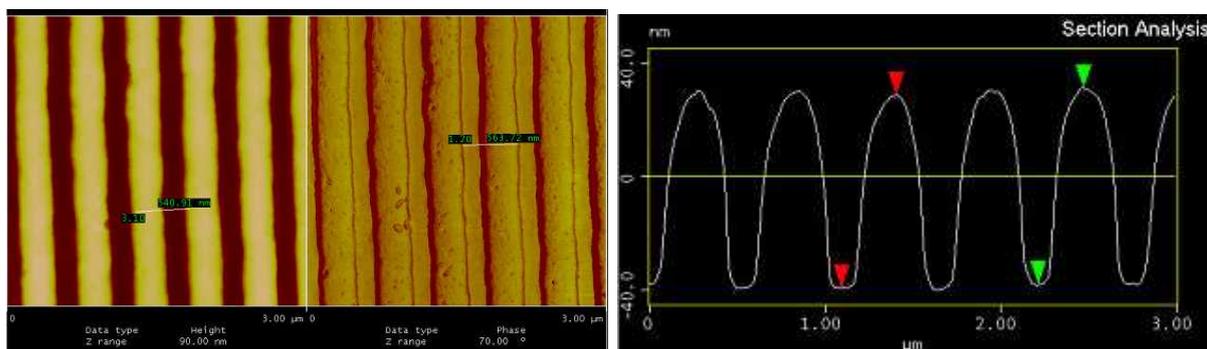


Abbildung 4.21.: AFM-Aufnahme der Topgraphie (Bild links). Die Profilsicht (Bild rechts) zeigt die Gitteramplitude der geprägten Struktur.

4.2.4. Gold Aufdampfen

Der letzte Arbeitsschritt zur Herstellung der Probe ist das Aufdampfen der Goldschicht. Die Schichtdicke wird neben der Schwingquarzmessung zur Kontrolle auch mit dem Profil-Messgerät und der SPR-Messung in Kretschmann Konfiguration gemessen. Dazu wird ein reines Glassubstrat mit in die Aufdampfanlage eingespannt.

Im SPR/OWS Messaufbau wird die SPR-Messung mit Prismeneinkopplung (Kretschmann-Konfiguration) durchgeführt. Das Reflexionsspektrum kann mit den Fresnelschen Formeln

für planare Schichten mit einem Simulationsprogramm (WINSPALL) berechnet werden. So können durch Anfitzen der Messung mit der Simulation die Goldparameter (d_{Au} und \hat{n}) aus dem Reflexionsspektrums bestimmt werden.

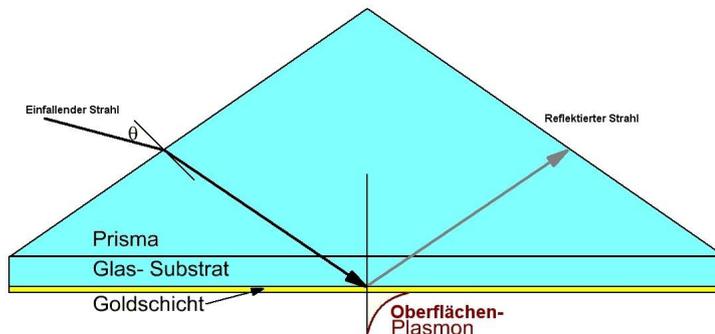


Abbildung 4.22.: Bestimmung der Goldparameter durch eine SPR-Messung mit der Kretschmann-Konfiguration. Der einfallende Strahl wird an der Goldschicht reflektiert. Bei Anregung des Oberflächenplasmons vermindert sich die reflektierte Intensität.

Das winkelaufgelöste Reflexionsspektrum einer SPR-Messung für den Aufbau aus Abb.:4.22 ist in Abb.:4.23 dargestellt.

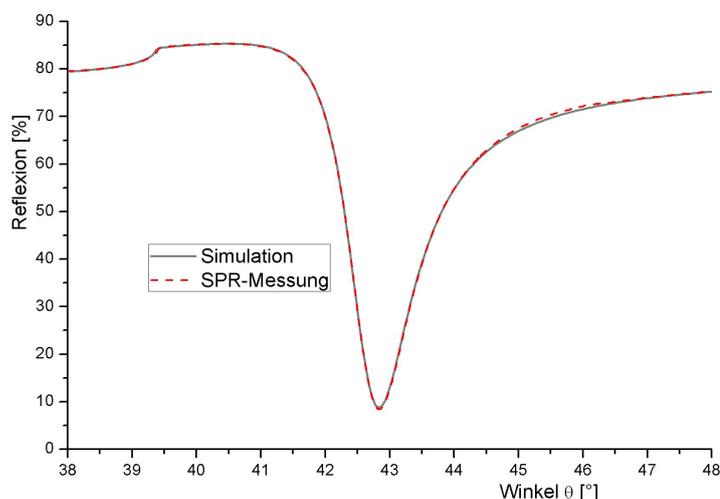


Abbildung 4.23.: Anfitzen der SPR-Messung durch eine Simulation des Glas-Gold-Schichtsystems mit den Fresnel Gleichungen: $n_{Prisma} = n_{Glas} = 1.515$, $d_{Au} = 55,4nm$, $\hat{n}_{Au} = 0.190 + i3.537$. Das Oberflächenplasmon wird bei einem Winkel von $\theta = 42.8^\circ$ angeregt.

Der Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf der Goldschicht beträgt 78° , bei einer Rauheit von $Ra \approx 4.5\text{\AA}$

Tabelle 4.5.: Daten einer auf Glas aufgedampften Goldschicht

Schichtdicke (Schwingquarz)	$52 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$
Mittlere Schichtdicke (Profil- Messgerät)	$54.8 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$
Schichtdicke (Kretschmann)	55.4 nm
Brechungsindex (Kretschmann) \hat{n}	$0.19 + i3.537$
Kontaktwinkel	$78^\circ \pm 4^\circ$
Mittlere Oberflächenrauigkeit R_a	$4.5 \text{ \AA} \pm 0.5 \text{ \AA}$

5. Messungen am Sensor

In diesem Kapitel sind die Reflexionsmessungen am Sensor mit einem Deckmedium, bestehend aus Wasser und einer 20% NaCl- Wasser-Lösung, gezeigt. Mit einem Abbe-Refraktometer wurde der Brechungsindex des Deckmediums mit $n_{Wasser} = 1.334$ und $n_{20\%NaCl} = 1.368$ gemessen.

Die Arbeitsschritte und Materialien zur Herstellung des Sensors sind in Kapitel 4 beschrieben. Der daraus resultierende Sensor-Aufbau ist schematisch in Abb.: 5.1 gezeichnet.

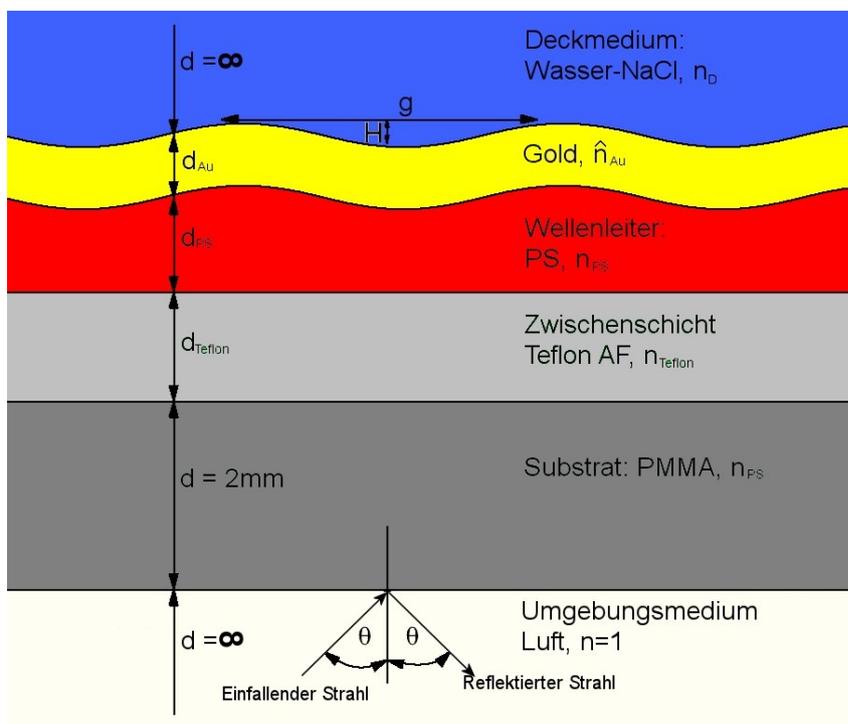


Abbildung 5.1.: Aufbau des Sensors

Die Herstellung des Sensor ist mit den Parametern aus Tabelle: 5.1 erfolgt.

Tabelle 5.1.: Herstellungsparameter für den Sensor

Arbeitsschritt	Schicht	Material	Parameter
Reinigen	Substrat	PMMA	
Plasmabehandlung	Substrat	PMMA	60s 150W 0.5mbar Ar
Spincoaten	Zwischenschicht	Teflon AF	5.0% in FC75 6000RPM, 40s
Plasmabehandlung	Zwischenschicht	Teflon AF	60s 150W 0.5mbar Ar
Spincoaten	Wellenleiter	Polystyrol	4.8% in Toluol 6000RPM, 40s
Gitterheißprägen			Master 505/50; T=140°C; t=40s
Aufdampfen	Metallschicht	Gold	$d_{Au} = 30nm$

Die Messung des winkelaufgelösten Reflexionsspektrums erfolgt mit zwei verschiedenen Deckmedien (n_{D_1} und n_{D_2}). Das Deckmedium wird mit einer Injektionspritze in die Flow-Cell gefüllt. Dabei ist darauf zu achten, dass keine Luftschlüsse die Messung verfälschen. Die Anregung der Hybridmode erfolgt bei $\theta_1 = 11.6^\circ$ und für $\theta_2 = 13.1^\circ$. Mit Gleichung 2.13 errechnet sich $N_{eff,1} = 1.453$ und $N_{eff,2} = 1.478$.

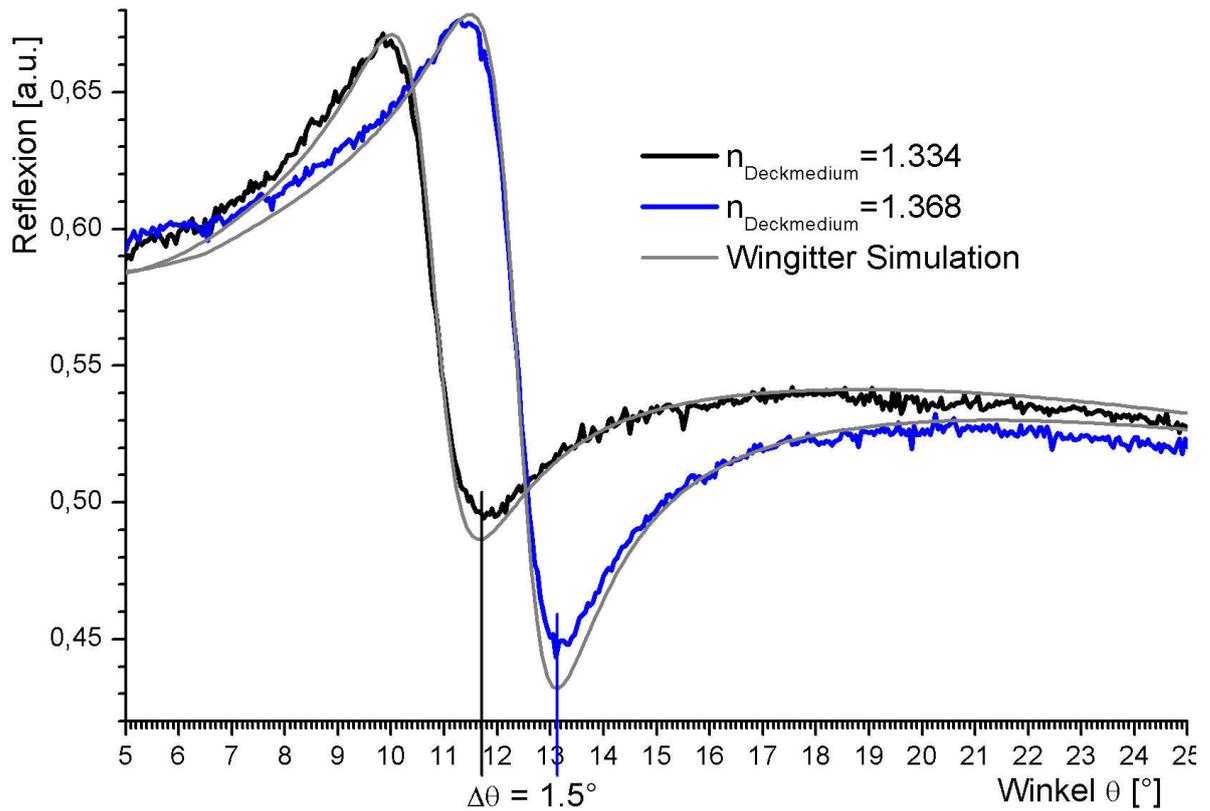


Abbildung 5.2.: Reflexionsspektrum des Sensors für zwei verschiedene Deckmedien mit $\Delta n_D = 0.034$

Das in Abb.: 5.2 mit Wingitter simulierte Reflexionsspektrum deckt sich mit den jeweiligen Messungen. Zwar ist in der Messung die Reflexionsminderung bei Anregung der Hybridmode nicht so stark wie in der Simulation, doch ist das auf ein idealisiertes sinusförmiges Gitter in der Rayleigh-Näherung zurückzuführen. Mit der Simulation wurde folgender Schichtaufbau ermittelt: $n_{PMMA} = 1.49$, $n_{Teflon} = 1.31$, $d_{Teflon} = 760nm$, $n_{PS} = 1.595$, $d_{PS} = 240nm$, $\hat{n}_{Au} = 0.19 + i3.5$, $d_{Au} = 31nm$, $g = 505.5nm$, $H = 39nm$, $n_{D1} = 1.334$ und $n_{D2} = 1.368$.

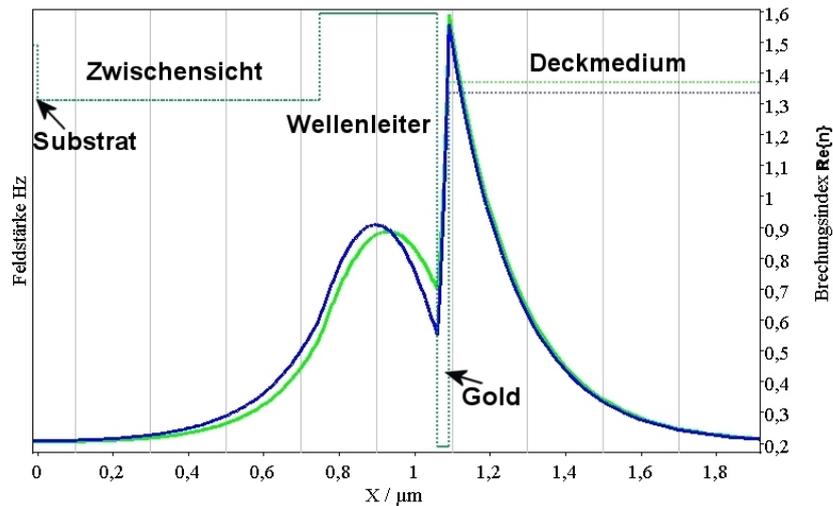


Abbildung 5.3.: Die Feldverteilung im Sensor für zwei verschiedenen Deckmedien, $n_{D1} = 1.334$ (blaue Kurve) und $n_{D2} = 1.348$ (grüne Kurve).

Die Messung bestätigt, dass die vorliegende Sensorkonfiguration geeignet ist, zur Erfassung einer Brechzahländerung an der Goldoberfläche.

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Diplomarbeit war, einen optischen gitter gekoppelten Hybridmoden-Sensor zu entwickeln und zu optimieren, dass dieser zur Detektion von Brechungsindex-Änderungen bei Anlagerung eines Analyten an die funktionalisierte Oberfläche geeignet ist. Wichtig ist eine Anregung mittels Koppelgitter und die Funktionalisierbarkeit der Sensoroberfläche für Bioaffinitätselemente auf Basis von Thiolen. Der zweite Bestandteil dieser Diplomarbeit war die Realisierung und die Durchführung von Messungen zur Überprüfung der Simulationen.

Zur Modellierung der Schichtsysteme sind verschiedene Modellierungstools mit den jeweiligen Vor- und Nachteilen zum Einsatz gekommen. Mit der Transfer-Matrix-Methode (AT-SOS) ist der Sensor bezüglich der Sensitivität optimiert worden. Die Rayleigh-Näherung (WINGITTER) ermöglicht die Simulation eines winkelaufgelösten Reflexionsspektrums eines Schichtsystems mit strukturierten Grenzflächen. Mit einer Modifikation des Programms können Messergebnisse direkt mit Simulationen verglichen werden. Ein weiteres Modellierungstool (DIPOG) simuliert ein Reflexionsspektrum für beliebige Sensorkonfigurationen mit der FE-Methode. Somit können Reflexionsspektren im direkten Vergleich mit WINGITTER simuliert werden.

Durch Optimierung des Schichtsystems konnte die Sensitivität verbessert werden. Im Vordergrund stand dabei der Einfluss des Brechungsindex des Deckmediums auf den effektiven Brechungsindex der Hybridmode. Die Zwischenschicht ist dem Brechungsindex des Deckmediums angepasst. Maßgeblichen Einfluss auf die Sensitivität hat der Wellenleiter mit der Wellenleiterdicke und dem Brechungsindex. Die Goldschichtdicke und die Gitterhöhe beeinflussen maßgeblich die Anregung der Hybridmode. Bei Anregung der Hybridmode vermindert sich die Reflektivität des Schichtsystems. Deshalb wurden beide Kenngrößen mit Hilfe eines simulierten winkelaufgelöstem Reflexionsspektrum optimiert. Nicht nur die Maximierung der effektiven Brechungsindexänderung wurde behandelt. Messtechnisch wird die Winkeländerung der angeregten Hybridmode im Reflexionsspektrum erfasst. Deshalb wurde auch der Einfluss des Gitterkopplers auf die Hybridmode untersucht.

Die optimierte Sensorkonfiguration wurde im Labor hergestellt und erprobt. Neben dem Heißprägen des Gitters in das Polymere ist vor allem die Schichtpräparation weiter entwickelt worden. Die dielektrische Funktionsschicht (Zwischenschicht) aus Teflon AF und der Wellenleiter aus Polystyrol werden durch Aufschleudern hergestellt. Das Aufschleudern mit Teflon AF auf das Substrat ist nicht schichtdickenhomogen. Außerdem ist die Schichtaufbringung des Polystyrols auf der Teflon Af Schicht erst nach einer Plasma-Behandlung

der Teflon AF Oberfläche möglich. Dort Bedarf es weiterer Optimierung bei der Aufbringung. Eine Alternative ist der Wechsel des Polystyrols mit einem anderen Material mit ähnlichem Brechungsindex und besserer Anwendbarkeit.

Der realisierte Sensoraufbau kann mit Messungen am winkelaufgelöstem Reflexionsspektrum mit den verwendeten Modellierungstools beschrieben werden. Auch hat es sich gezeigt, dass der effektive Brechungsindex der Hybridmode sich durch das Deckmedium beeinflussen lässt.

Neben der schon erwähnten Verbesserung der Schichtaufbringung steht ein Feldtest mit einer Toxinlösung noch aus. Für diesen Feldtest ist die Sensoroberfläche mit einem Adlayer zu funktionalisieren.

Literaturverzeichnis

- [1] www.kruss.de. (12.01.2009).
- [2] www.traceback-ip.eu. (14.12.2008).
- [3] N Adanyi, M Varadi, N Kim, and I Szendro. Development of new immunosensors for determination of contaminants in food. *CURRENT APPLIED PHYSICS*, 6:279–286, 2006. Conference on Engineering Aspects of Nanomaterials and Technologies, Budapest, HUNGARY, JAN 24-27, 2005.
- [4] S. Biselli. Analytische Methoden für die Kontrolle von Lebens- und Futtermitteln auf Mykotoxine. *Journal of Consumer Protection and Food Safety*, 1:106–114, 2006.
- [5] J.S. Wilkinson C.R. Lavers. A waveguide-coupled surface-plasmon sensor for an aqueous environment. *Sensor and Actuators B*, 22:75–81, 1994.
- [6] Hans Batzer et.al. *Polymere Werkstoffe*. Teubner, 1983.
- [7] J. Homola et.al. *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*. Springer, 2006.
- [8] Prof.Dr.-Ing. W. Hesser et.al. *Technisches Zeichnen*. Cornelsen, 2007.
- [9] Biacore Flexchip. www.biacore.com. (05.01.2009).
- [10] Michael Flockert. Herstellung und Charakterisierung eines gittergekoppelten Hybrid-Moden-Sensors. Diplomarbeit, University of Applied Sciences Wiesbaden, Januar 2008.
- [11] ATSOS Analysis Tool for Stratified Optical Structures. www.doos.de. (06.01.2009).
- [12] HJ Eichler et.al. Heinz Niedrig. *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Band 3 Optik. de Gruyter, 2004.
- [13] J Homola. Present and future of surface plasmon resonance biosensors. *ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY*, 377:528–539, 2003.
- [14] K. Riedel G. Kunze A. König. *Biosensoren für die Umweltkontrolle*. Oldenbourg, 2003.
- [15] W Knoll. Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves. *ANNUAL REVIEW OF PHYSICAL CHEMISTRY*, 49:569–638, 1998.
- [16] W Lukosz and K Tiefenthaler. Sensitivity of integrated optical grating and prism couplers as (bio)chemical sensors. *SENSORS AND ACTUATORS*, 15:273–284, 1988.

- [17] S.A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [18] Carolin Peter. Evaneszent-Feld-DNA-Biosensor zur schnellen, zeitaufgelösten Detektion multipler Hybridisierungsereignisse. Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2003.
- [19] H. Raether. *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. Springer, 1988.
- [20] A. Rathsfeld. *USERGUIDE DIPOG-2.1*. Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik, 2007.
- [21] W. Buck P. Resnick. *Properties of Amorphous Fluoropolymers Based on 2,2-Bistrifluoromethyl-4,5-Difluoro-1,3-Dioxole*. Du Pont, 1993.
- [22] RT2005 Resonant Technologies GmbH. www.res-tec.de. (13.01.2009).
- [23] F. Pedrotti L. Pedrotti W. Bausch H. Schmidt. *Optik für Ingenieure*. Springer, 2005.
- [24] Gesa Schönberger. Zusammenhang zwischen Ernährungsweise und Gehalt an Schadstoffen im Blut. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2003.
- [25] Peter Stöcker. Herstellung und Charakterisierung eines Wellenleitermoden-Oberflächenplasmonen-Sensors für Echtzeitmessung. Diplomarbeit, University of Applied Sciences Wiesbaden, Januar 2002.
- [26] Farial A. Tanious, Binh Nguyen, and W. David Wilson. Biosensor-surface plasmon resonance methods for quantitative analysis of biomolecular interactions. In *BIO-PHYSICAL TOOLS FOR BIOLOGISTS: VOL 1 IN VITRO TECHNIQUES*, volume 84 of *METHODS IN CELL BIOLOGY*, pages 53–77. ELSEVIER ACADEMIC PRESS INC, 2008.
- [27] Michael Veith. Wechselwirkung von Oberflächenpolaritonen mit periodisch modulierten Grenzflächen. Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 1995.
- [28] F. Völklein. Physikalische Eigenschaften von Gasentladungen. 2007.
- [29] M Weisser, B Menges, and S Mittler-Neher. Refractive index and thickness determination of monolayers by multi mode waveguide coupled surface plasmons. *SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL*, 56:189–197, 1999.
- [30] Jochen Ziegler. Schichtpräparation und Charakterisierung von Wellenleitern aus Polymeren. Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2000.

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Links: Konfokale Messung und Rechts: Evaneszente Messung. Mit der evaneszenten Messmethode ist eine selektive Messung an der Oberfläche möglich. Hintergrundrauschen wird durch die lokale Ausleuchtung minimiert [22].	1
1.2.	Der einfallende Lichtstrahl regt die Hybridmode an. Durch die Anlagerung eines Analyten ändert sich die Feldverteilung der Hybridmode. Dies kann z.B. durch ein winkelabhängiges Reflexionsspektrum nachgewiesen werden.	2
2.1.	Aufbau von Biosensoren. (nach Riedel [14])	4
2.2.	Darstellung der ebenen Grenzfläche mit einer TM-Polarisierten Welle . . .	6
2.3.	Darstellung eines Wellenleiters. Die sich ausbreitende Welle wird an den Grenzflächen reflektiert, $n_2 > n_1, n_3$	7
2.4.	Die 0. und 1. Mode im Wellenleiter d_2 . Die Feldverteilung wurde mit der Transfer-Matrix Methode (ATSOS) simuliert. Die Simulationsdaten: $\lambda = 633nm$, $d_2 = 800nm$ $n_1 = 1.49$, $n_2 = 1.59$, $n_3 = 1.33$	8
2.5.	Betrag des magnetischen Feldes $ H $ eines in x-Richtung propagierenden Oberflächenplasmons. Senkrecht zur Metall-Dielektrikum-Grenzfläche (entspricht der x-y-Ebene) fällt das magnetische Feld exponentiell ab. In Ausbreitungsrichtung entspricht das Feld einer gedämpften Welle (aus [27]) . .	10
2.6.	Die Feldverteilung des Oberflächenplasmons an einer Gold - Dielektrikum - Grenzfläche. Die Daten: $\lambda = 633nm$, $\hat{n}_{Gold} = 0.19+i3.5$ [19] und $\hat{n}_{Dielektrikum} = 1.33 + i0.0$	10
2.7.	Feldverteilung der Moden bei $\lambda = 633nm$, $d_{Au} = 30nm$, $\hat{n} = 0.19 + i3.5$, $n_{DielektrikumI} = 1.33$ und $n_{DielektrikumII} = 1.0$. Das Long-Range-Plasmon (rote Linie) hat mit $d_L = 0.4\mu m$ eine größere Eindringtiefe in das Dielektrikum als das Short-Range-Plasmon (blaue Linie) mit $d_S = 0.14\mu m$	11
2.8.	Feldverteilung der Hybridmoden in einem unsymmetrischen (Bild links, $n_{Deckmedium} \neq n_{Substrat}$) und symmetrischen (Bild rechts, $n_{Deckmedium} = n_{Substrat}$) System ($\lambda = 633nm$); $n_{Deckmedium} = 1.33$, $\hat{n}_{Au} = 0.19 + i3.5$, $d_{Au} = 30nm$, $n_{WL} = 1.59$; Bild links: $d_{WL} = 350nm$, $n_{Substrat} = 1.49$; Bild rechts: $d_{WL} = 250nm$, $n_{Substrat} = 1.31$	13
2.9.	Die Mode wird durch Anpassung des k-Vektors des anregenden Lichts $k_{Photon,z} = k_{WL}$ angepasst. $n < n_{WL}$	14

2.10. Bild links: Schematische Darstellung der Dispersionsrelation für eine EM-Welle im Dielektrikum und eines Oberflächenplasmons. Bild rechts: Darstellung zur Gitteranregung. Die k-Vektoren werden durch den rezipoken Gittervektor G angepasst.	15
2.11. Darstellung der Grenzflächen in der Sensorkonfiguration.	16
2.12. Darstellung der Grenzfläche	17
3.1. Schematischer Aufbau des Sensors zur substratseitigen Anregung mit einem 5-Schicht-System. Das Umgebungsmedium und das Deckmedium werden als Halbraum betrachtet	19
3.2. Empfindlichkeit verschiedener Schichtsysteme bei variabler Wellenleiterdicke. Quelle: [10]. Beschriftung: Zwischenschicht Wellenleiter. Die Brechungsindizes der Materialien betragen: $n_{PS} = 1,6$; $n_{PMMA} = 1,49$; $n_{Quarz} = 1,46$; $n_{Moldf} = 1,31$	20
3.3. Vergleich der Empfindlichkeit und Sensitivität als Funktion der Wellenleiterdicke für die Sensorkonfigurationen aus Abb.:3.1	22
3.4. Das evaneszente Feld ist bei ca. 500nm in der Zwischenschicht auf 1/10 abgeklungen ($\lambda = 633nm$). Substrat: $n = 1.49$; Zwischenschicht: $d_{ZS} = 1\mu m$, $n_{ZS} = 1.31$; Wellenleiter: $d_{WL} = 0.2\mu m$, $n_{WL} = 1.59$; Gold: $d_{Au} = 0.03\mu m$, $\hat{n} = 0.19 + i3.5$; Deckmedium: $n_D = 1.33$	23
3.5. Simulation des Reflexionsspektrums für verschiedene Goldicken. Das Optimum ist bei $d_{Au} \approx 30nm$ erreicht. Das Minimum im Reflexionsspektrum zeigt eine Hybridmodenanregung an.	24
3.6. WINGITTER Simulation mit Umrechnung des inneren Winkels θ_i zu dem äußerem Winkel θ_a	25
3.7. Aufbau eines 3-Schichtsystems; Links: Substratseitige Einstrahlung; Rechts: Einstrahlung auf der Goldseite	25
3.8. Das Reflexionsspektrum des 3-Schichtsystems bei substratseitiger Einstrahlung. Das Oberflächenplasmon wird an der Grenzfläche Gold/Substrat bei $\theta = 26^\circ$ angeregt.	26
3.9. Das Reflexionsspektrum des 3-Schichtsystems bei goldseitiger Einstrahlung. Der Anregungswinkel von $\theta = 11.5^\circ$ entspricht der grünen Feldverteilungskurve.	27
3.10. Aufbau zur Simulation eines Sinusgitters. Die Abbildung zeigt zur Veranschaulichung das FE- Netz mit grober Maschenweite. Es wurde mit einer Gitterkonstante von $g = 505nm$, einer Gitteramplitude von $H = 40nm$ und einer Wellenlänge von $\lambda = 633nm$ simuliert. Das Licht wird von der Substrat-Seite eingekoppelt.	28
3.11. Das Simulationsergebnis zeigt nur marginale Unterschiede im Reflexionsspektrum für das 5-Schichtsystem mit Sinus-Profil. Bei 8.2° wird die Hybridmode angeregt. Dadurch verringert sich die reflektierte Intensität.	29
3.12. Simulation des Reflexionsspektrums für verschiedene Gitterhöhen	30

3.13. Vergleich des Sensors mit zwei verschiedenen Gitterkonstanten g und unterschiedlichen Deckmedien. Mit einer Gitterkonstanten $g = 540nm$ wird eine zweite Hybridmode bei $\theta = 7.5^\circ$ angeregt.	31
3.14. Feldverteilung im optimierten Sensor für zwei verschiedene Deckmedien mit $\Delta n_D = 0.034$. Daraus berechnet sich $\Delta N_{eff} = 0.033 \Rightarrow \Delta N_{eff} \approx \Delta n_D$	32
3.15. Die Winkeländerung im Reflektionsspektrum für $\Delta N_{eff} = 0.01$	33
3.16. Direkter Vergleich der Reflektionsspektren eines gittergekoppelten Hybridmodensensors mit einer Kretschmann Konfiguration ($n_{Prisma} = 1.8$; $\hat{n}_{Au} = 0.19 + i3.5$ und $d_{Au} = 50nm$) für zwei verschiedene Deckmedien.	34
4.1. Schematische Darstellung des Messaufbaus [22]	36
4.2. Der SPR-OWS Messaufbau	36
4.3. Probenhalter mit Flow Cell und Sensor. Mit den Halteklammern wird der Sensor befestigt.	37
4.4. Schema der Messnadel und des Oberflächenprofils	38
4.5. Darstellung der Rauigkeit Ra des Rauheitsprofils $Z(x)$ [8]	38
4.6. Bild links: Die Messanordnung zur Kontaktwinkelmessung. Bild rechts: Kontaktwinkel von Wasser ($3\mu L$) auf Teflon, $\Theta = 122^\circ$	39
4.7. Strom-Spannungscharakteristik eines Argon-Plasma (Quelle: [28])	40
4.8. Aufbau der Prägeapparatur. Die Heizplatte wird durch einen Widerstandsdraht beheizt. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem PT-Widerstand in der Heizplatte. Auf der Heizplatte wird das Gitter-Master erhitzt. Die zu prägende Probe ist an der Unterseite der Prägemasse mit einer Schraube fixiert.	41
4.9. Das Innere des Rezipienten. Im Hochvakuum ($p < 5 \cdot 10^{-6} mbar$) sublimiert das im Tiegel erhitzte Gold u.a. auf der Probe. Die Dicke der Goldschicht wird mit dem Schwingquarz bestimmt.	42
4.10. Profil der Glasoberfläche. Die Profilhöhe weicht 200 nm von der 0 nm Linie ab, bei einer Messstrecke von 10mm.	43
4.11. Reflexionsspektrum des PMMA-Substrats mit TM-Polarisiertem Licht. $\theta_B = 56.2^\circ \pm 0.1^\circ$	44
4.12. Kontaktwinkel von Wasser auf PMMA; Links: Vor Plasmabehandlung mit $\Theta = 70^\circ$; Rechts: Nach Plasmabehandlung, $\Theta = 33^\circ$	44
4.13. Das Rauheitsprofil einer PMMA-Probe, gemessen über eine Messstrecke von $1000\mu m$. $Ra \approx 30\text{\AA}$	45
4.14. Die Schichtdicke als Funktion der Drehzahl für Teflon 6% in FC75. Der Fehler beträgt ca. 10%	46
4.15. Oberflächenprofil für eine Teflon-Schicht, aufgetragen auf Glas mit 6000RPM, $Ra \approx 3nm$	46
4.16. Kontaktwinkel von Wasser ($3\mu L$) auf Teflon; Links: Vor Plasmabehandlung $\Theta = 122^\circ$; Rechts: Nach Plasmabehandlung $\Theta = 91^\circ$	47
4.17. Stufenprofil eines Schichtsystems, auf Glas aufgeschleudert, bestehend aus Teflon (7000RPM, $d=843nm$) und PS (6000RPM, $d=204nm$).	47
4.18. Form und Größe des Gitter-Masters 505/50	48

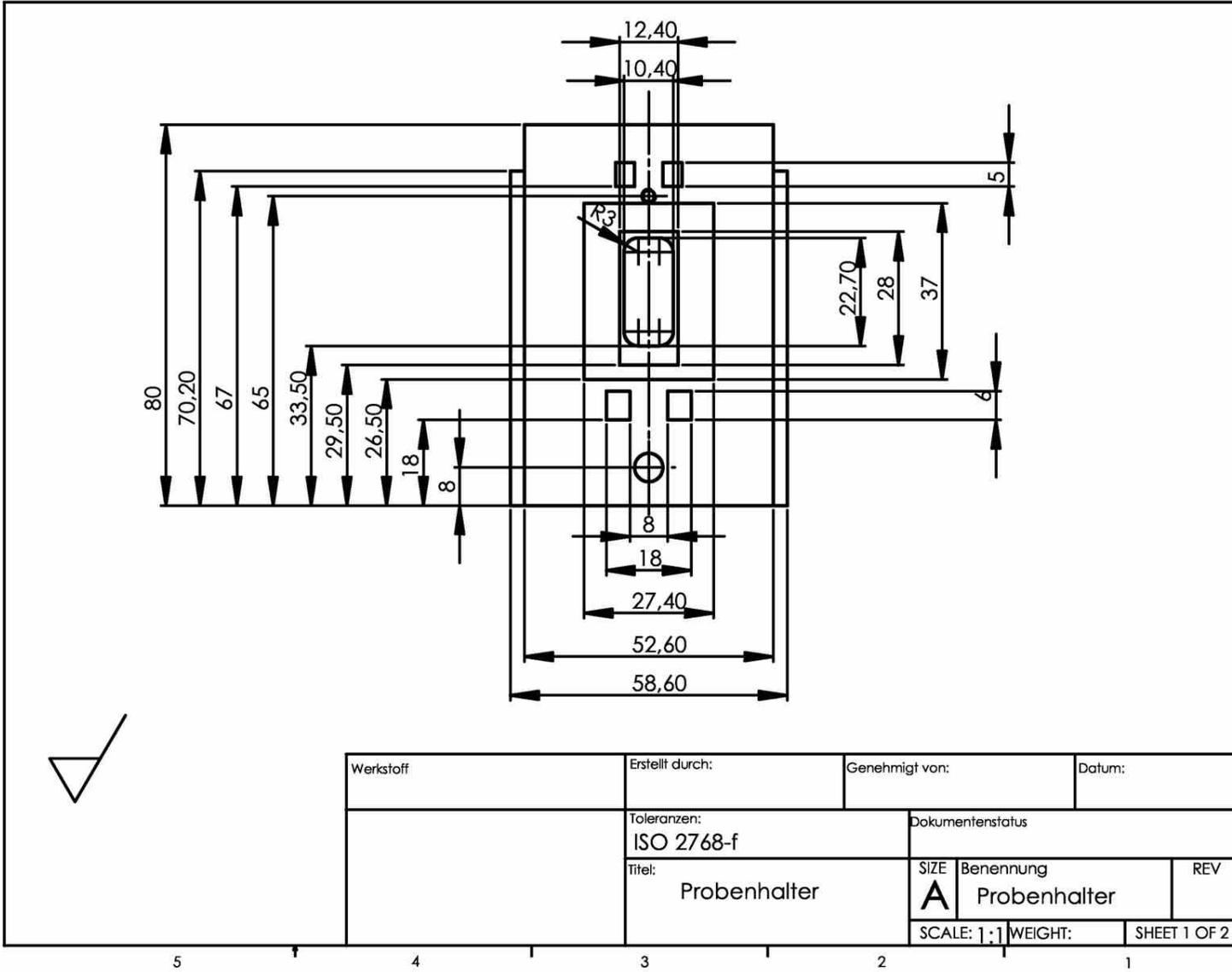
4.19. Littrow-Anordnung zum Messen des Beugungswinkels [23]	49
4.20. AFM-Aufnahme der Topgraphie (Bild links). Die Profilansicht (Bild rechts) zeigt die Gitteramplitude des Masters 505/50.	50
4.21. AFM-Aufnahme der Topgraphie (Bild links). Die Profilansicht (Bild rechts) zeigt die Gitteramplitude der geprägten Struktur.	50
4.22. Bestimmung der Goldparameter durch eine SPR-Messung mit der Kretschmann-Konfiguration. Der einfallende Strahl wird an der Goldschicht reflektiert. Bei Anregung des Oberflächenplasmons vermindert sich die reflektierte Intensität.	51
4.23. Anfitzen der SPR-Messung durch eine Simulation des Glas-Gold-Schichtsystems mit den Fresnel Gleichungen: $n_{Prisma} = n_{Glas} = 1.515$, $d_{Au} = 55,4nm$, $\hat{n}_{Au} = 0.190 + i3.537$. Das Oberflächenplasmon wird bei einem Winkel von $\theta = 42.8^\circ$ angeregt.	51
5.1. Aufbau des Sensors	53
5.2. Reflexionsspektrum des Sensors für zwei verschiedene Deckmedien mit $\Delta n_D = 0.034$	54
5.3. Die Feldverteilung im Sensor für zwei verschiedenen Deckmedien, $n_{D1} = 1.334$ (blaue Kurve) und $n_{D2} = 1.348$ (grüne Kurve).	55

Tabellenverzeichnis

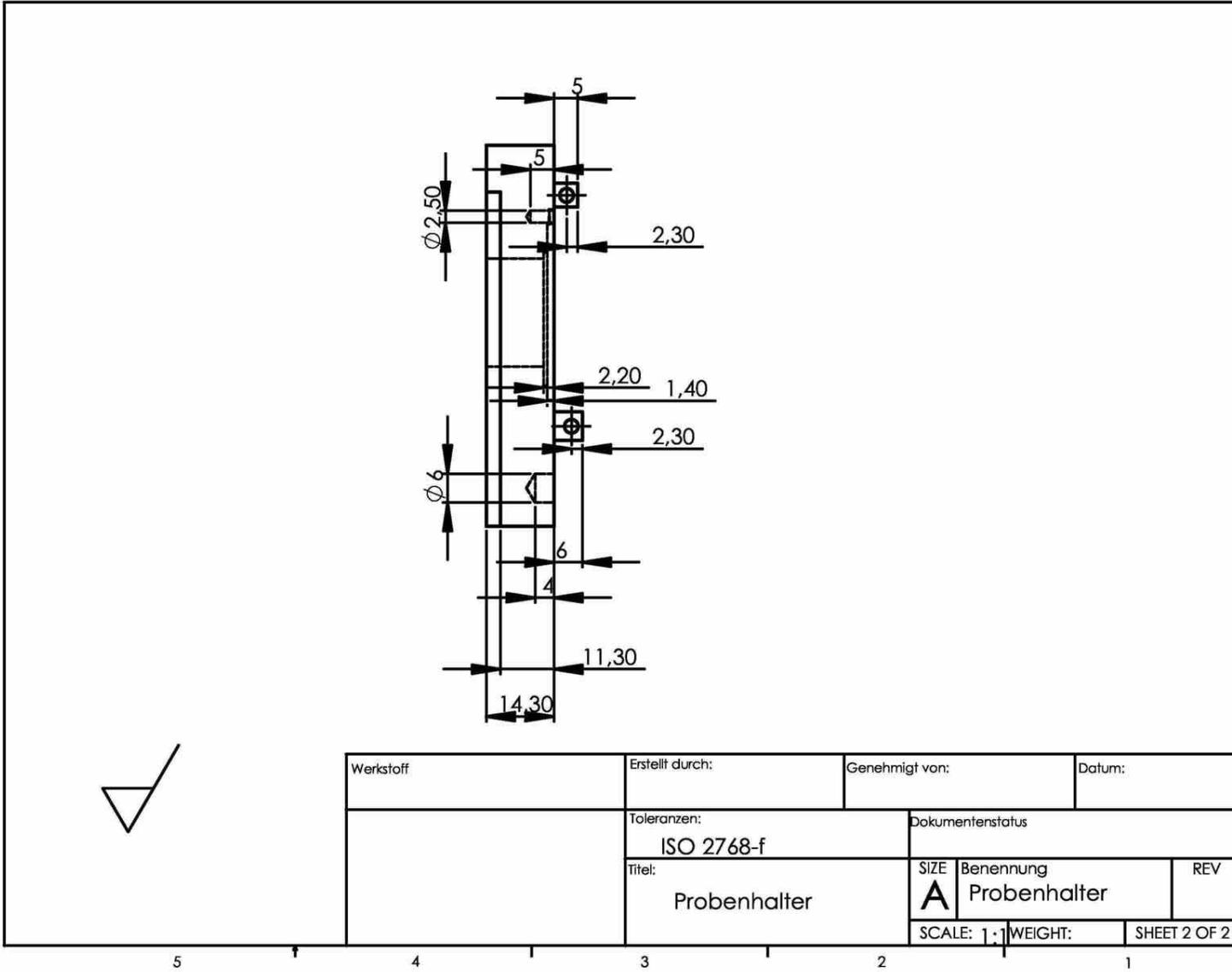
3.1. Materialien der Sensorsysteme aus Abb.: 3.2	21
3.2. Parameter zur Simulation der Empfindlichkeit	21
3.3. Parameter zur Simulation der Sensitivität	22
3.4. Schichtparameter für die Optimierung der Golddicke d_{Au} bei $\lambda = 633nm$	24
3.5. Schichtparameter für die Optimierung der Gitterhöhe H bei $\lambda = 633nm$	29
3.6. Schichtparameter für die Optimierung der Gitterkonstanten g	31
3.7. Die Schicht- und Gitterparameter mit den möglichen Optimierungsschritten(Quelle n_{PS} und n_{PMMA} : [6])	32
4.1. Die gewählten Parameter zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit	38
4.2. Daten des PMMA Substrates	45
4.3. Eigenschaften der Teflon(5%)- Zwischenschicht, aufgeschleudert auf Glas mit 6000RPM	48
4.4. Eigenschaften des PS- Wellenleiters, aufgeschleudert auf plasmabehandeltes Teflon mit 6000RPM, Lösung 4.8% PS in Toluol	48
4.5. Daten einer auf Glas aufgedampften Goldschicht	52
5.1. Herstellungsparameter für den Sensor	54

A. Anhang

Fertigungszeichnung des Probenhalters



XV



B. Danksagung

Bei Herrn Prof. Uwe Langbein bedanke ich mich für die Vermittlung und freundliche Betreuung der Diplomarbeit.

Für die engagierte Betreuung und für das interessante Thema danke ich meinen Korreferenten Bernhard Menges vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung.

Für die Anfertigung der AFM-Aufnahmen danke ich Helma Burg.

Der feinmechanischen Werkstatt danke ich für die professionelle Realisierung meiner Aufträge.

Jügen Worm danke ich für die Programmierung der Wingitter Erweiterung.

Danke auch an Andreas Unger und dem ganzen Arbeitskreis Materialforschung für das angenehme Arbeitsklima.

Mein herzlichster Dank gilt meinen Eltern und meiner Familie für jegliche Unterstützung während meines Studiums.

C. Lebenslauf

Holger Halberstadt

Persönliche Daten

Adresse: Ernst Ludwig Str. 16
55576 Badenheim

Geboren am: 21. März 1984

Ort: Bad Kreuznach

Nationalität: deutsch

Schulbildung

1994 – 2000 Regionale Schule Sprendlingen, Sekundarabschluss I

2003 – 2004 Fachoberschule Bingen, Fachrichtung Elektrotechnik, Abschluss: Fachhochschulreife

Berufsausbildung

2000 – 2003 Berufsausbildung zum Physiklaborant, Firma Schott AG in Mainz

Studium

Seit Okt. 2004 Fachhochschule Wiesbaden, Fachbereich Ingenieurwissenschaften, Diplomstudiengang Physikalische Technik

19. Januar 2009