Hochschule RheinMain
University of Applied Sciences
Wiesbaden Rüsselsheim Geisenheim

Entwicklung eines gittergekoppelten Sensors für Kinetik-Messungen an CYTOP Fluorpolymer

Bachelorarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades Bachelor of Science

vorgelegt am

Fachbereich Ingenieurwissenschaften im Studiengang Physikalische Technik in Kooperation mit dem Max- Planck- Institut für Polymerforschung in Mainz

Wintersemester 2011/ 12

Referent: Prof. Dr. rer.- nat habil. Uwe Langbein

Korreferent: Dipl.- Ing. Bernhard Menges

von

Michael Strasser

Große Kirchenstraße 2-4

55252 Mainz Kastel

7. Semester Physikalische Technik

458536

Mainz- Kastel Januar 2012

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.

Mainz- Kastel, den 13 Januar 2012

„Der Mensch hat dreierlei Wege klug zu handeln: durch Nachdenken ist der edelste, durch Nachahmen der einfachste, durch Erfahrung der bitterste.“

Kongzi

chinesischer Philosoph und Staatsmann

**27.08.551 v. Chr. in Qutu †11.04.479 v. Chr. in Qutu*

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **7**

2 Theoretische Grundlagen **8**

2.1 Optik an Vielschichtsystemen *8*

2.1.1 Die 2x2 Transfermatrix Methode 8

2.1.2 Wellenleitung in Schichtsystemen 12

2.1.3 Optische Eigenschaften von Metallen 14

2.1.4 Oberflächen-Plasmon 15

2.1.5 ATR- Spektroskopie 22

2.1.6 Metallfilm-verstärkte Leckmodenspektroskopie 24

2.2 Rayleigh Näherung *28*

2.2.1 Floquet- Bloch- Theorem 29

2.2.2 Rayleigh- Entwicklung und Hypothese 29

2.3 Effektiv-Medium Theorie *30*

2.4 Diffusion in Polymerfilmen *33*

2.5 Polymere an Grenzflächen *36*

3 Design und Herstellung des Sensors **39**

3.1 Design des Schichtsystems *39*

3.1.1 Auswahl des Substrates 40

3.1.2 Auswahl des Metalls 41

3.1.3 Optimierung der Wellenleiterschicht 42

3.1.4 Optimierte Schichtkonfiguration 44

3.2 Gitterdesign *45*

3.3 Verwendetes Deckmedium und Lösungsmittel *46*

3.4 Linsensystem *47*

3.5 Herstellung und Charakterisierung des Sensors *48*

3.5.1 Erzeugen der Gitterstruktur 48

3.5.2 Thermisches Aufdampfen einer Metallschicht 51

3.5.3 Spin-coating Verfahren 51

3.5.4 Bestimmung der Gitterkonstante 52

3.5.5 Profilometer 53

3.5.6 Rasterkraftmikroskop 54

4 Messaufbau und experimentelle Ergebnisse **55**

4.1 Optischer Messaufbau *55*

4.1.1 Dampfdruck-Kalibrator 57

4.1.2 Zeilenkamera 57

4.2 Charakterisierung des Sensors *58*

4.2.1 Bestimmen der Gitterkonstante mit dem Littrow-Reflex 58

4.2.2 Bestimmung der Schichtparameter mit der Transfer-Matrix-Methode 58

4.2.3 Charakterisierung des Sensors durch das AFM 62

4.3 Kinetik-Messung mit dem Dampfdruck-Kalibrator an der TM0- und TM1-Mode *64*

4.4 Abweichende Ergebnisse der ersten Messungen *67*

4.5 Kinetik-Messung an der Grenzfläche und im Volumenmaterial *68*

4.6 Diskussion und Hypothese unterschiedlicher Diffusionskonstanten *70*

5 Zusammenfassung **72**

6 Danksagung **73**

7 Abbildungsverzeichnis **74**

8 Tabellenverzeichnis **78**

9 Literaturverzeichnis **79**

10 Anhang **82**

Abstract

Diffusion in polymers is important in many applications such as coatings, sensor devices, fuel cells and drug delivery. To understand the transport process in these applications, the role of the interface becomes more important. Previous researches of polymers at interfaces showed a difference of polymer conformation from bulk to interface. The affinity of the polymer chains to the interface is crucial. Diffusion measurement can be used to describe the density of polymer chains. The aim of the project is to study the diffusion of polymers at interface and in bulk simultaneously on one sample. Therefore, metal-enhanced waveguide sensors are used to excite a surface plasmon resonance (SPR) and an optical waveguide mode at the same time [10].

1 Einleitung

Mit der voranschreitenden Miniaturisierung in der Technik verändern sich die Ansprüche an die verwendeten Werkstoffe. Die Eigenschaften von dünnen Polymerfilmen können sich im Bezug zu ihrem Volumenmaterial drastisch unterscheiden [1]. Die Diffusion von chemisch ähnlichen Gasen, ermöglicht durch die freie Beweglichkeit der Molekülketten [2], sei hier von besonderem Interesse. Wie bereits gezeigt wurde, besitzt das angrenzende Medium großen Einfluss auf Polymerkettendichte und Diffusionsverhalten in dem Grenzgebiet [35].

Die optische Detektion von Interaktionen an Grenzflächen oder dünnen Filmen im nm-Bereich basiert auf der Oberflächen-Plasmon Resonanz (engl. „surface plasmon resonance“- SPR), die im Jahre 1902 von R. Wood entdeckt wurde. Diese „Anomalie“ beschreibt den Effekt, der zwischen Licht und einer Metall-Dielektrikum Grenzfläche auftritt. Die Interpretation des Phänomens lieferten rund 60 Jahre später Kretschmann und Otto, die feststellten, dass monochromatisches Licht das quasi-freie Elektronengas unter einem definierten Winkel in Resonanz versetzt und es dadurch zu einem Intensitätsverlust des reflektierten Lichtes kommt [3-4].

Seitdem hat sich ein breites Spektrum um die Oberflächen-Plasmon- und Wellenleiter Spektroskopie (engl. "optical waveguide spectroscopy“- OWS) gebildet. Häufige Anwendungen der Sensoren finden sich in der Chemie, Medizin oder Umweltüberwachung, bei der die Konzentration von Schadstoffen oder anderen giftigen Gasen in Luft oder Wasser interessant ist [2]. Die Ab- und/oder Adsorption von Molekülen in ein Trägermedium bewirkt eine Brechungsindexänderung, die bei der Detektion in einer Winkelverschiebung der Modenresonanz aufgenommen werden kann [6]. Durch die Kombination der beiden Messverfahren ist es möglich, die Diffusion im Volumenmaterial (mit der Wellenleiter Spektroskopie) und im Grenzflächen Gebiet (durch die Oberflächen-Plasmon Spektroskopie) zu detektieren. Untersuchungen von Podgorsek und Franke konnten bereits belegen, dass ein Unterschied des Diffusionsprozesses zwischen Volumen- und Grenzflächengebiet detektiert werden kann [5]. Eine Beschreibung der Polymerkettendichte nahe einer Grenzfläche, die Einfluss auf das Diffusionsverhalten besitzt, liefert erstmals die Monte-Carlo-Simulation von Baschnagel et al [18]. Versuche haben bestätigt, dass die Anziehungskräfte zwischen Polymer und Grenzfläche entscheidenden Einfluss auf die Polymerkettendichte, sowie den Diffusionskoeffizient besitzen [1,21].

Diese Arbeit hat das Ziel, einen gittergekoppelten Sensor zu designen, mit dem ein Oberflächen-Plasmon und eine Wellenleitermode zeitgleich detektiert werden können. Mit dieser Eigenschaft soll eine gleichzeitige Kinetik-Messung im Volumen- und Grenzbereich ermöglicht werden.

2 Theoretische Grundlagen

Im Kapitel der „Optik an Vielschichtsystemen“ bildet die Transfermatrix das Grundgerüst für die Optik an Vielschichtsystemen. Mit den Fresnelschen Formeln ist sie eine elegante Methode für die Berechnung der Reflektion, bzw. Transmission-Eigenschaften beliebiger Konfigurationen. Die verschiedenen Resonanzphänomene der Mehrschichtsysteme sind in den Kapiteln des Oberflächen-Plasmons- und Leckmodenspektroskopie eingehend erklärt [11].

Die Veränderung der optischen Eigenschaften durch Mischung mehrerer Stoffe wird in der „Effektiv Medium Theorie“ abgehandelt. Die Ursache dieser Veränderung folgt in den letzten Kapiteln, charakterisiert durch das Fick´sche Gesetz und die Theorie der Polymerkettenkonfiguration an Grenzflächen [18,19].

2.1 Optik an Vielschichtsystemen

Die Optik an Vielschichtsystemen geht in der Betrachtung von dünnen Schichten aus. Die Transfermatrix Methode stellt die zentrale Rolle der Beschreibung von Reflektions- bzw. Transmissionseigenschaften eines Schichtsystems dar. Anschließend wird die Wellenleitung in einem einfachen planaren Wellenleiter beschrieben, gefolgt von den optischen Eigenschaften eines Metalls und der Anregung eines Oberflächen-Plasmon. Abgeschlossen mit der Metallfilm-verstärken-Leckwellenspektroskopie erfasst dieses Kapitel die wesentlichen Effekte, die bei der Kinetik-Messung genutzt werden.

2.1.1 Die 2x2 Transfermatrix Methode

Eine häufige Verwendung von Mehrschichtsystemen in der Optik macht eine mathematische Beschreibung dieser Systeme unerlässlich. Mit der Transfermatrix Methode lassen sich sowohl Reflektions- und Transmissionseigenschaften eines Schichtsystems bestimmen, wie auch geführte Moden oder Plasmonenmoden ermittelt. Das folgende Kapitel basiert auf einer Arbeit von Podgorsek [11].

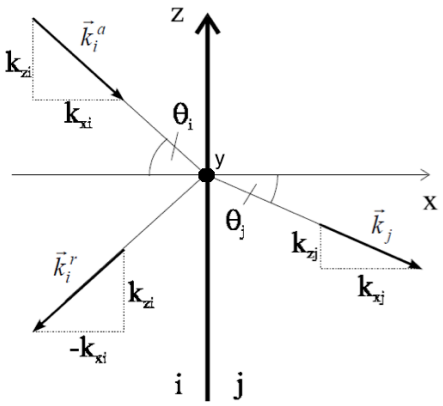


Abbildung 1: Brechung und Reflexion einer ebenen Welle an einer Grenzfläche. Die y-z-Ebene ist als Einfallsebene definiert.

Der Übergang einer ebenen Lichtwelle von einem Medium i in das angrenzende Medium j wird durch die Fresnelschen Formeln beschrieben. Die Reflektion, bzw. Transmission der Feldamplitude ist von dem Einfallswinkel der ebenen Welle abhängig. Die Normalkomponente des Wellenzahlvektors $\vec{k}$ wird unter einem Einfallswinkel θ_i einer einfallenden Welle im Medium i wie folgt beschrieben:

$$k_{xi} = \sqrt{k_0^2 \tilde{n}^2 - k_{zi}^2} \qquad (2.\ 1)$$

Der Betrag des Wellenvektors im Vakuum ist

$$k_0 = 2\pi/\lambda\ . \qquad (2.\ 2)$$

Der komplexe Brechungsindex des Mediums wird durch

$$\tilde{n}_i = n_i + ik_i \qquad (2.\ 3)$$

beschrieben. Der imaginäre Teil beschreibt die Absorption und ist für transparente Dielektrika $k_i \approx 0$. Damit entspricht der Brechungsindex dem Realteil: $\tilde{n}_i = n_i$

Die Wellenvektorkomponente parallel zur einfallenden Ebene k_{zi} bleibt bei dem Übergang von Medium i zu Medium j erhalten. Dies entspricht der Definition des Snelliusschen Brechungsgesetzes. Es beschreibt die Brechung eines Lichtstrahls bei dem Übergang von einem transparenten Medium in ein angrenzendes ebenfalls transparentes Medium. Die Absorption wird dabei nicht beachtet.

$$\mathrm{k_{zi}} = \mathrm{n_i k_0 \sin\theta_i} = \mathrm{n_j k_0 \sin\theta_j} = \mathrm{k_{zj}} \qquad (2.\ 4)$$

$$n_i sin\theta_i = n_j sin\theta_j \qquad (2.\ 5)$$

Die Reflektions- und Transmissionskoeffizienten r_{ij} bzw. t_{ij} sind polarisationsabhängig beschrieben durch:

S- Polarisiertes Licht (senkrecht zur y-z-Ebene)

$$r_{ij}^{\perp} = \frac{k_{xi} - k_{xj}}{k_{xi} + k_{xj}} \qquad (2.\ 6)$$

$$t_{ij}^{\perp} = \frac{2k_{xi}}{k_{xi} + k_{xj}} \qquad (2.\ 7)$$

P- Polarisiertes Licht (parallel zur y-z-Ebene)

$$r_{ij}^{\parallel} = \frac{n_j^2 k_{xi} - n_i^2 k_{xj}}{n_j^2 k_{xi} + n_i^2 k_{xj}} \qquad (2.\ 8)$$

$$t_{ij}^{\parallel} = \frac{2 n_i n_j k_{xi}}{n_j^2 k_{xi} + n_i^2 k_{xj}} \qquad (2.\ 9)$$

Für die Berechnung von Simulationsprogrammen ist es sinnvoll, die Fresnelschen Formeln über die k_x- Komponente darzustellen. Somit kann für jede Schicht der Reflektions, bzw. Transmissionskoeffizient bestimmt werden.

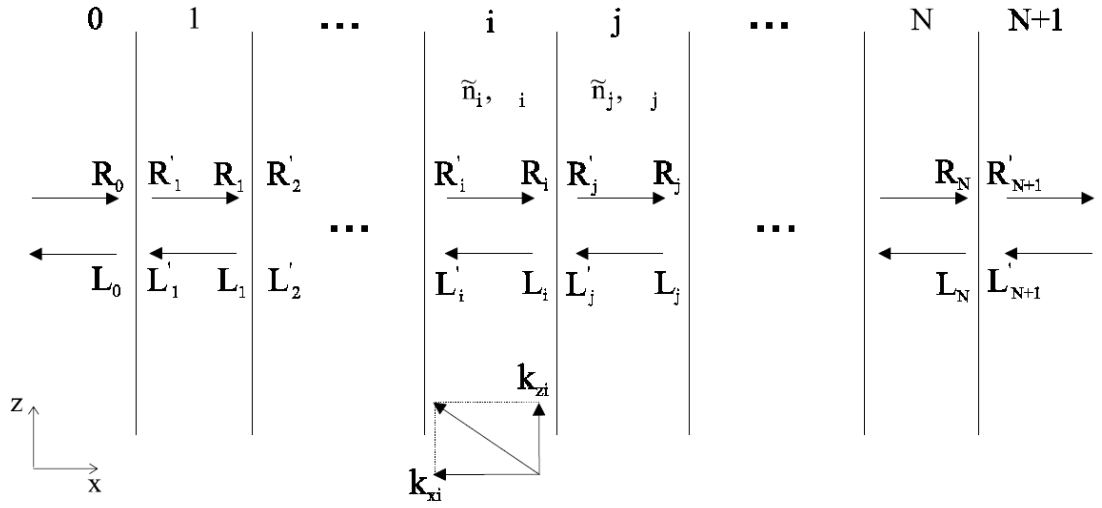


Abbildung 2: Schichtensystem (N+2) bestehend aus N Schichten und den Halbräumen 0 und N+1

In jeder Schicht wird eine Linearkombination aus in positiver und negativer x-Richtung laufenden Wellen eingesetzt, um die stationäre Helmholtz-Gleichung für ein (N+2) Schichtsystem, wie in Abbildung 2 veranschaulicht, zu erfüllen.

$$E_i(x) = R_i e^{ik_{xi}x} + L_i e^{-ik_{xi}x} \qquad (2.\ 10)$$

Die Amplituden der positiven- bzw. negativen Laufrichtung werden durch R_i bzw. L_i beschrieben. s-polarisiertes Licht besitzt nur eine E- Feldkomponente die senkrecht auf der Einfallsebene steht, also in y-Richtung. Das p-polarisierte Licht mit einem Feldvektor in der Einfallsebene, besitzt y- und z-Komponenten. In Abbildung 2 zu sehen sind die Teilwellen auf der rechten Seite einer Grenzfläche folgend markiert, R' und L'.

Für die Berechnung mit dem idealisierten Modell werden Stetigkeitsbedingungen von dem einen Medium in das angrenzende Medium angenommen. Diese lassen sich durch die Maxwell Gleichungen herleiten. Es lässt sich zeigen das E_y, E_z, H_y und H_z bei dem Übergang stetig ist [22].

Durch diese Stetigkeitsbedingung lässt sich eine lineare Abbildung der Amplitudenvektoren links $\begin{pmatrix} R_i \\ L_i \end{pmatrix}$ und rechts $\begin{pmatrix} R_i^{'} \\ L_i^{'} \end{pmatrix}$ von der Grenzfläche herleiten.

$$\begin{pmatrix} R_i \\ L_i \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{bmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} R_j^{'} \\ L_j^{'} \end{pmatrix} = D_{ji} \begin{pmatrix} R_j^{'} \\ L_j^{'} \end{pmatrix} \qquad (2.\ 11)$$

Die Übergangsmatrix von Schicht i nach j ist durch D_{ji} definiert. Die Reflexion, bzw. Transmission der Welle bei dem Schichtübergang ist nach den Fresnelschen Formeln mit den Koeffizienten r_{ij} bzw. t_{ij} gegeben.

Die Amplitudenvektoren links und rechts einer Schicht unterscheiden sich durch eine Laufphase ϕ_i voneinander. Die Phasendifferenz wird durch die x-Komponente des Wellenzahlvektors und die Schichtdicke d_i festgelegt.

$$\phi_i = k_{xi} d_i = k_0 \sqrt{\tilde{n}_i^2 - (n_i \cdot sin\, \theta_i)^2} \cdot d_i \qquad (2.\ 12)$$

Eine Phasenmatrix P_i erfasst die jeweilige Phasenverschiebung der Schicht i.

$$\begin{pmatrix} R_i^{'} \\ L_i^{'} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-i\phi_i} & 0 \\ 0 & e^{i\phi_i} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} R_i \\ L_i \end{pmatrix} = P_i \begin{pmatrix} R_i \\ L_i \end{pmatrix} \qquad (2.\ 13)$$

Fügt man nun Gleichung (2.11) und (2.13) zusammen, erhält man:

$$\begin{pmatrix} R_i^{'} \\ L_i^{'} \end{pmatrix} = P_i \begin{pmatrix} R_i \\ L_i \end{pmatrix} = P_i D_{ji} \begin{pmatrix} R_j^{'} \\ L_j^{'} \end{pmatrix} \qquad (2.\ 14)$$

Für das beschriebene Multischichtsystem, bestehend aus N Zwischenschichten und zwei Halbräumen je Schicht, lässt sich der Amplitudenvektor des linken- und rechten Halbraums über eine Matrix *M* in Beziehung setzen.

$$\begin{pmatrix} R_0 \\ L_0 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} R_{N+1}^{'} \\ L_{N+1}^{'} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} R_{N+1}^{'} \\ L_{N+1}^{'} \end{pmatrix} \qquad (2.\ 15)$$

Die gesamte Transfermatrix *M* ergibt such aus dem Produkt der einzelnen Phasen- und Übergangsmatrizen:

$$M = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} = D_{01} \prod_{i=1}^{N} P_i D_{i,i+1} \qquad (2.\ 16)$$

Mit dieser Matrix lassen sich für beliebige Schichtsysteme die Transmissions- und Reflektions-Koeffizienten, sowie die Ausbreitung durch die Schicht geführter Wellen k_z berechnen.

2.1.2 Wellenleitung in Schichtsystemen

Optische Wellenleiter nutzen den Effekt der Totalreflektion, um Lichtwellen in einem Wellenleiter zu führen. Der Wellenleiter ist dabei von niederbrechenden Medien umgeben. Ausgehend von der Sensorkonfiguration, wird die Wellenleitung für ein asymmetrisches Schichtsystem beschrieben [23].

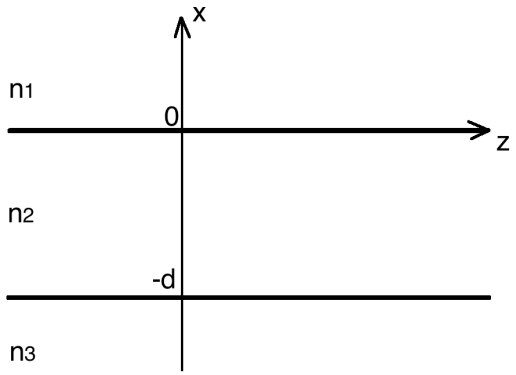


Abbildung 3: Darstellung eines beliebigen asymmetrischen Schichtsystems. Die obere Schicht für x>0 wird als Substrat bezeichnet. Die mittlere Schicht als Wellenleiter und die unterste als Deckmedium.

Die Gebiete und deren Brechzahlen sind nun definiert durch:

$$n(x) = \begin{cases} n_1, & 0 < x \\ n_2, & -d < x < 0 \\ n_3, & x < -d \end{cases} \qquad (2.\ 17)$$

Der Durchmesser der wellenleitenden Schicht sei d, deren Brechzahl größer ist als die der umgebenden Medien $n_1 < n_3 < n_2$.

Die Wellenführung im Schichtsystem kann nun durch die einzelnen ebenen Wellen in jeder Schicht und die Stetigkeitsbedingungen an den Grenzflächen gelöst werden. Für eine ebene, monochromatische Welle propagierend in z-Richtung können die Maxwell Gleichungen nun formuliert werden zu:

$$\nabla \times H = i\omega\varepsilon_0 n^2 E \qquad \nabla \times E = -i\omega\mu H \qquad (2.\ 18)$$

Der Brechungsindex n wird nun durch die einzelnen Schichten bestimmt. Unter der Annahme das die Medien entlang der z-Achse homogen sind, können die Lösungen der Wellengleichungen formuliert werden als:

$$E(x,t) = E_\mu(x) \cdot e^{i(\omega t - k_z \cdot z)}$$

$$H(x,t) = H_\mu \cdot e^{i(\omega t - k_z \cdot z)} \qquad (2.\ 19)$$

Die Modenzahl wird mit μ angegeben. Durch Einsetzen und Eliminieren des magnetischen Feldes ergibt sich.

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{\omega}{c} n\right)^2 - k_z^2\right] E_\mu(x) = 0 \qquad (2.\ 20)$$

Als eine notwendige Bedingung für die Wellenführung im Schichtsystem muss an den Grenzflächen stets Totalreflektion auftreten. Anders formuliert, der Ausdruck $\left(\frac{\omega}{c}\mathrm{n}\right)^2 - \mathrm{k}_z^2$ muss <0 für n_3 und >0 für n_2 sein. Es gilt also:

$$\frac{\omega}{c} n_2 > k_z > \frac{\omega}{c} n_3 \qquad (2.\ 21)$$

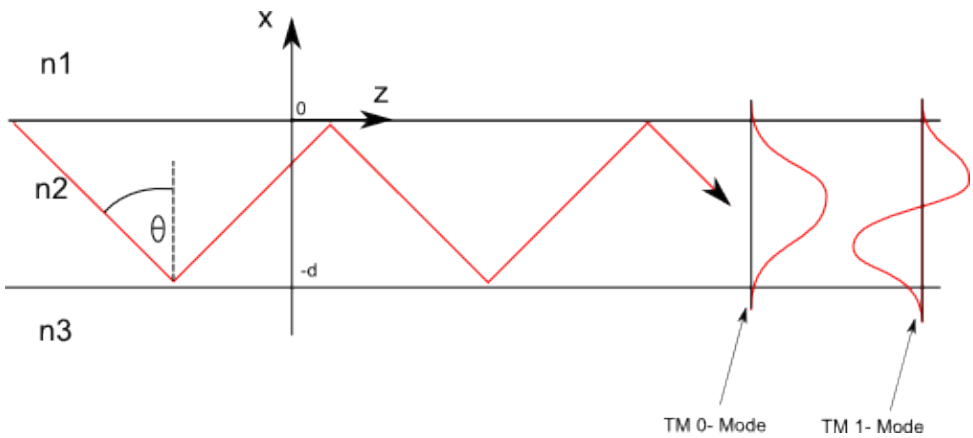


Abbildung 4: Die geführten Wellen im asymmetrischen Schichtsystem nennt man Moden. Eine Bedingung für geführte Moden ist die Totalreflektion an den Grenzflächen.

Für die soeben genannte Bedingung bildet sich eine sinusförmige Welle in der Schicht $(0 > x > -d)$ aus. Dies lässt sich aus Formel (2.20) folgern, die für den beschriebenen Fall $\left(\frac{1}{E}\right)\left(\frac{\partial^2 E}{\partial x^2}\right) > 0$ ist. In den angrenzenden Medien n_1 und n_3 tritt trotz der Totalreflektion eine elektromagnetische Welle auf, die evaneszente Welle genannt wird und exponentiell in x-Richtung abnimmt. Dieses Phänomen wird auch als Goos-Hänchen-Effekt [29] bezeichnet. Die Eindringtiefe kann durch den Einfallswinkel und die Brechzahlen modifiziert werden [12].

$$d = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{(n_2 \cdot sin\,\theta) - n_3^2}} \qquad (2.\ 22)$$

Die Bedingung ermöglicht es, eine Lösung für $E(x)$ zu finden, welche die Stetigkeitsbedingungen erfüllt und gleichzeitig einen exponentiellen Abfall in den Bereichen $x > 0$ und $x < -d$ zulässt. Die sich ausbildende Welle im Wellenleiter wird auch geführte Mode genannt und besitzt die Eigenschaften einer stehenden Welle.

2.1.3 Optische Eigenschaften von Metallen

Metalle besitzen neben ihrer Leitfähigkeit durch das quasi freie Elektronengas einige optische Eigenschaften, die in diesem Kapitel beschrieben werden [12, 24].

Bei dem Eindringen einer elektromagnetischen Welle in ein Metall wird das EM- Feld absorbiert. Dies geschieht durch Zusammenstoßen der Elektronen aus dem quasi-freien-Elektronengas mit dem angeregten Atomgitter. Dabei entsteht Joul´sche Wärme im Metallfilm und die Dielektrizitätskonstante erhält eine komplexe Komponente.

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_0(\varepsilon_r' - i\varepsilon_r'') = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \qquad (2.\ 23)$$

Der imaginäre Teil beschreibt die Absorption eines Metalls und lässt sich aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnen.

$$\varepsilon_r'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \qquad (2.\ 24)$$

Äquivalent ist die Darstellung mit der komplexen Brechzahl die über die Maxwell- Beziehung

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}^2 \qquad (2.\ 25)$$

mit der Dielektrizitätskonstante verknüpft ist.

2.1.4 Oberflächen-Plasmon

Grenzflächen-gebundenes Oberflächen-Plasmon (engl. Surface Plasmon) wird häufig für optische Sensoren im Bereich der Refraktometrie, der Gas- und Wasseranalytik oder Biosensorik ausgenutzt. Die Evaneszentwellen-Spektroskopie macht sich dabei die Brechungsindexänderung dünner Filme und die daraus resultierende Verschiebung der gedämpften Totalreflektion zunutze. Brechungsindexänderungen durch Diffusion oder Adsorption an der Oberfläche sind dabei von Bedeutung [11].

„Ein Oberflächen-Plasmon ist eine kollektive elektromagnetische Schwingungen des quasi-freien Elektronengases eines Metalls, die sich entlang der Grenzfläche zwischen dem Metall und einem dielektrischen Medium als nichtstrahlende elektromagnetische Oberflächenmoden definierter Dispersion ausbreiten“ [8].

In den folgenden Kapiteln wird die elektromagnetische Feldverteilung an der Lösung der Maxwell- Gleichung und die Anregungsbedingung für das Oberflächen-Plasmon sowie die Dämpfung des Plasmons abgehandelt [8,14-15].

2.1.4.1 Elektromagnetische Beschreibung von Oberflächen-Plasmon

Die Elektromagnetische Welle lässt sich aus den Maxwell-Gleichungen ableiten.

$$\nabla \cdot E = 0 \tag{2. 26}$$

$$\nabla \times E = -\mu_0 \mu \frac{\partial H}{\partial t} \tag{2. 27}$$

$$\nabla \cdot H = 0 \tag{2. 28}$$

$$\nabla \times H = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial E}{\partial t} \tag{2. 29}$$

Vorerst betrachten wir dafür nur das magnetische Feld. Analog oder daraus abgeleitet kann das elektrische Feld beschrieben werden. ε_r beschreibt den materialabhängigen Dielektrizitätskoeffizienten, ε_o die elektrische Feldkonstante, μ ist der Permeabilitätskoeffizient in der Optik, üblicherweise mit $\mu = 1$ angenommen, [14] und μ_0 die magnetische Feldkonstante.

Das Oberflächen-Plasmon wird durch p-polarisierte Wellen angeregt [11]. Abgeleitet aus Formel (2.27) und (2.29) ergibt sich die dispersionsfreie Wellengleichung für das magnetische Feld:

$$\nabla \times (\nabla \times H) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times E) = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 H}{\partial t^2} \tag{2. 30}$$

$$\nabla^2 H - \frac{1}{c^2} \varepsilon_r \frac{\partial^2 H}{\partial t^2} = 0 \tag{2. 31}$$

mit

$$\mu_0 \cdot \varepsilon_0 = \frac{1}{c^2} \tag{2. 32}$$

und

$$\nabla \times (\nabla \times H) = \nabla(\nabla \cdot H) - \nabla^2 H = -\nabla^2 H \tag{2. 33}$$

Der folgende Produktsatz wird als Lösungsansatz für eine zeitlich periodische Wellengleichung im monochromatischen Fall gewählt:

$$H = H_r(r) \cdot H_\omega(\omega) = H_r(r) \cdot e^{(-i \cdot \omega \cdot t)} \tag{2. 34}$$

Die zeitliche Periodizität wird mit der Kreisfrequenz ω gerechnet, H_r beschreibt die vom Ortsvektor r abhängige Funktion. Die Helmholz-Gleichung ergibt sich nun aus (2.34) und (2.31).

$$\nabla^2 H_r(r) + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_r \cdot H_r(r) = 0 \tag{2. 35}$$

Eine Lösung der Helmholtz-Gleichung in homogenen Medien ist bekanntlich eine ebene, monochromatische Welle. Die elektromagnetische Welle des Oberflächen-Plasmons propagiert aber an der Oberfläche und ist an sie gebunden. Die folgende Betrachtung bezieht sich auf die Dielektrizitätskonstanten an der Grenzfläche von Metall ε_M und Dielektrikum ε_D. Das gewählte Koordinatensystem besitzt die Grenzfläche in der y-z-Ebene und die Ausbreitungsrichtung der Elektromagnetischen Welle in x-Richtung (siehe Abbildung 5). Die Feldverteilung $H_r(r) = \vec{H}(x,z)$ wird nun durch folgenden Exponentialansatz gelöst:

$$\vec{H}(x,z) = \overrightarrow{H_0} \cdot e^{(k_x \cdot x + k_z \cdot z)} \qquad \textit{für} \qquad x > 0 \tag{2. 36}$$

$$\vec{H}(x,z) = \overrightarrow{H_0} \cdot e^{(-k_x \cdot x + k_z \cdot z)} \qquad \textit{für} \qquad x < 0 \tag{2. 37}$$

Durch Einsetzen in die Helmholtz-Gleichung erhält man

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \vec{H}(x,z) + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_r \cdot \vec{H}(x,z) = 0$$

$$\left(-k_x^2 - k_z^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_r\right) \cdot \vec{H}(x,z) = 0 \tag{2. 38}$$

woraus sich die Gleichung für k_x und k_z ergibt:

$$k_x^2 + k_z^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_{M,D} \qquad (2.\ 39)$$

$$k_{x,(M,D)} = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_{M,D} - k_z^2} \qquad (2.\ 40)$$

Da für den Fall der Totalreflektion der Wurzelausdruck negativ ist, kann er auch umgeschrieben werden als:

$$\mathrm{k_{x,(M,D)}} = \mathrm{i}\sqrt{\mathrm{k_z^2} - \frac{\omega^2}{\mathrm{c}^2}\varepsilon_{\mathrm{M,D}}}$$

In Abhängigkeit der Ausbreitungsrichtung x erhält man nun folgende Feldverteilung:

$$\vec{H}_D(x) = \vec{H}_0 \cdot e^{-(k_{x,D}\cdot x + i\cdot k_z\cdot z)} \quad \textit{mit } k_{x,D} = i\sqrt{k_z^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_D} \qquad \textit{für } x \leq 0$$

$$\vec{H}_M(x) = \vec{H}_0 \cdot e^{(k_{x,M}\cdot x + i\cdot k_z\cdot z)} \quad \textit{mit } k_{x,M} = i\sqrt{k_z^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_M} \qquad \textit{für } x \geq 0 \qquad (2.\ 41)$$

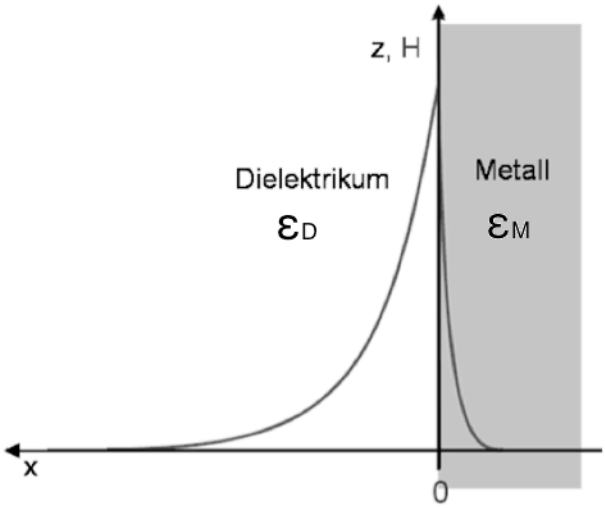


Abbildung 5: Feldverteilung eines Oberflächen-Plasmons senkrecht zur y-z-Grenzfläche. Das Maximum liegt an der Grenzfläche und fällt exponentiell in beide Richtungen ab.

Die Kontinuitätsbedingungen an der Grenzfläche müssen zur Lösung erfüllt sein (siehe [14]). Ein kontinuierlicher Übergang der Vektorkomponenten E, H und k parallel zu Grenzfläche wird vorausgesetzt. Für p-Polarisation gilt

$$H_r(x) = \begin{pmatrix} 0 \\ H_y(x) \\ 0 \end{pmatrix}, E_r(x) = \begin{pmatrix} E_x(x) \\ 0 \\ E_z(x) \end{pmatrix} \tag{2. 42}$$

Für die z- Komponente des elektrischen Feldes an der Stelle x=0 gilt:

$$E_{z,D} = E_{z,M}$$

$$H_{y,D} = H_{y,M} \tag{2. 43}$$

Das elektrische Feld E_z wird für beide Medien wie folgt berechnet:

$$E_z(x) = -\frac{i}{\omega \cdot \varepsilon} \cdot \frac{\partial}{\partial x} H_y(x) \tag{2. 44}$$

Setzt man dies in die Kontinuitätsbedingung (siehe Kapitel 2.1.1) des elektrischen Feldes beim Grenzflächenübergang ein, dann erhält man

$$\frac{k_{x,D}}{k_{x,M}} = -\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} \tag{2. 45}$$

die Existenzbedingung für das Oberflächen-Plasmon. Aufgrund des gewählten Koordinatensystems besitzen $k_{x,D}$ und $k_{x,M}$ unterschiedliche Vorzeichen. Es kann nur eine p-polarisierte Mode entstehen, da es nur eine Lösung für eine gegebene Frequenz gibt. Für s-polarisiertes Licht verläuft die Rechnung ähnlich. Es ergibt sich der Zusammenhang [15].

$$+k_{x,D} = +k_{x,M} \tag{2. 46}$$

Da sich unter dieser Gleichung kein stehendes Wellenfeld ausbilden kann, kann kein Oberflächen-Plasmon unter s-polarisiertem Licht angeregt werden. Die Dispersionsrelation, also der Zusammenhang zwischen Wellenzahl und Frequenz für das Oberflächen-Plasmon, ergibt sich nun aus der Stetigkeitsbedingung an der Grenzfläche und der Feldverteilung des magnetischen Feldes.

$$k_z = k_{SP} = \sqrt{\frac{\varepsilon_D \cdot \varepsilon_M}{\varepsilon_D + \varepsilon_M}} \frac{\omega}{c} \tag{2. 47}$$

Die Dielektrizitätskonstanten der beiden Medien sind frequenzabhängig, womit sich eine ω –proportionale Dispersionsrelation ergibt. Die gesamte Feldverteilung des magnetischen Feldes (orts- und zeitabhängig) in dem Schichtsystem ist nun durch

$$\vec{H}_j(x,z) = \widehat{H} \cdot e^{i(k_{x,j} \cdot x)} \cdot e^{i(k_{SP} \cdot z)} \tag{2. 48}$$

mit $\mathrm{j} = \mathrm{D}, \mathrm{M}$ beschrieben, nähere Erläuterung in [14]. Senkrecht zur Oberfläche nimmt das Feld der Plasmonen in beiden Medien exponentiell ab. Die Eindringtiefe entspricht dem e^{-1} Teil des Feldes. Diese Eindringtiefe kann mit dem Kehrwert der imaginären Komponente von k_x berechnet werden (siehe Kapitel 2.1.4.2). Als Beispiel wurde ein Gold- Luft-Schichtsystem gewählt, dessen Plasmonen mit einem HeNe-Laser ($\lambda = 632{,}8nm$) angeregt werden. Für das Dielektrikum der Goldschicht gilt $\varepsilon_M = \varepsilon_{Au} = -12{,}1 + i \cdot 1{,}3$. Dadurch ergibt sich eine Eindringtiefe in Luft von 340nm und in Gold 28nm.

2.1.4.2 Dämpfung des Oberflächen-Plasmons

Das Oberflächen-Plasmon erfährt eine Dämpfung im Metall. Die Absorption ist beschrieben in der komplexen Dielektrizitätskonstante. Durch Einsetzen ergibt sich eine komplexe Wellenzahl

$$k_{SP} = k'_{SP} - i \cdot k''_{SP} \tag{2. 49}$$

Verknüpft mit der Dispersionsrelation ergibt sich:

$$k''_{SP} = \frac{\varepsilon''_M}{2 \cdot \varepsilon_D^2} \cdot \left(\frac{\varepsilon'_M \cdot \varepsilon_D}{\varepsilon'_M + \varepsilon_D}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\omega}{c} \tag{2. 50}$$

Wie bereits erwähnt nimmt das elektromagnetische Feld in der x- und y-Richtung exponentiell ab. Es handelt sich also um eine gedämpft-oszillierende Welle, die in Abbildung 6 veranschaulicht ist.

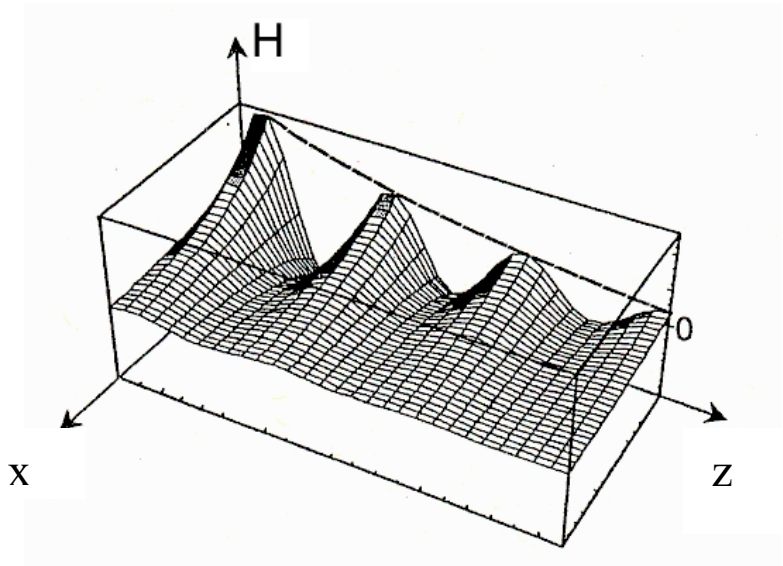


Abbildung 6: Das magnetische Feld eines Oberflächen-Plasmons nimmt in der Ausbreitungsrichtung sowie senkrecht dazu exponentiell ab [41].

Die Ausbreitungslänge L_z, nach der das Feld auf e^{-1} abgefallen ist, wird durch

$$L_z = \frac{1}{k''_{SP}} \tag{2. 51}$$

beschrieben. Als Beispiel sei wieder ein Gold- Luft- Schichtsystem gewählt ($\varepsilon_M = \varepsilon_{Au} = -12{,}1 + i \cdot 1{,}3$), dessen Oberflächen-Plasmon, angeregt durch einen HeNe- Laser eine elektromagnetische Welle mit Propagationslänge von ca. $L_z = 10\mu m$ besitzt. Die Absorption der Schwingung kann im Drude-Modell [24] mit der Dämpfung des quasi-freien Elektronengases gleichgestellt werden. Dabei handelt es sich im Ohmsche Verluste, die Joulsche Wärme erzeugen.

2.1.4.3 Anregung eines Oberflächen-Plasmons

Angeregt wird das quasi-freie-Elektronengas, wenn der Impulserhaltungssatz zwischen Oberflächen-Plasmon und der einfallenden Lichtwelle erfüllt ist. Für die Impulserhaltung gilt analog eine Gleichstellung der Wellenvektorkomponenten.

$$k_{Ph,z} = k_{SP} \tag{2. 52}$$

$k_{Ph,z}$ beschreibt dabei die Wellenvektorkomponente des einfallenden Lichtes parallel zum Wellenvektor des Oberflächen-Plasmons k_{SP}. Der Einfallswinkel des Lichtes kann $k_{Ph,z}$ in folgender Weise beeinflussen:

$$k_{Ph,z} = |k_{Ph}| \cdot sin\,\theta \tag{2. 53}$$

wobei der Betrag des Wellenvektors $|k_{Ph}|$ gegeben ist durch:

$$|k_{Ph}| = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\varepsilon_D} \tag{2. 54}$$

Der Wellenvektor $\mathrm{k_{Ph,z}}$ wird für $\theta = 0$ am größten. Die Dispersionsrelation der einfallenden Welle ist als Lichtlinie in der Abbildung 7b graphisch dargestellt. Vergleicht man Gleichung (2.47) mit der Dispersionsrelation des Oberflächen-Plasmons

$$k_{SP} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_M \cdot \varepsilon_D}{(\varepsilon_M + \varepsilon_D)}}, \tag{2. 55}$$

zeigt sich, dass es zu keiner Übereinstimmung der Wellenvektoren bzw. Impulserhaltung kommen kann, da für alle Einfallswinkel gilt:

$$k_{Ph,z} < k_{SP} \tag{2. 56}$$

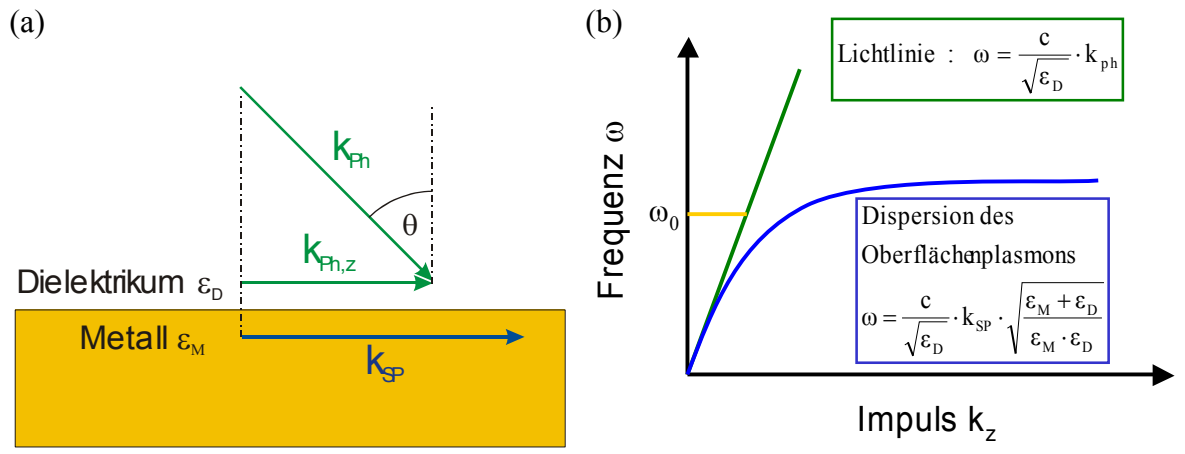


Abbildung 7: (a) Wellenvektorverhältnis einer aus dem Dielektrikum einfallenden Welle und dem Oberflächen-Plasmons. (b) Dispersionsrelation Der Welle (Lichtlinie) und Oberflächen-Plasmons

Um eine Kopplung zwischen der einfallenden Welle und Plasmon zu erzielen, muss die Wellenvektorkomponente in Ausbreitungsrichtung erhöht werden. Die Gitterkopplung macht sich dabei die Impulserhöhung durch Verknüpfung des Wellenvektors mit einem vielfachen des reziproken Gittervektors zunutze.

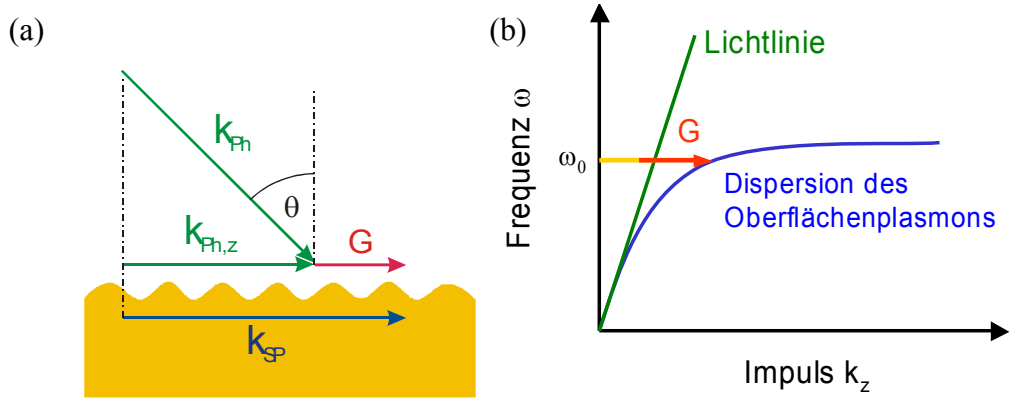


Abbildung 8: (a) Impulserhöhung durch Addition eines vielfachen reziproken Gittervektors. (b) Dispersionsrelation des Plasmons und die Erhöhung des Lichtlinienimpulses.

Der Betrag des reziproken Gittervektors berechnet sich aus Gitterkonstante:

$$|G| = \frac{2 \cdot \pi}{\Lambda} \qquad (2.\ 57)$$

Für die Anregung des Oberflächen-Plasmons gilt somit:

$$k_{SP} = k_{Ph,z} \pm m \cdot |G| \quad mit\ m = 1, 2, \ldots \qquad (2.\ 58)$$

Die Anregung der Plasmonen kann über verschiedene Beugungsordnungen stattfinden wobei $m = \pm 1$ meistens den höchsten Energieanteil einkoppelt. Alle $m < 0$ sind Anregungen entgegen der Einfallsrichtung des Photons.

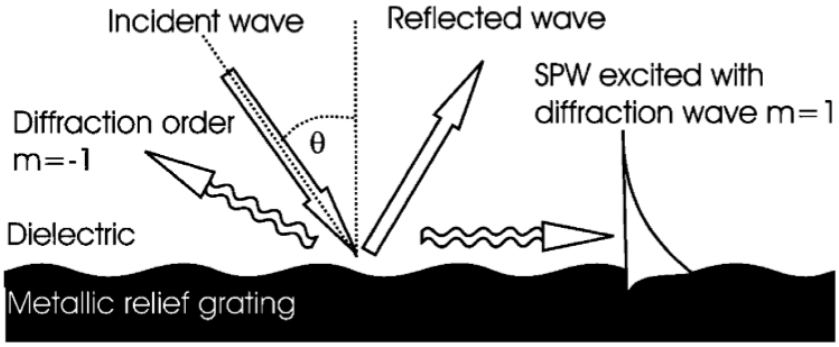


Abbildung 9: ± 1. Beugungsordnung am Gitter [27]. Die Beugungsordnung m = 1 regt ein Oberflächen-Plasmon an. Die Anregung hat eine Intensitätsminderung des reflektieren Laserstrahls zur Folge.

2.1.5ATR- Spektroskopie

Die Simulationen in diesem Kapitel wurden mit der Transfer-Matrix-Methode durchgeführt, die bei periodisch modulierten Oberflächen mit der Rayleigh Näherung bis zu einem Aspektverhältnis (Amplitude/Länge) <0,08 gültig ist. Die Methode erlaubt es, das Reflexionsspektrum eines ausgewählten Schichtsystems zu berechnen (Programm-Wingitter, entwickelt am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz).

Die Messung der reflektierten Intensität unter Variation des Einfallswinkels ergibt das sogenannte ATR-Spektrum (ATR = abgeschwächte Totalreflektion), siehe Abbildung 10. Nach der Totalreflektion bei ca. 33° (für die Schichtkonfiguration aus Tabelle 1) nimmt die Intensität der Reflektion schlagartig ab. Das Minimum in der Reflektion erscheint im Bereich der optimalen Kopplung zwischen Lichtwelle und Oberflächen-Plasmon.

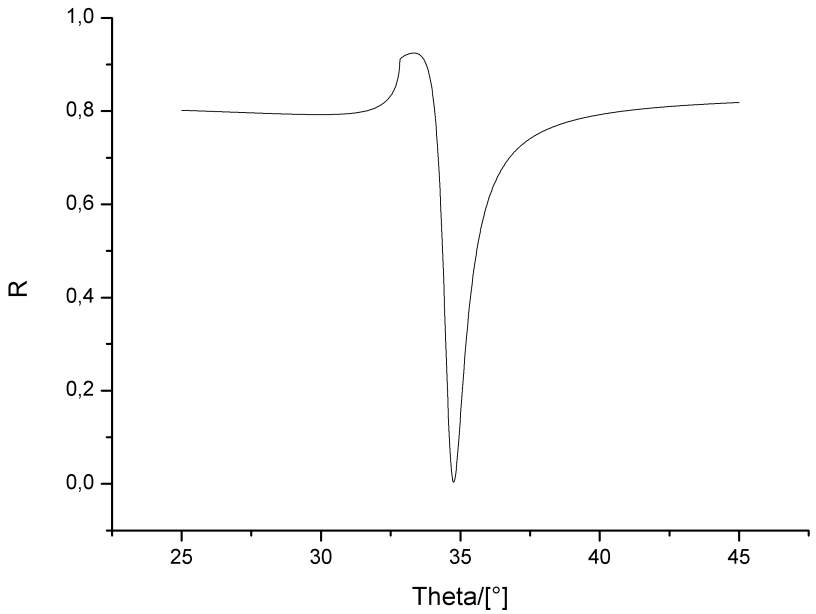


Abbildung 10: ATR-Spektrum einer ca. 50nm dicken Goldschicht auf LASFN9 Glas. Aufgetragen ist die Reflektion über den Einfallswinkel. Die Berechnung erfolgt mit der Transfer-Matrix-Methode.

Die einfallende Lichtwelle überträgt im Minimum der Reflektion ihre Energie an das Oberflächen-Plasmon. Eine Veränderung der Brechzahl des angrenzenden Deckmediums bewirkt nun eine Verschiebung des Resonanzwinkels.

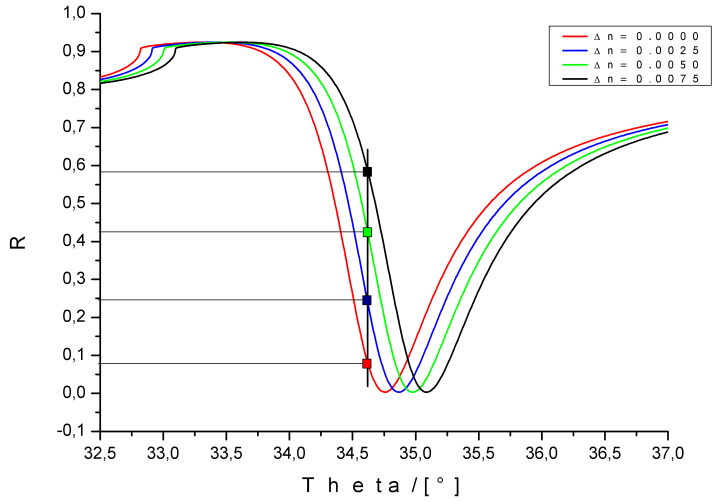


Abbildung 11: Verschiebung des Resonanzwinkels durch Brechzahländerungen des Deckmediums. Die Veränderung beträgt jeweils $\Delta n = 0.0025$.

Die steigende Brechzahl führt zu einer deutlichen Verschiebung des Oberflächen-Plasmon Resonanzwinkels, d.h. zu größeren Ausbreitungskonstanten $k_z\ bzw.\ k_{Sp}$. Durch den bestehenden Zusammenhang zwischen k_z und ε_D (2.55) besteht somit auch eine

Verbindung zwischen $\sin\theta$ und n_D . Durch diese Verbindung können Brechungsindexänderungen eines Materials als Funktion des Einfallswinkels detektiert werden.

2.1.6 Metallfilm-verstärkte Leckmodenspektroskopie

Die Beschreibung der Leckwellenspektroskopie ist auf der Arbeit von Podgorsek aufgebaut [11]. Einige Simulationen in diesem Kapitel wurden mit einem Mode-Solver (Atsos) erstellt. Die Methode erlaubt sowohl für planare Schichten, wie auch für zylindrische Strukturen die geführten Moden und Feldverteilungen des Schichtsystems berechnen. Eine nützliche Anwendung des Simulationsprogramms sind Parameterscans, bei denen der effektive Brechungsindex (2.60) als Funktion verschiedener Parameter berechnet werden kann [25].

Ein Lichtwellenleiter ist durch nahezu ungedämpfte Fortpflanzung der Welle charakterisiert. In bestimmten Schichtsystemen treten jedoch neben der Wellenführung auch Abstrahlungen auf. Diese Abstrahlungen sind in der komplexen Komponente der Ausbreitungskonstante berücksichtigt. Bei einem „strahlenden“ Wellenleiter besteht das System aus einer dielektrischen Schicht und zwei dielektrischen Halbräumen. Dabei weist das Schichtsystem oft folgende Eigenart auf.

$$n_1 > n_2 > n_3$$

Dieses System lässt nur zwischen der 2. Und 3. Schicht eine Totalreflektion zu, wodurch an der Grenzfläche zwischen der 1. und 2. Schicht die normale Reflektion mit einem Phasensprung von π auftritt und ein Teil der Energie in das Substrat abgestrahlt wird. Durch die Verluste ist die Ausbreitungskonstante auch ohne Absorption der Medien komplex. Diese quasi geführten Moden bezeichnet man auch als Leckmoden oder Leckwellen.

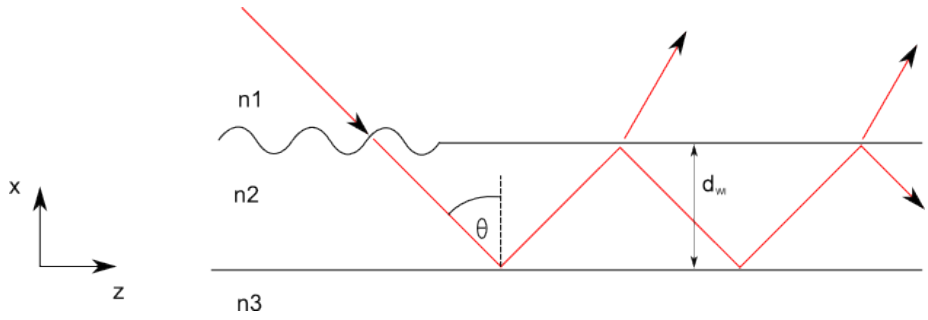


Abbildung 12: Schichtsystem zur Anregung von Leckmoden oder Leckwellen. Das System besteht aus Glas (Substrat-n1), Polymer (Wellenleiter-n2) und Luft (Deckmedium-n3).

Das Licht wird durch ein Koppelgitter eingekoppelt (siehe Kapitel 2.1.4.3) und die Reflektion in Abhängigkeit des Einfallswinkels gemessen. An der Unterseite der 2. Schicht wird das Licht totalreflektiert. Unter bestimmten Winkeln kommt es zu Resonanzen. Zu der notwendigen Bedingung aus Kapitel 2.1.2 ist die zweite Existenzbedingung nun folgende:

$$d_{WL} \approx \frac{\lambda}{2 \cdot n_2 \cdot \sin\theta}(m+1) \qquad (2.\ 59)$$

m gibt die Zahl der Nullstellen der geführten Moden an. Die quasi-geführte-Leckmoden spüren einen effektiven Brechungsindex, der sich aus dem Wellenzahlvektor in z-Richtung und dem Einfallswinkel ableiten lässt [26]:

$$N_{eff} = n_2 \cdot sin\,\theta \qquad (2.\ 60)$$

Ist die Winkelbedingung erfüllt, sinkt die Reflektion auf ein Minimum.

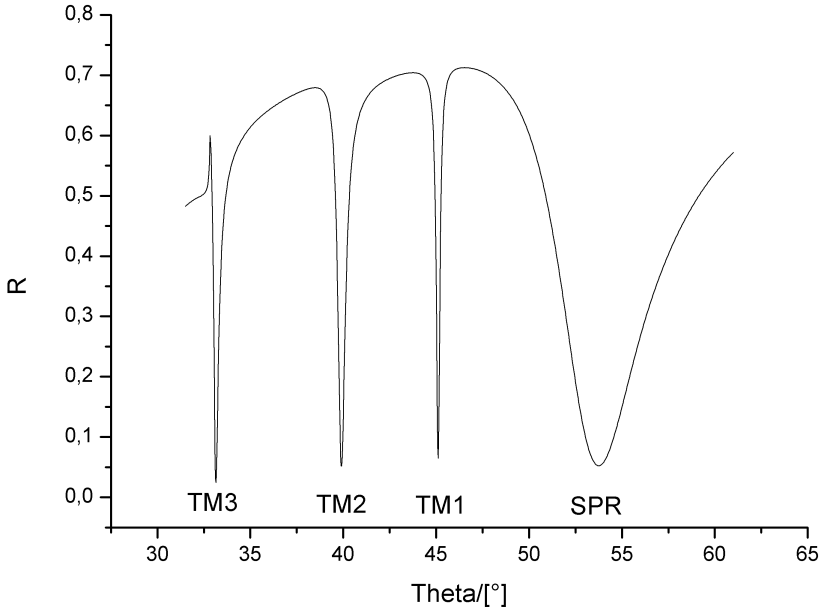


Abbildung 13: Leckmoden-Spektrum simuliert für 1μm CYTOP Fluorpolymer, 50nm Gold und einem Gitterkoppler in LASFN9 Glass. Das Reflektionsspektrum ist mit der Transfer-Matrix-Methode berechnet.

Die Anzahl und der Abstand zwischen den einzelnen Leckmoden wird durch den Brechungsindex und die Schichtdicke des Polymer bestimmt. Um die Verluste der Abstrahlung gering zu halten, wird das Gitter mit einem teiltransparenten Metallfilm (50nm Gold, oder Silber) beschichtet. Dies erhöht die Güte des Leckmoden-Resonators (siehe Abbildung 12) und die Resonanzen im Reflektionsspektrum werden schmal und tief. Ein weiterer Vorteil der Metallschicht liegt in der Anregung des Oberflächen-Plasmons, das wie in Abbildung 13 zu sehen, mit derselben Sensorkonfiguration angeregt werden kann. Das Leckmodenspektrum enthält genau wie das Oberflächen-Plasmon aufschlussreiche Informationen über das Schichtsystem. Resonanzwinkeländerungen sind an die optischen Parameter $(\tilde{n}, d_{WL})$ gekoppelt.

Die Feldverteilungen Hy(x) ist für drei Schichtsysteme mit dem Mode-Solver in den folgenden Graphiken simuliert. Die ersten beiden Abbildungen zeigen die Feldverteilung der Moden für das Schichtsystem, besteht aus den Nummern 1,3 und 4 (siehe Tabelle 1). Die dritte Graphik stellt die Feldverteilung des Oberflächen-Plasmons an der Grenzfläche zwischen Silber (Nr.2) und Luft (Nr.4) dar und in der letzten Graphik sind die Schichtsysteme miteinander verknüpft.

Tabelle 1: Schichtparameter für Sensorkonfigurationen mit einem Gitterkoppler. Die Gitterkonstante beträgt 400nm bei einer Gitteramplitude von 40 nm. Die verwendete Wellenlänge beträgt 632,8nm (HeNe-Laser).

Nr.	Schicht	Material	Schichtdicke	n	k
1	Substrat	BK7 Glas	∞	1.52	0.0
2	Metall	Silber	50nm	0.13	3.99
3	Dielektrikum	CYTOP Fluorpolymer	1000nm	1.34	0.0
4	Deckmedium	Luft	∞	1.0003	0.0

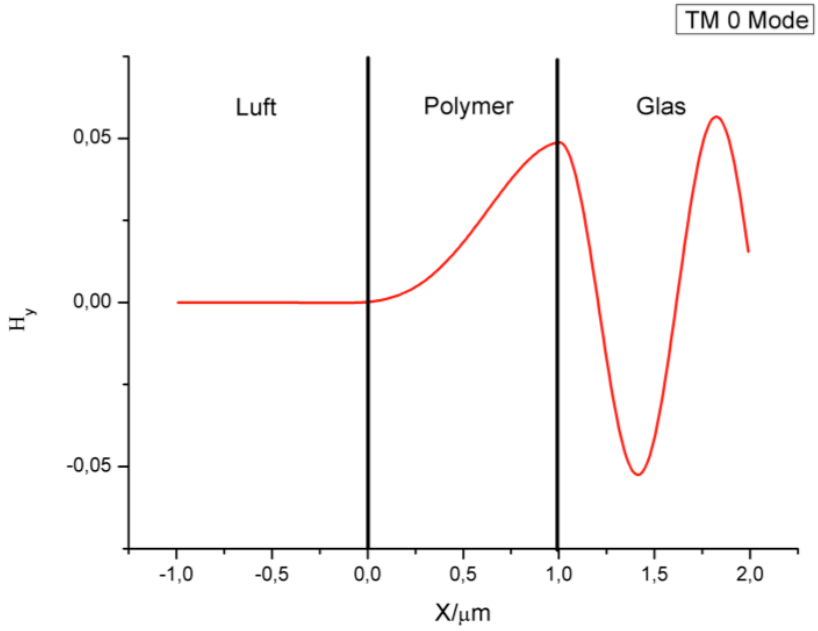


Abbildung 14: Feldverteilung der TM0-Mode für ein Dreischichtsystem aus Luft, Polymer und Glas. Der effektive Brechungsindex beträgt $Re\{N_{eff}\} = 1{,}3096$.

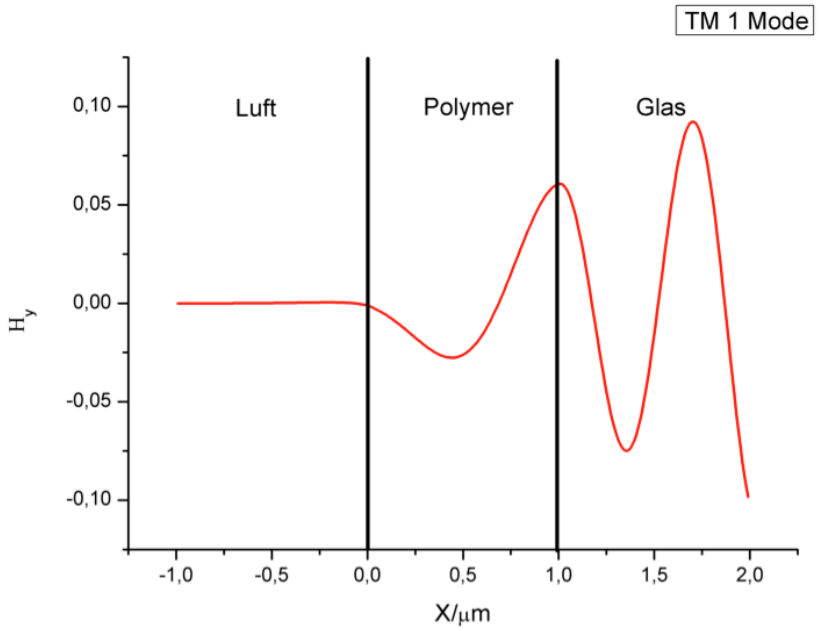


Abbildung 15: Feldverteilung der TM1-Mode für selbiges Schichtsystem aus Abbildung 14. Der effektive Brechungsindex beträgt $Re\{N_{eff}\} = 1{,}2185$.

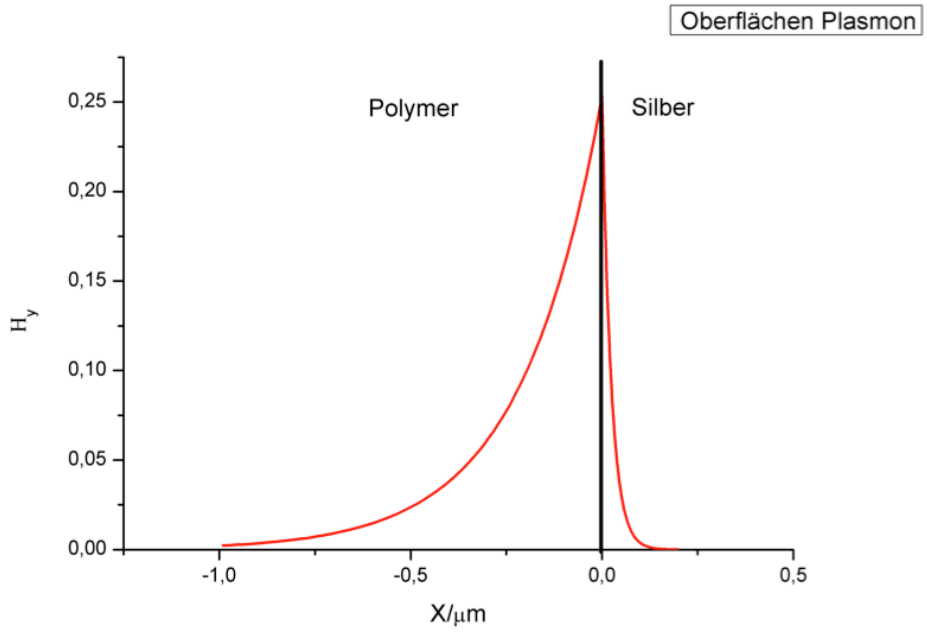


Abbildung 16: Feldverteilung des Oberflächen-Plasmons an der Polymer-Silber Grenzschicht Der effektive Brechungsindex beträgt. $Re\{N_{eff}\} = 1{,}4223$

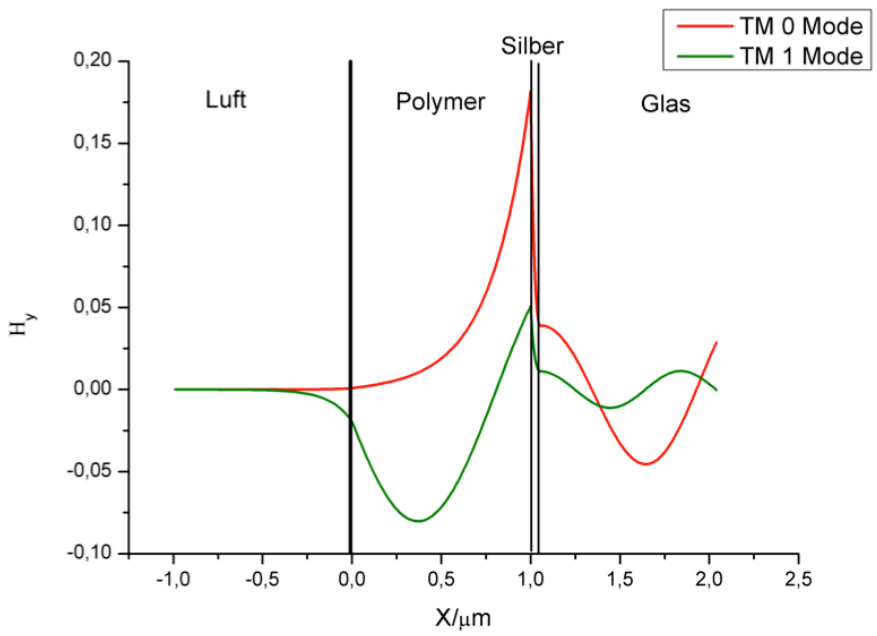


Abbildung 17: Resultierende Feldverteilung des Oberflächen-Plasmons (TM0-Mode) $Re\{N_{eff}\} = 1{,}4208$ und der TM1-Mode $Re\{N_{eff}\} = 1{,}2915$, durch Kombination der Schichtsysteme aus Abbildung 14 und 16

Die resultierende Feldverteilung aus Abbildung 17 ergibt sich durch Überlagerung des Zwei- und Dreischichtsystems. Die TM0-Mode zeigt eine hohe Feldstärke an der Grenzfläche zwischen Polymer und Metall auf und ist deshalb für einen Bereich von ca. 200nm sensitiv. Die TM1-Mode dagegen zeigt durch ihre Feldverteilung eine Sensitivität für das Volumenmaterial des Wellenleiters auf.

2.2 Rayleigh Näherung

Eine mathematische Methode um die Reflektion an modulierten Grenzflächen zu beschreiben, liefert die Rayleigh Näherung. Das benutzte Programm Wingitter (siehe Kapitel 2.1.5) macht sich sie die Raleigh Näherung für seine Berechnungen zunutze. Die Näherung gilt für sinusförmig modulierte Oberflächen mit einem Aspektverhältnis (siehe Kapitel 3.1.5) kleiner 0,08. Dabei wird ein homogenes Medium im Bereich der periodisch modulierten Oberfläche angenommen. Die Genauigkeit der Näherung wird durch die Anzahl der Fourier-Ordnung bestimmt, wobei die Berechnungszeit des Systems mit derselben Größe steigt [8].

2.2.1Floquet- Bloch- Theorem

Wir nehmen nun an, das Gitterprofil $\zeta(x)$ wiederholt sich periodisch und ist damit symmetrisch (siehe Abbildung 18),

$$\zeta(x + l\Lambda) = \zeta(x) \tag{2. 61}$$

mit $l = 1, 2, 3 \ldots$ und der Periodizität Λ. Die Lösungen der Maxwell- Gleichungen besitzen gleiche Symmetrieeigenschaften. Somit müssen elektrische- bzw. magnetische Felder dem Floquet-Bloch- Theorem folgen.

$$A(x + \Lambda, z) = e^{i \cdot k_x \cdot \Lambda} \cdot A(x, z) \tag{2. 62}$$

2.2.2 Rayleigh- Entwicklung und Hypothese

Die Rayleigh Expansion im Intervall $0 < x \leq \Lambda$ erweitert das Feld zu einer Superposition von ebenen- und evaneszenten Wellen unter der Annahme einer zeitlichen Periodizität von $e^{(-i\omega t)}$.

$$E_{z,i}(x, z|\omega) = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \left\{ E_{x,i}^{+(l)} e^{i\left(k_z^{(l)} x + k_i^{(l)} z - \omega t\right)} + E_{x,i}^{-(l)} e^{i\left(k_z^{(l)} x - k_i^{(l)} z - \omega t\right)} \right\} \tag{2. 63}$$

mit

$$k_x^{(l)} = k_x + lG \tag{2. 64}$$

und

$$k_i^{(l)} = \sqrt{\varepsilon_i \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^{(l)2}} \tag{2. 65}$$

Die Gleichung der Superposition ebener Wellen (2.63) gilt nur für den Bereich außerhalb der modulierten Grenzfläche ($|z| > a$) da im Intervall von $-a < z < a$ das Medium inhomogen ist. Unter der Annahme, dass die Rayleigh-Hypothese gültig ist, kann auch der Bereich des Gitters in die Berechnung eingeschlossen werden.

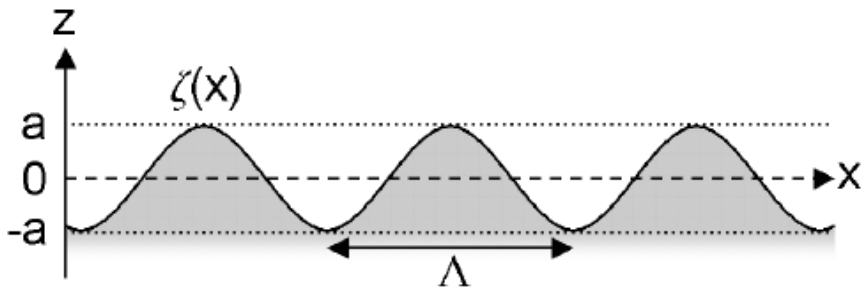


Abbildung 18: Periodisch modulierte Oberfläche mit der Profilfunktion $\boldsymbol{z = \zeta(x)}$ und der Amplitude 2a. Die modulierte Oberfläche ist Sinusförmig.

Die Amplituden der ebenen Wellen in positiver- bzw. negativer z- Richtung, beschrieben in Formel (2.63) mit $E_{x,}^{\pm(l)}$, werden über die Stetigkeitsbedingungen an der modulierten Grenzfläche mit der Periodizität $z = \zeta(x)$ bestimmt. Eine Möglichkeit zur Lösung ist dabei die Transfer-Matrix-Methode am Gitter. Die Berechnung der Matrixgleichung erfolgt approximativ mit einer endlichen Zahl an Fourier-Komponenten. Dabei wird die Summe der Tangentialkomponenten der elektrischen Feldamplitude über die Periode der Gitterfunktion $\zeta(x)$ integriert, um eine Lösung über eine ausreichende Zahl an Stützstellen zu finden. Die Herleitung der Transfer-Matrix-Methode am Gitter ist in der Arbeit von Michael Veith [8] beschrieben und wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter behandelt

2.3 Effektiv-Medium Theorie

Es ist bekannt, dass Inhomogenitäten in den Abmessungen von $1 - 1000\,nm$ einen nachweisbaren Effekt auf die optischen Eigenschaften dünner Filme haben [13]. Die dielektrische Konstante eines Trägermediums wird durch dessen Zusammensetzung und Dichte (Nah, Fernordnung oder Ungeordnet) bestimmt. Die z.B. durch Diffusion eingedrungenen Moleküle in einem Medium verändern dabei die Ordnung und Zusammensetzung des Trägermediums. Das Trägermedium ändert bei Messungen unter dem Einfluss der diffundierten Moleküle seine dielektrische Konstante. Diese Veränderung ist dabei von der Form und relativen Größe der diffundierten Moleküle abhängig. Die Veränderungen des Mediums kann unter der bestimmten Bedingung gemessen werden. Die räumliche Dimension der Mischung muss deutlich geringer sein als die Wellenlänge des Lasers $\leq \lambda/10$. Die folgenden Erkenntnisse sind auf Aspnes zurückzuführen [13].

Als Beispiel für die Veränderung der Polymeranordnung durch Diffusion, sei hier ein Projekt der Technischen Universität München gezeigt.

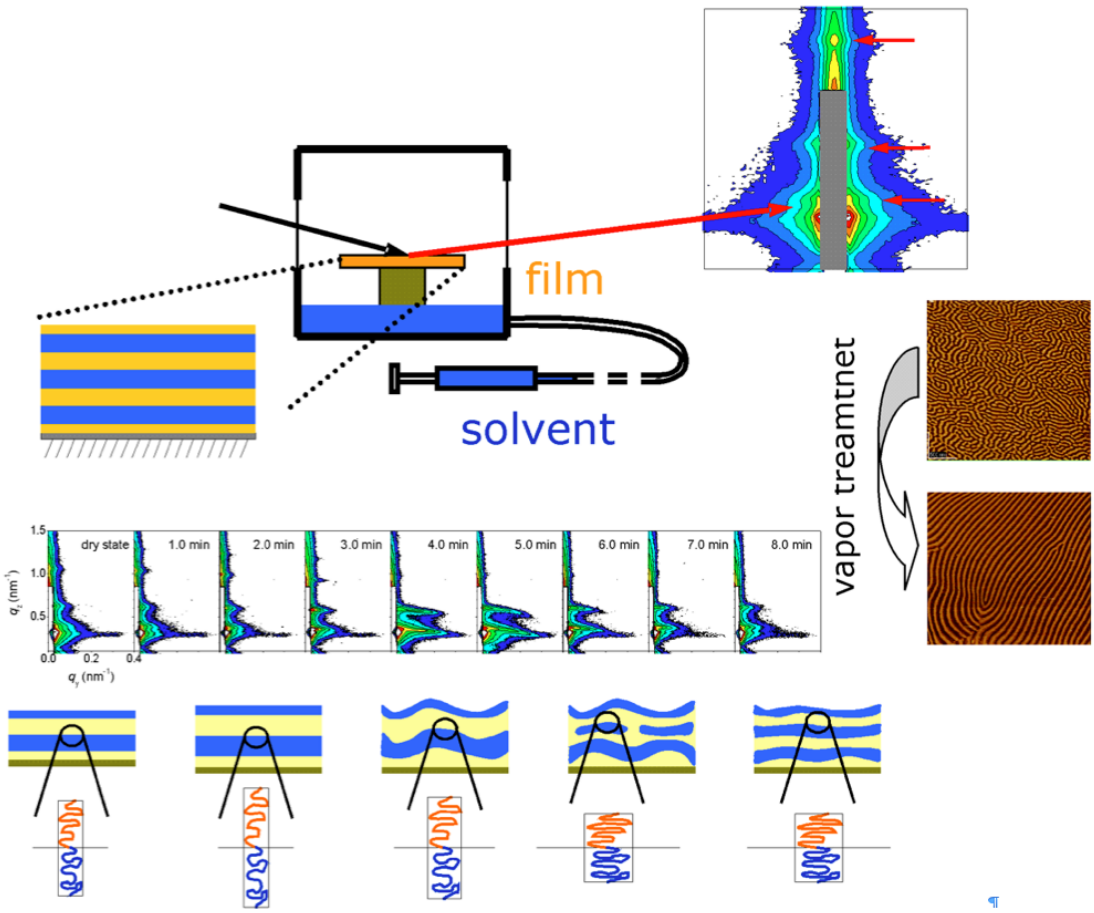


Abbildung 19: Ein dünner laminarer Film aus Poly(styrol-b-butadien) Diblockcopolymer wird unter Einfluss von Lösemitteldampf an der Grenze zu Glas untersucht, mit dem Ergebnis dass sich eine stark verbesserte lamellare Ordnung ausbildet. In der Bilderreihe unter dem Probenaufbau ist das Schwellverhalten des Polymerfilms über die Zeit illustriert. Die zwei Bilder auf der rechten Seite zeigen die Polymerordnung vor und nach der Behandlung mit dem Lösemitteldampf [28].

Eine erste Näherung für die theoretische Beschreibung liefert das Clausius-Mossotti Modell für ein inhomogenes Gemisch aus polarisierbaren Bereichen und Hohlräumen.

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \qquad (2.\ 66)$$

Die dielektrische Konstante ist in der Näherung an die Polarisierbarkeit α und den Volumenanteil der Moleküle N gekoppelt. Für das einfachste heterogene Medium können wir zwei Polarisierbarkeiten des Gemisches annehmen.

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{4\pi}{3} (N_a\alpha_a + N_b\alpha_b) \qquad (2.\ 67)$$

Wobei ε nun die effektive dielektrische-Funktion des Gemisches darstellt. Sind die dielektrischen Konstanten der einzelnen Phasen bekannt, kann Formel (2.67) erweitert werden.

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = f_a \frac{\varepsilon_a-1}{\varepsilon_a+2} + f_b \frac{\varepsilon_b-1}{\varepsilon_b+2} \qquad (2.\ 68)$$

$f_{a,b}$ sind die Volumenanteile der jeweiligen Phase und können mit den Brechzahlen bestimmt werden:

$$f_{a,b} = \frac{N_{a,b}}{(N_a+N_b)} \qquad (2.\ 69)$$

Die nächste Betrachtung schließt eine Mischung auf atomarer Ebene aus, sodass die Phasen eigene Gebiete mit ihrer eigenen dielektrischen Konstante bilden. Da Vakuum als Trägermaterial $(\varepsilon = 1)$ nicht korrekt ist, wird neben den beiden Phasen a, ein Trägermedium t in die vorhergehende Gleichung eingesetzt.

$$\frac{\varepsilon-\varepsilon_t}{\varepsilon+2\varepsilon_t} = f_a \frac{\varepsilon_a-\varepsilon_t}{\varepsilon_a+2\varepsilon_t} + f_b \frac{\varepsilon_b-\varepsilon_t}{\varepsilon_b+2\varepsilon_t} \qquad (2.\ 70)$$

Die Formel kann für den speziellen Fall, dass die b die mindere Phase (als mindere Phase wird diejenige mit dem geringeren Volumenanteil definiert) darstellt, in folgender Annahme vereinfacht werden $\varepsilon_t = \varepsilon_a$. Daraus ergibt sich:

$$\frac{\varepsilon-\varepsilon_a}{\varepsilon+2\varepsilon_a} = f_b \frac{\varepsilon_b-\varepsilon_a}{\varepsilon_b+2\varepsilon} \qquad (2.\ 71)$$

Formel (2.79) und (2.80) werden auch als „Maxwell-Garnett-Effective-Medium-Expression“ bezeichnet. Für den Fall das die Phasen a und b nahezu gleiche Volumenanteile besitzen, ist es nicht möglich, eine definierte Aussage zu treffen. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, bietet der Ansatz $\varepsilon_t = \varepsilon$. Somit geht man davon aus, sich das Trägermedium aus der Phase a und b zusammensetzt. Unter diesem Ansatz ergibt sich Formel (2.79) zu:

$$0 = f_a \frac{\varepsilon_a-\varepsilon}{\varepsilon_a+2\varepsilon} + f_b \frac{\varepsilon_b-\varepsilon}{\varepsilon_b+2\varepsilon} \qquad (2.\ 72)$$

Die „Burggeman-Expression“ wird auch als „Effektiv-Medium-Theorie“ bezeichnet und beschreibt im Gegensatz zu der Maxwell-Garnet-Näherung die dielektrische Konstante für eine statistische Verteilung der Phasen a und b im Trägermaterial [13]. Die Umwandlung von der dielektrischen Konstante auf den Brechungsindex und dessen Änderung durch Diffusionsprozesse folgen demselben Ansatz aus dem das Clausius-Mossotti-Modell und ist hier nur als Ergebnis zusammengefasst [11].

$$\Delta n \approx \frac{\left(n^2+2\right)^2}{6n} \cdot \frac{1}{3\varepsilon_0} N\alpha \qquad (2.\ 73)$$

Bei konstanter Polarisierbarkeit α der diffundierten Moleküle ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Brechungsindex-Änderung des Trägermediums und der Teilchendichte der diffundierten Moleküle N.

$$\Delta n \sim N \equiv c$$

Die Annahme der Linearität gilt nur unter kleinen Brechungsindexänderungen, bei denen die Matrix des Trägermaterials unverändert bleibt. Eine zeitliche Veränderung der Konzentration der diffundierenden Moleküle $c(x,t)$ ist demnach identisch mit einer zeitlichen Änderung des Brechungsindex $\Delta n(x,t)$.

2.4 Diffusion in Polymerfilmen

Die Diffusion in oder aus einer Schicht machen sich viele Arten von Sensoren zunutze. Sie detektieren dabei die auftretenden Effekte wie z.B. den Schichtdicken- Brechungsindex oder die Widerstandsänderung. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten optischen Sensor ist die Veränderung des Brechungsindex ausschlaggebend. Der Zusammenhang zwischen der Brechungsindexänderung und der Teilchenkonzentration diffundierter Moleküle, ist in Kapitel 2.3 mittels der Effektiv-Medium-Theorie beschrieben. Das folgende Kapitel befasst sich nun mit der Konzentrationsverteilung im Polymer ausgehend von dem 2. Fickschen Gesetz [11].

Dieses Gesetz beschreibt die raum- und zeitliche Änderung der Konzentration durch einen stoffspezifischen Diffusionskoeffizienten D.

$$\frac{\partial c(\vec{r},t)}{\partial t} = D \cdot \Delta c(\vec{r},t) \qquad (2.\ 74)$$

Diese Gleichung wird auch allgemein als Diffusionsgleichung bezeichnet. In der Sensorkonfiguration erfolgt die Diffusion nur in eine Richtung, womit sich der Konzentrationsgradient auf eine Dimension reduzieren lässt.

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \qquad (2.\ 75)$$

Die Lösung des örtlichen und zeitlichen Verlaufes der Konzentration $c(x,t)$ wird auch als Konzentrationsprofil bezeichnet. Viele Lösungen lassen sich mit speziellen Anfangs- und Randbedingungen aus der „Grundgleichung“, der einfachsten speziellen Lösung, ableiten.

$$c(x,t) = \frac{s}{2\sqrt{\pi D t}} \cdot e^{-\frac{(x-\dot{x})^2}{4Dt}} \qquad (2.\ 76)$$

$\grave{x}$ gibt die Lage der Grenzschicht zwischen den beiden Phasen an. Für das in Abbildung 20 gewählte Koordinatensystem entspricht es dem Abszissen-Nullpunkt. Die Substanzmenge im abgeschlossenen System ist nun durch

$$s = \int_{-\infty}^{\infty} c(x,t)\, dx$$

dargestellt. Mit der Anfangsbedingung $t \to 0$ wandelt sich die Funktion in den folgenden Ausdruck um:

$$lim_{t\to 0} \frac{s}{2\sqrt{\pi D t}} . e^{-\frac{(x-\grave{x})^2}{4Dt}} \qquad (2.\ 77)$$

Die Grundlösung mit der gewählten Anfangsbedingung entspricht demnach einer am Ort $x = \grave{x}$ befindlichen Substanzmenge die sich für $t > 0$ über den Ort x verteilt. Ausgehend von der Grundlösung werden nun Lösungen über den kompletten Raum gesucht mit derselben Anfangsbedingung $t \to 0$ gesucht.

$$c(x,0) = f(x)$$

Der Linearität entsprechend bildet jede beliebige Summe von speziellen Lösungen wieder eine spezielle Lösung, vorausgesetzt sie ist konvergent.

$$c(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \int_{-\infty}^{\infty} f(\grave{x}) e^{-\frac{(x-\grave{x})^2}{4Dt}}\, d\grave{x} \qquad (2.\ 78)$$

Für die Lösung eines Schichtsystems wird nun folgender Ansatz gewählt: Die Konzentration im linken Halbraum wird zum Zeitpunkt $t = 0$ als konstant angenommen. Der linke Halbraum ist im kartesischen Koordinatensystem durch $x < 0$ definiert.

$$\left.\begin{matrix} c = c_0\,, x < 0 \\ c = 0\,, x > 0 \end{matrix}\right\} t = 0$$

Die Lösung der Gleichung (2.87) ergibt das Konzentrationsprofil einseitig unendlich ausgedehnter Anfangsverteilungen:

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2}\left[erf(\infty) - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] 0 = \frac{c_0}{2}\left[1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \qquad (2.\ 79)$$

Die Errorfunktionen $\mathrm{erf}(x)$ ist eine Bezeichnung für Integrale bestimmter Form und wird hier nicht weiter ausgeführt [11]. Der Verlauf des Konzentrationsprofils als Funktion des Ortes zeigt einen zeitabhängigen Konzentrationsausgleich zwischen dem linken- und rechten Halbraum.

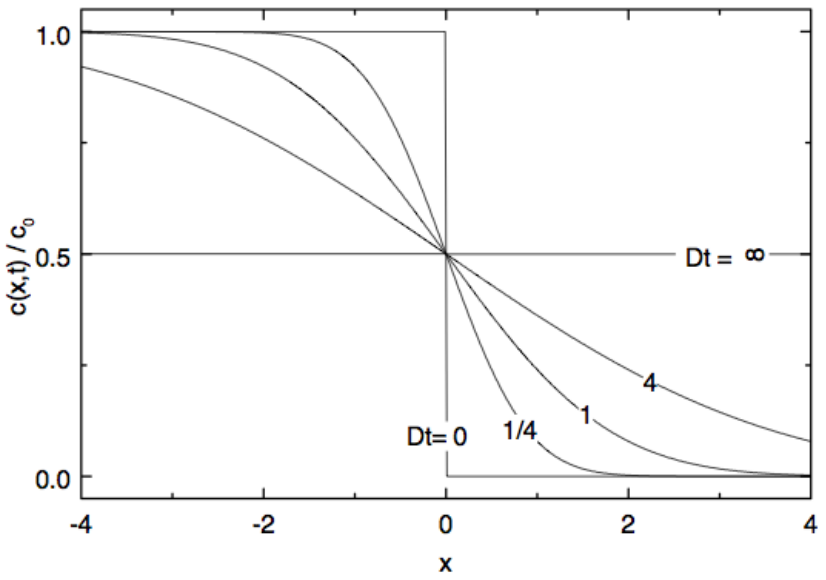


Abbildung 20: Konzentrationsprofil über den linken- und rechten Halbraum von $Dt = 0$ bis $Dt = \infty$ [11].

Für ein passend gewähltes Schichtsystem wird das Ergebnis in Abbildung 21 anschaulicher dargestellt. Dabei wird auf das Konzentrationsprofil im linken Halbraum verzichtet.

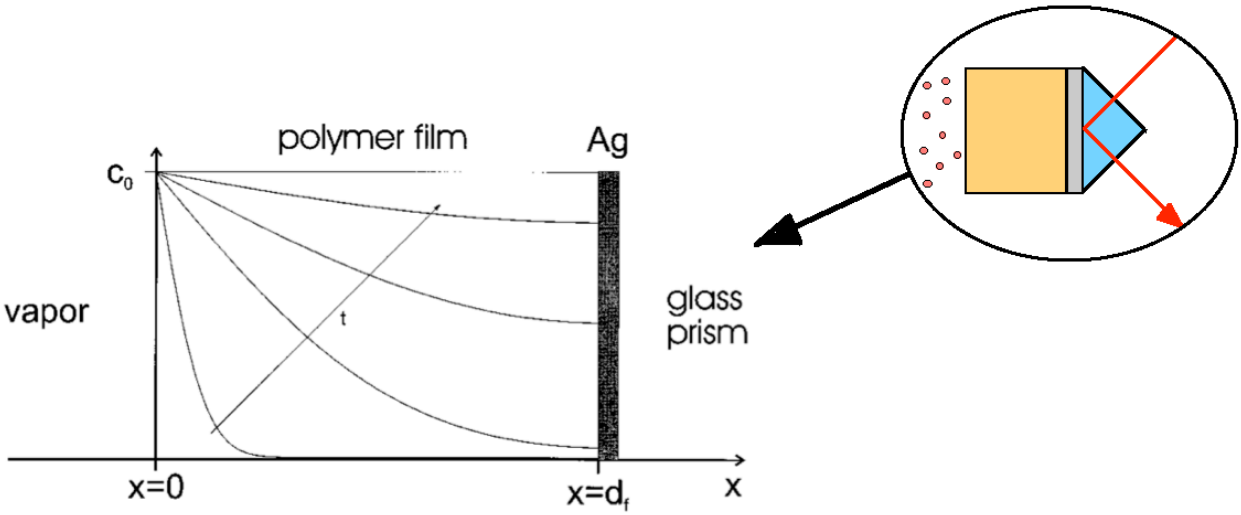


Abbildung 21: Konzentrationsprofil für folgende Sensorkonfiguration: Glasprisma, Silberfilm, Polymerschicht, Dampf. Die Konzentration der Gas-Moleküle im Polymerfilm steigt mit der Zeit an [9].

In Abbildung 21 stellt der Polymerfilm den rechten Halbraum dar. Die Teilchenkonzentration im linken Halbraum wird mit einer Flusszelle erreicht, die an einen „Vapor Calibrator“ angeschlossen ist und einen Gas-Fluss mit konstanter Molekülkonzentration liefert. Betrachtet man in der Gleichung (2.79) nur den rechten Halbraum, mit konstanter Konzentrationen am Ort $x = 0$ und der Anfangsbedingung $c(x, 0) = 0$ für $x > 0$, dann gilt folgende vereinfachte Formel:

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2} \cdot erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad (2.\ 80)$$

Diese Formel ermöglicht eine Berechnung der Diffusionskonstante oder eine theoretische Beschreibung des Diffusionsprozesses in Polymerfilmen.

2.5 Polymere an Grenzflächen

Die Eigenschaften von Polymeren werden nicht nur durch das Bulk- Material bestimmt, sondern auch durch die Eigenschaften der Oberfläche. Diese können sich grundlegend voneinander unterscheiden. Es wurde z.B. beobachtet das, trocknende Polymerfilme unter einem Schichtdicken-Grenzwert die Oberfläche nicht mehr anfeuchten sondern austrocknen [20]. Dünne Polymerfilme haben deshalb aufgrund ihrer Eigenschaften zahlreiche technologische Anwendungen z.B. als Farbe, Schmierstoff oder Kleber gefunden [16- 17]. Die Anordnung der Polymerketten wird an der Grenzfläche von verschiedenen Wechselwirkungen beeinflusst. Wir definieren nun drei verschiedene Fälle für die Wechselwirkungen zwischen Polymerketten und der Oberfläche, sowie deren Auswirkung auf die Polymerkettenanordnung an der Grenzfläche [18].

(a). Geringe Wechselwirkung zwischen der Grenzfläche und dem Polymer. Es bildet sich eine Verarmungszone aus („depletion layer“).

(b). Die Wechselwirkung zwischen dem Polymer und der Grenzfläche erreicht den Absorptionsgrenzwert. Der Grenzwert bildet den Übergang zu einer bevorzugten Absorption an der Grenzfläche.

(c). Starke Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und der Grenzfläche führen zu einer verstärkten Absorption der Polymerketten. Es bildet sich eine zweidimensionale Struktur an der Oberfläche aus.

De Gennes erkannte als erstes, dass die Polymerketten an Grenzflächen unterschiedliche Strukturen besitzen können. Eine Verarmungszone der Polymerketten und Anreicherung eines Lösungsmittels an der Grenzfläche definierte er erstmals als „depletion layer“ (a). Bevorzugt tritt dieses Phänomen bei behandelten Oberflächen auf. In den meisten Fällen dominieren jedoch die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Oberfläche und es bildet sich eine absorbierte Polymerschicht (c) [19].

Simulationen mit dem Monte-Carlo Modell lassen erstmals auf einen Grenzwert zwischen Absorption und Desorption schließen. Baschnagel et al. konnten simulieren wie es zu einem konstanten Phasenübergang von einer nahezu 2-dimensionalen Struktur, bis zu einer desorbierten Polymerkette kommt. Basierend auf der Simulation wurde der kritische Grenzwert zwischen Absorption und Desorption definiert (b) [18].

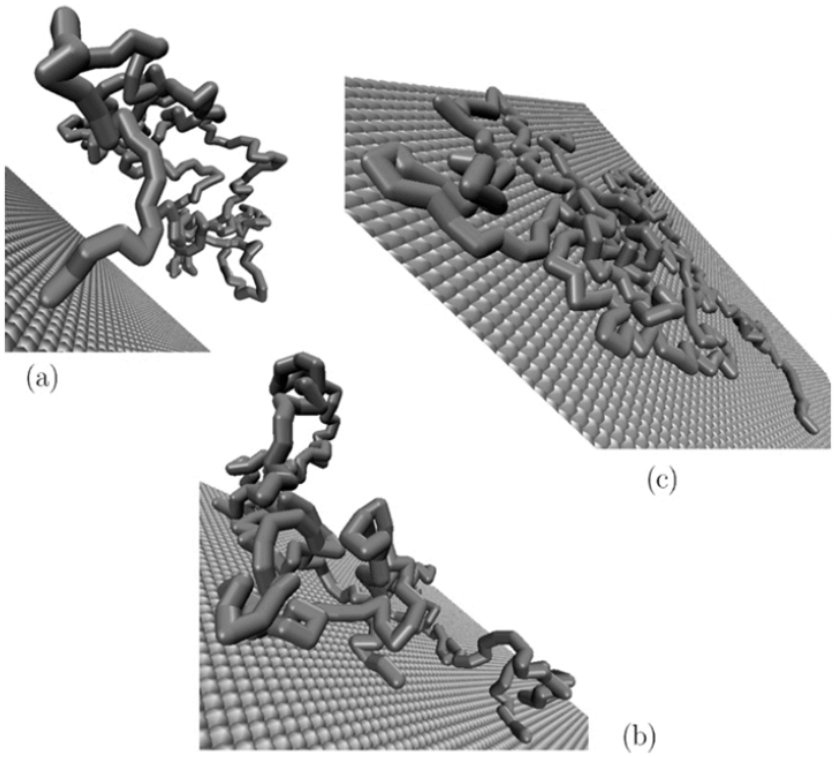


Abbildung 22: Simulation von 256 Monomeren nahe einer Grenzfläche nach dem Monte-Carlo Modell [18]. Abbildung (a) zeigt eine desorbierte Polymerkette, die nur an einem Punkt an die Grenzfläche angebunden ist. Die Polymerkettenanordnung für den neu definierten Grenzwert zwischen De- und Absorption ist in Abbildung (b) zu sehen. Die Polymerkette bildet sogenannte „loops“. Abbildung (c) zeigt eine Polymerkette, die durch starke Wechselwirkung mit der Grenzfläche eine nahezu 2-Dimensionale Struktur ausbildet.

Es wurde nun beobachtet, dass die Dichte der Polymerketten Einfluss auf die Diffusionskonstante hat [21]. In der Arbeit von Zheng et al. ist die Diffusionskonstante im Abstand zu einer attraktiven Grenzfläche aufgetragen. Dieses Experiment lässt sich also als Beweis für die Simulationen von Baschnagel deuten.

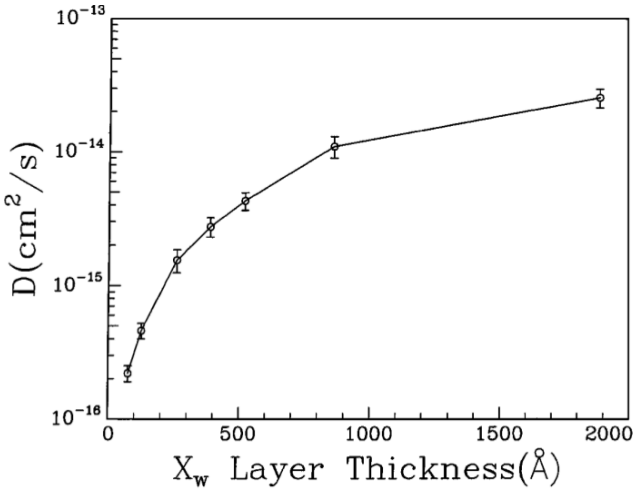


Abbildung 23: Das Experiment zeigt die Diffusionskonstante von deuteriertem Polystyrol in einem Polystyrol-Film nahe einer attraktiven Grenzfläche. Dieses Ergebnis ist mit der höheren Dichte der Polymerketten an attraktiven Grenzflächen interpretiert worden. Ein weiterer Effekt könnte die Beweglichkeit der Monomere sein, die sich an Grenzfläche und Volumenmaterial unterscheiden können. Diese Vermutung konnte jedoch noch nicht bestätigt werden.

3 Design und Herstellung des Sensors

Im dritten Kapitel wird zunächst das Schichtsystem und sowie die Parameter des Gitters mit Hilfe der Mode-Solver-Methode (Atsos) optimiert. Bei der Optimierung ist das Ziel eine möglichst kleine Differenz zwischen den effektiven Brechungsindizes des Oberflächen-Plasmons und der TM1-Mode zu bekommen. Für die Simulation des Schichtsystems sind mehrere Größen von Bedeutung, die nacheinander bestimmt werden.

Im zweiten Abschnitt des dritten Kapitels ist die Herstellung und Messung der Sensorparameter beschrieben. Verschiedene Messverfahren wie z.B. der ∝- Stepper oder das AFM werden für die Charakterisierung des Sensors benutzt.

3.1 Design des Schichtsystems

Die effektiven Brechzahlen des Schichtsystems werden in Abhängigkeit jeder einzelnen Schicht berechnet. Nach der Optimierung der einzelnen Schichten, werden die Gitterparameter gewählt. Während es bei den verwendeten Materialen hauptsächlich auf den Brechungsindex und die Schichtdicke ankommt, so bestimmt die Gitterkonstante den Koppelwinkel der Moden.

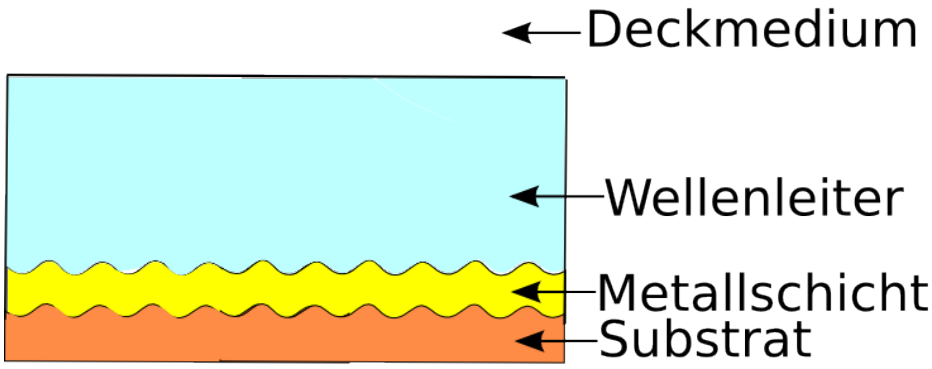


Abbildung 24: Vier Schichtsystem des optischen Sensor, dass als Vorlage für die Optimierung der Sensorkonfiguration dient. Die periodisch modulierte Oberfläche wird von dem Mode-Solver nicht beachtet.

Bei der Simulation muss darauf geachtet werden, von welcher Seite der Laser auf das Gitter strahlt. Messungen im Vorfeld haben ergeben, dass eine Anregung des Oberflächen-Plasmons von der Substratseite aus nicht möglich ist, obwohl es Simulationen basierend auf der Transfer-Matrix-Methode zulassen würden. Es wird angenommen, dass sich das Plasmon zwischen der Metall- und Wellenleiterschicht aufgrund der „Dämpfung“ durch den Metallfilm nicht ausbilden kann. Mit einer homogenen Metallfilmoberfläche an der Grenze zu der Wellenleiterschicht könnte dieses Problem umgangen werden. Nähere Beschreibungen sind in der Dissertation von Ursula Schröter [30] zu finden. Diese Art von Probenpräparation stand bei meiner Arbeit nicht zur Verfügung. Der Laser wird deshalb von der Seite des Deckmediums auf das Gitter fokussiert, mit dem Nachteil, dabei durch die Flusszelle zu strahlen, die für den Gasfluss an der Polymergrenzschicht verantwortlich ist.

3.1.1 Auswahl des Substrates

Die erste Abbildung zeigt den effektiven Brechungsindex für das Oberflächen-Plasmon (TM0- Mode) und der TM1- Mode in Abhängigkeit der Substratbrechzahl. Die beiden üblicherweise verwendeten Gläser, BK7 mit einer Brechzahl von $n = 1{,}52$ und LaSFN9 mit $n = 1{,}854$ sind in der Abbildung markiert.

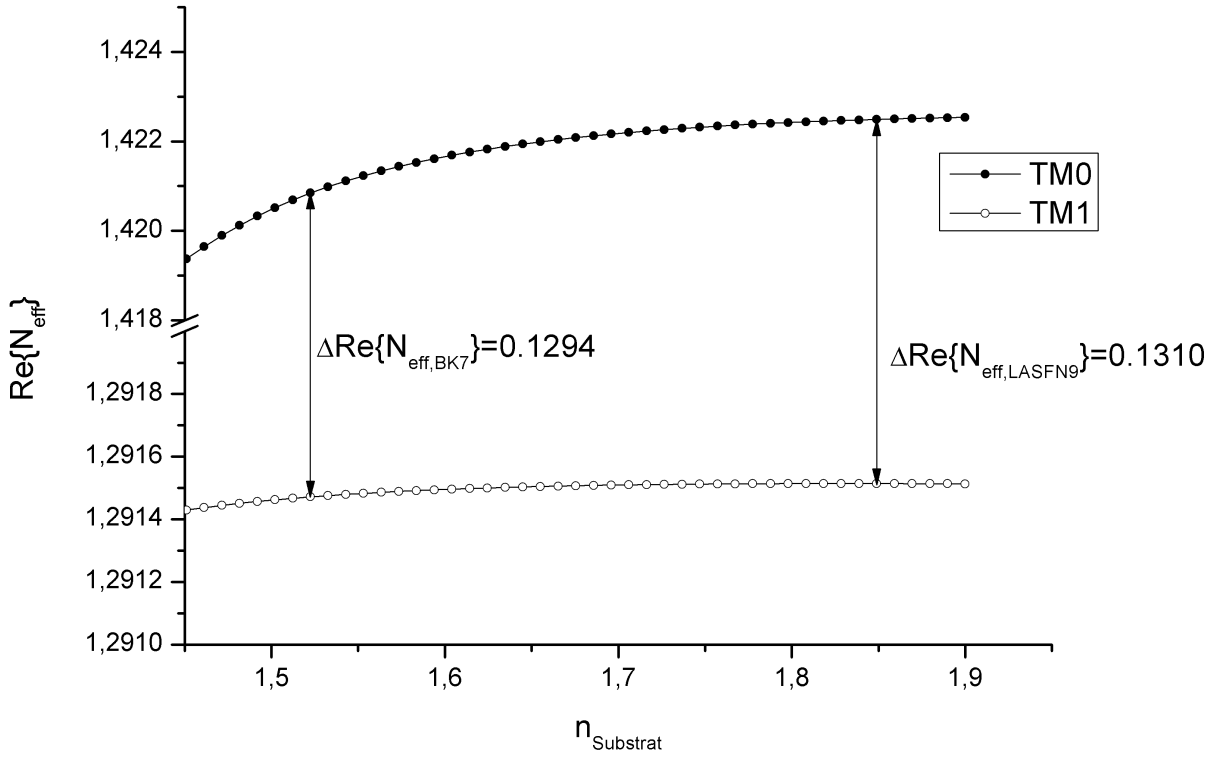


Abbildung 25: Effektiver Brechungsindex der TM0- und TM1-Mode in Abhängigkeit der Substratbrechzahl. Die Verläufe der effektiven Brechzahlen sind mit dem Mode-Solver berechnet.

Aus der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass der Brechungsindex des Substrates nur geringfügige Auswirkungen auf die Differenz der effektiven Modenbrechzahl besitzt. Somit kann das billigere und leichter zu strukturierende BK7 Glas gewählt werden. Die Simulation erfolgte für die Schichtkonfiguration aus Tabelle 2

Tabelle 2: Schichtkonfiguration für die Optimierung des Substratschicht. Die rote Markierung gibt an, welcher Parameter geändert wird.

Schicht	Material	Schichtdicke	n	k
Substrat	-	∞	**1,4-1,9**	0.0
Metall	Gold	50nm	0.20	3.32
Wellenleiter	CYTOP Fluorpolymer	1000nm	1.34	0.0
Deckmedium	Luft	∞	1.0003	0.0

3.1.2 Auswahl des Metalls

Bei der Metallschicht standen drei Metalle zur Verfügung. Das häufig verwendete Gold, eine Mischung aus Gold/Silber und Silber. Für die jeweiligen Metalle und die Metallzusammensetzung sind in Abbildung 26 die effektiven Brechzahlen der TM0- und TM1 Mode über die Schichtdicke des Wellenleiters aufgetragen. Die Veränderung von $Re\{N_{eff}\}$ in Abhängigkeit der Schichtdicke spielt in der Abbildung vorerst keine Rolle und wird erst im nächsten Kapitel näher betrachtet. Entscheidend in dem Diagramm ist die Differenz der effektiven Brechzahlen $\Delta Re\{N_{eff}\}$, die eine minimale Differenz für Silber erreicht.

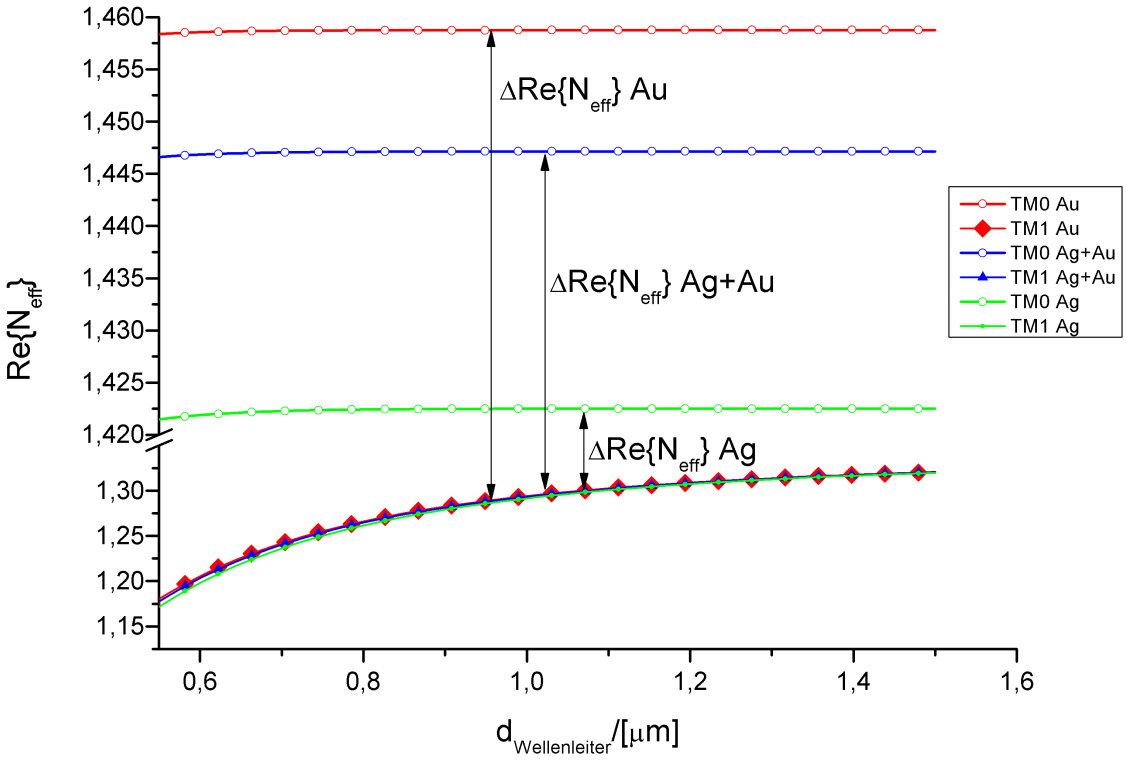


Abbildung 26: Differenz der effektiven Brechzahlen zwischen der TM0- und TM1-Mode für drei verschiedene Metalle/Legierungen. Die Berechnung erfolgt mit dem Mode-Solver.

Da es bei den Metallen ein geringes Spektrum von Auswahlmöglichkeiten gibt, die für die Plasmonen-Anregung geeignet sind, wurde die Berechnung mit dem Mode-Solver in Abhängigkeit der Wellenleiterschichtdicke durchgeführt. In der Graphik ist ein qualitativer Unterschied ausreichend, um die Verwendung einer Silberschicht zu begründen. Ein bekannter Nachteil ist die höhere Oxidationsrate von Silber gegenüber Gold, die auf die unterschiedlichen Perioden im Periodensystem zurückzuführen ist.

Tabelle 3: Schichtkonfiguration für die Auswahl der Metallschicht aus Abbildung 26.

Schicht	Material	Schichtdicke	n	k
Substrat	LaSFN9 Glas	∞	1.845	0.0
Metall	-	50nm	**0.14-0.20**	**3.32-3.99**
Dielektrikum	CYTOP Fluorpolymer	1000nm	1.34	0.0
Deckmedium	Luft	∞	1.0003	0.0

3.1.3 Optimierung der Wellenleiterschicht

Wie in den vorhergehenden Kapiteln sind dieselben Kriterien der effektiven Brechzahlen entscheidend. Abbildung 27 dient der Polymerauswahl und zeigt die Abhängigkeit $Re\{N_{eff}\} = f(n_{Wellenleiter})$. Die effektiven Brechzahlen nähern sich für kleine Brechzahlen des Wellenleiters an.

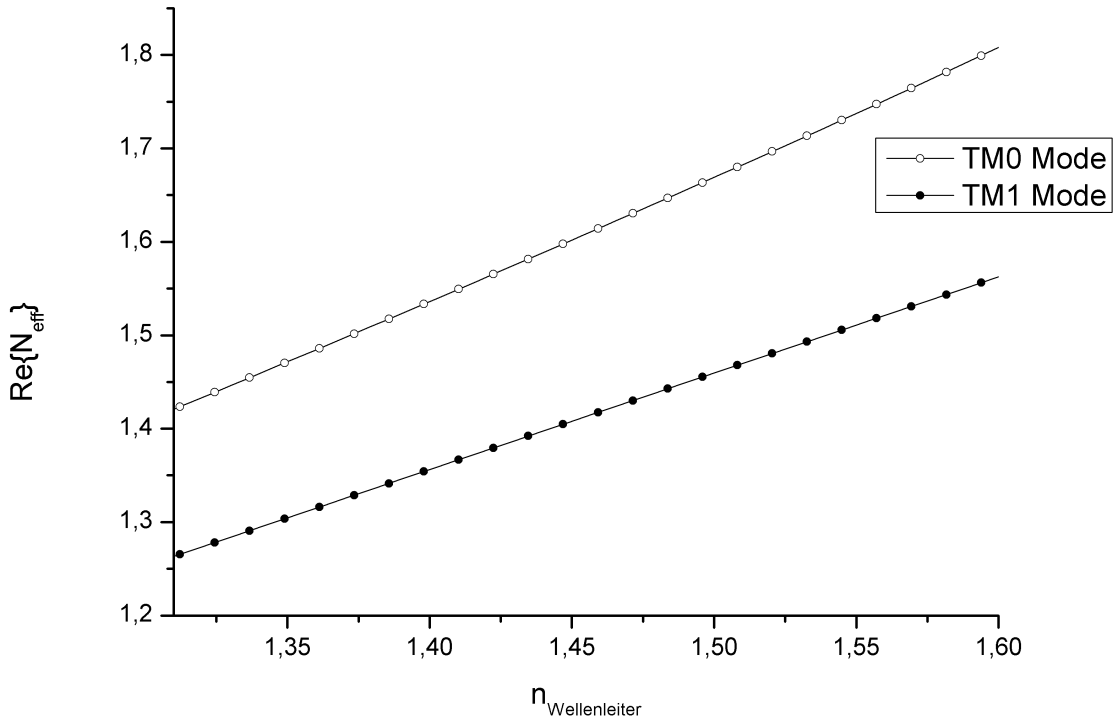


Abbildung 27: Verlauf des effektiven Brechungsindexes als Funktion der Wellenleiterbrechzahl. Die effektiven Brechzahlen der Moden nähern sich für kleine Brechzahlen der wellenleitenden Schicht an. Die qualitative Betrachtung führte zur Wahl von CYTOP Fluorpolymer.

Aus diesem Grund wurde das Fluorpolymer mit dem Handelsnamen CYTOP gewählt, weil es neben Teflon einen sehr niedrigen Brechungsindex für Polymere besitzt. Mit einem Brechungsindex von $n = 1{,}34$ besitzt es nahezu dieselbe Brechzahl wie Wasser und ist somit für viele technische Anwendungen interessant [31].

Tabelle 4: Verwendetes Schichtsystem für den Berechnung aus Abbildung 27.

Schicht	Material	Schichtdicke	n	k
Substrat	LaSFN9 Glas	∞	1.845	0.0
Metall	Gold	50nm	0.20	3.32
Dielektrikum	-	1000nm	**1.3-1.6**	0.0
Deckmedium	Luft	∞	1.0003	0.0

Die nächste Abbildung zeigt den Verlauf der effektiven Brechzahlen in Abhängigkeit zur Wellenleiterschichtdicke. Es bildet sich ein Anstieg des effektiven Brechungsindexes für die TM1- Mode aus, der sich mit zunehmender Schichtdicke (ab ca. $2\mu m$) nicht mehr verändert. Die TM0-Mode erfährt durch ihre Feldstärkenverteilung an der Grenzfläche nahezu keine Änderung des effektiven Brechungsindexes mit Schichtdickenveränderung.

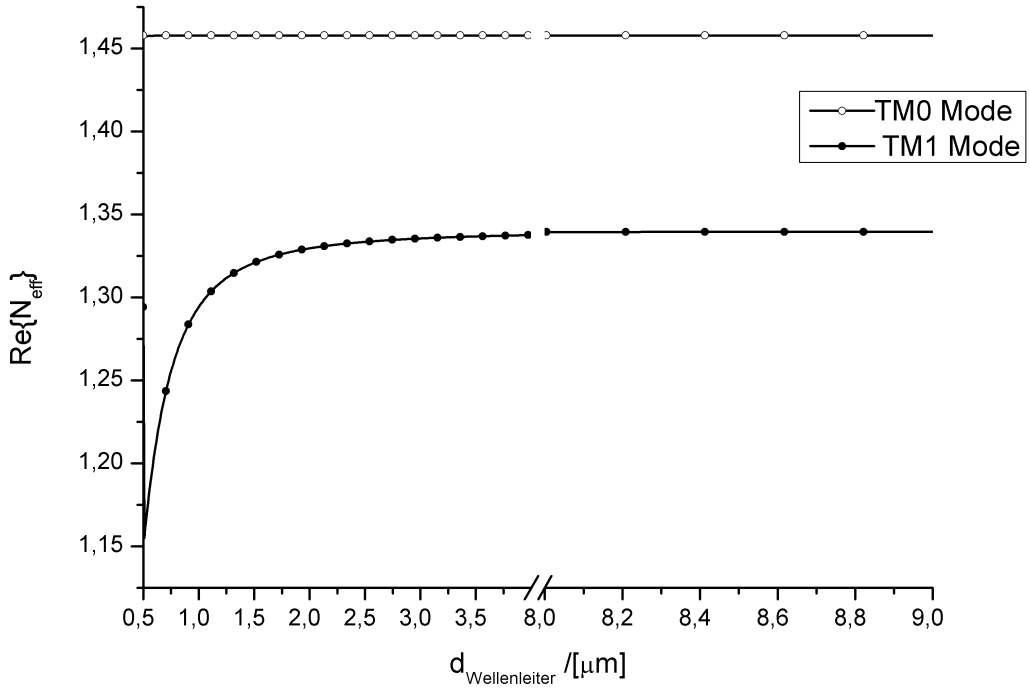


Abbildung 28: Effektiver Brechungsindex als Funktion der Wellenleiterschichtdicke. Die effektiven Brechzahlen der Moden sind mit dem Mode-Solver berechnet und nähern sich bei steigender Schichtdicke an. Der Abnehmende Einfluss der Grenzschichten bei dicken Wellenleiterfilmen erklärt den asymptotischen Verlauf der TM1-Mode.

Da in dem Experiment „dünne“ Polymerfilme untersucht werden, wird die Schichtdicke auf ca. $1{,}0\mu m$ festgelegt. Ein weiteres Kriterium ist die Auswertung der Messdaten die teilweise mit dem Programm Wingitter erfolgt. Diese Anwendung kann nur für Schichtdicken von ca. $1\mu m$ Lösungen der Transfer-Matrix-Methode liefern. Für Schichtdicken über $1{,}099\mu m$ divergieren die Lösungen in der Anwendung [42].

Tabelle 5: Verwendete Schichtkonfiguration für Abbildung 28. Die Schichtdicke des Fluorpolymers wird von 500nm-9000nm variiert.

Schicht	**Material**	**Schichtdicke**	**n**	$\boldsymbol{k}$
Substrat	LaSFN9 Glas	∞	1.845	0.0
Metall	Gold	50nm	0.20	3.32
Dielektrikum	CYTOP Fluorpolymer	**500nm- 9000nm**	1.34	0.0
Deckmedium	Luft	∞	1.0003	0.0

3.1.4 Optimierte Schichtkonfiguration

Die Werte für die Berechnungen der Schichtsysteme stammen aus Erfahrungswerten, die ohne weitere Überprüfung übernommen wurden. Die Ergebnisse der Simulationen liefern ein System, das „theoretisch“ die besten Messdaten liefert.

Tabelle 6: Optimiertes Schichtsystem für die Kinetik-Messung an CYTOP Fluorpolymer

Schicht	**Material**	**Schichtdicke**	**n**	$\boldsymbol{k}$
Substrat	BK7 Glas	∞	1.52	0.0
Metall	Silber	50nm	0.13	3.99
Dielektrikum	CYTOP Fluorpolymer	1000nm	1.34	0.0
Deckmedium	Luft	∞	1.0003	0.0

3.2 Gitterdesign

Die Gitterkonstante ist ein wichtiger Parameter, mit dessen Hilfe sich über die Beziehung:

$$N_{eff}{}^{\mu} = n_0 \cdot sin\,(\theta)^{\mu} \pm m \cdot \frac{2\pi}{g} \qquad (3.\ 1)$$

der Anregungswinkel der Moden (μ) verändern (siehe Formel 2.58) lässt. Für das optimierte Schichtsystem ist eine Gitterkonstante (g) von 400nm sinnvoll. Diese verschiebt die Anregung des Oberflächen-Plasmons auf einen Winkel >5°. Die TM1- Mode ist unkritisch, da sie bei höheren Winkeln angeregt wird. Die Amplitude des Gitters wird auf 40nm festgelegt. Das erwartete Reflektionsspektrum ist in der nächsten Abbildung, berechnet mit der Transfer-Matrix-Methode graphisch dargestellt.

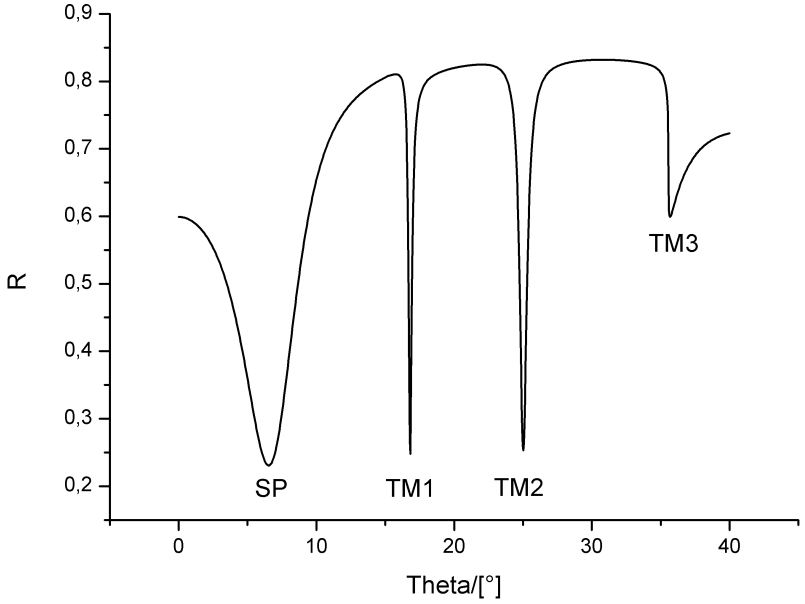


Abbildung 29: Erwartetes Reflektionsspektrum für das optimierte Schichtsystem.

Durch die Simulationen (Atsos) konnte das Schichtsystem soweit optimiert werden, dass die Anregungswinkel der ersten beiden Moden ca. $10°$ auseinander liegen. Dieses Ergebnis garantiert die Möglichkeit, beide Moden gleichzeitig mit einem CCD- Sensor detektieren zu können, auch wenn das reale Reflektionsspektrum einige Abweichungen aufzeigen wird.

3.3 Verwendetes Deckmedium und Lösungsmittel

Als Trägermedium für das Lösemittel wird Stickstoff gewählt, der ohne Verunreinigungen zur Verfügung steht und einen Brechungsindex von n=1,0003 besitzt. Außerdem diffundiert der Stickstoff nicht in das verwendete Fluorpolymer.

Folgende Anforderungen wurden an das dazu passende Lösemittel gestellt.

1. Große Brechzahldifferenz zu dem Trägermedium
2. Diffundiert in das Fluorpolymer CYTOP
3. Nach Möglichkeit ungiftig

Gas	*Refractive index*	*Gas*	*Refractive index*
Acetone	1.001 090	Hydrochloric acid	1.000 447
Air	1.000 292	Hydrogen	1.000 132
Ammonia	1.000 376	Hydrogen sulphide	1.000 634
Argon	1.000 281	Methane	1.000 444
Benzene	1.001 762	Methyl alcohol	1.000 586
Bromine	1.001 132	Methyl ether	1.000 891
Carbon dioxide	1.000 449	Nitric oxide	1.000 297
Carbon disulphide	1.001 481	Nitrogen	1.000 298
Carbon monoxide	1.000 338†	Nitrous oxide	1.000 516
Chlorine	1.000 773	Oxygen	1.000 271
Chloroform	1.001 450	Pentane	1.001 711
Ethyl alcohol	1.000 878	Sulphur dioxide	1.000 686
Ethyl ether	1.001 533	Water vapour	1.000 256
Helium	1.000 035		

Abbildung 30: Der Brechungsindex verschiedener Gase bei einer Wellenlänge von 593nm und einer Temperatur von 0°C [32].

Die meisten hochbrechenden Gase sind sehr giftig (wie z.B. Brom) oder krebserregend (wie Benzol). Die Wahl viel deshalb auf das als ungiftig eingestufte Ethanol mit einem Brechungsindex von n=1.00878. Damit beträgt die Differenz zum Deckmedium $\Delta n = 0{,}00578$ bei einer Temperatur von 0°C und einer Wellenlänge von 593nm. Eine passende Tabelle mit den Brechzahlen bei der verwendeten Temperatur und Wellenlänge konnte bislang nicht gefunden werden. Die Diffusion in das Polymer ist durch Messungen bestätigt (siehe Kapitel 4.3).

3.4 Linsensystem

Das Winkelspektrum wird mit drei Bikonvex-Linsen erzeugt. Der Strahldurchmesser des Lasers ist für die Berechnung mit 1mm angenommen. Die Auswahl der Linsen ist an folgende Anforderung gebunden: 1. Die Brennweite der dritten Linse darf aufgrund der Geometrie nicht kleiner sein als 30mm. 2. Das erzeugte Winkelspektrum muss größer 12° sein.

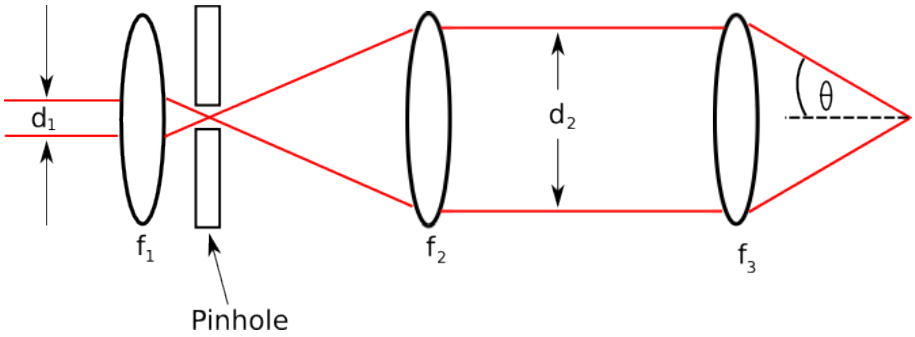


Abbildung 31: Verwendetes Linsensystem für die Strahlaufweitung. Die drei Bikonvex-Linsen erzeugen durch die Verbreitung des Strahldurchmessers und die Fokussierung auf die Probe ein Winkelspektrum von ca. 14°.

Das Pinhole (Durchmesser $D_{Pin} = 30\mu m$) im Fokuspunkt der ersten Linse filtert die Störungen des Intensitätsprofils heraus und wird deshalb für die Detektion mit der Zeilenkamera verwendet. Die Anordnung der ersten und zweiten Linse, sowie des Pinholes wird auch als Raumfilter bezeichnet. Für den Durchmesser des Pinholes lässt sich nach

$$\frac{4 \cdot \lambda \cdot f_1}{\pi \cdot d_1} \leq D_{Pin} \leq \sqrt{f_1 \cdot \lambda} \qquad (3.\ 2)$$

ein Intervall angeben [24]. Damit ergibt sich eine minimaler Durchmesser von $ca. 13\mu m$ und ein maximaler Durchmesser von $ca. 100\mu m$ (Angaben für Tabelle 8). Die Brennweiten der Linsen sind mit Hilfe der folgenden Überlegungen gewählt worden:

$$d_2 = \frac{d_1 \cdot f_2}{f_1}$$

$$\theta = arctan\left(\frac{d_2}{2 \cdot f_3}\right)$$

Tabelle 7: Brennweiten der verwendeten Bikonvex-Linsen

f_1	16mm
f_2	200mm
f_3	50mm

Damit ergibt sich ein theoretisches Winkelspektrum von 14,25°. Wie aus Kapitel 3.2 zu entnehmen, beträgt der Winkelabstand zwischen dem Plasmon und der TM 1- Mode ca 10°. Somit ist gewährleistet das die Absorptionslinien der Moden gleichzeitig detektiert werden können.

3.5 Herstellung und Charakterisierung des Sensors

Im ersten Schritt wird eine Gitterstruktur in dem Substrat erzeugt. Diese Prozess erfolgt Reinraum (Klasse 100) um Störstellen in der Struktur zu vermindern. Anschließend wird die Metallschicht in einer PVD-Anlage auf die Probe gedampft. Das Polymer ist mit Lösemittel versetzt und kann aus diesem Grund mit einem Spincoater aufgetragen werden.

Bei der Charakterisierung muss zuerst die Gitterkonstante (g=400nm) mit dem Littrow-Reflex überprüft werden. Gitteramplitude und Gitterform lassen mit dem AFM messen. Die Aufnahmen zeigen jedoch nur einen kleinen Bereich der Probe und können somit nicht als absolut angesehen werden, da die Proben keine vollständige Homogenität aufweisen.

3.5.1Erzeugen der Gitterstruktur

Die Substrate wurden auf das Format $1x1\ inch$ geschnitten und gereinigt. Der Reinigungsprozess erfolgt in den angegebenen Schritten.

- Spülen mit Reinstwasser (Milli- Q; 18,2MΩ cm)
- Mit Geschirrspülmittel groben Dreck- und Fettflecken entfernen
- Spülen mit Reinstwasser (Milli- Q; 18,2MΩ cm)
- 20 Minuten Ultraschallbad in Hellmanex 2%
- Spülen mit Reinstwasser (Milli- Q; 18,2MΩ cm)
- 20 Minuten Ultraschallbad in Isopropanol
- Substrate mit Stickstoff trocknen

Nach dem Prozess sollten keine Verunreinigungen mehr mit dem bloßen Auge sichtbar sein. Kleine Partikel führen zu Störstellen bzw. Schicht-Inhomogenität beim Spin-coaten und müssen vermieden werden.

Die verwendete Gitterstruktur zählt zu den sogenannten holographischen Gittern und wird mit einem Laser in einer lichtempfindlichen Schicht erzeugt. Der verwendete positive Photolack S1805 (Rohm and Haas) wird in einem Mischverhältnis von 1:1 mit dem EC Solvent (Rohm and Haas) verdünnt und bei 4000rpm auf das Substrat aufgetragen. Ein Haftvermittler ist nicht nötig. Dem Lack wird 30 Minuten unter 95°C im Vakuumofen das Lösemittel entzogen (Softbake) und weist anschließend eine Schichtdicke von ca. 160nm auf.

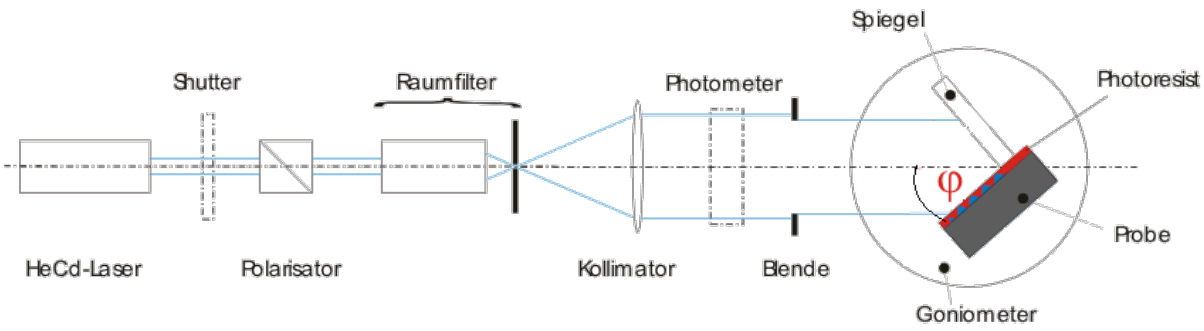


Abbildung 32: Optischer Aufbau für die Belichtung des Photolacks. Das Gitterprofil wird durch ein Interferenzmuster erzeugt [14].

Der Aufbau für die Belichtung des Lacks befindet sich in einem im Reinraum der Klasse 100. Der optische Tisch ist luftgelagert, um schwingungsfrei arbeiten zu können. Der HeCd-Laserstrahl $(\lambda = 446{,}1nm)$ wird polarisiert und anschließend über einen Raumfilter homogenisiert. Durch die Homogenisierung werden Störungen im Intensitätsprofil vermieden und die Auflösung erheblich verbessert [33]. Anschließend kollimiert eine Bikonvexlinse den Strahl, der dann auf die Probenvorrichtung trifft. Das Substrat selbst befindet sich in einer Einspannvorrichtung, zu dessen Oberfläche im rechten Winkel ein Spiegel angebracht ist. Der reflektierte Laserstrahl des Spiegels bildet mit dem Original ein Interferenzmuster in dem Photolack. Das erzeugte Hologramm ist ein Transmissionshologramm. Das Substrat muss auf der Rückseite mit einer schwarzen Schicht (verwendet wurde schwarzes Klebeband) bedeckt sein, damit keine weiteren Interferenzen durch Rückreflektionen auftreten. Durch Drehen des Goniometers lässt sich die Gitterkonstante verändern. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\Lambda = \frac{\lambda_{HeCd}}{2 \cdot sin\,(\varphi)} \qquad (3.\ 3)$$

Bei den Versuchen wurde der Nullwinkel mit dem Rückreflex des Spiegels bestimmt. Der Shutter ermöglicht genaue Belichtungszeiten und kann über ein Kabel aus einiger Entfernung bedient werden. Ein Photometer dient zur Bestimmung der Laserleistung und hilft bei der Justierung der Interferenzspiegel. Bei einer Dosis von 360mJ sind die besten Ergebnisse entstanden.

Der verwendete Photolack ist ein Positiv-Lack. In den belichteten Bereichen der Positiv-Lacke werden die Molekülketten durch die Energie des Lasers „zerhackt“. Die kurzen Molekülketten sind leichter löslich als die langen Molekülketten in den unbelichteten Bereichen. Der Photolack wird 30 Sekunden lang entwickelt (ma-D330, micro resist technology), um den Lack in den belichteten Bereichen zu entfernen. Nach dem Spülen und Trocknen folgt der Hardbake, der die Molekülketten des Photolacks miteinander vernetzt, um dem Polymer die nötige „Festigkeit“ für den Ätzprozess zu verleihen. Der Hardbake erfolgt abermals im Vakuumofen (Vacumtherm, Heraeus Instruments) für 30 Minuten bei 110°C und einem Druck von $10^{-3} bar$.

Die Gitterstruktur im Photolack wird durch reaktives Ionenätzen (engl. RIBE- Reactive Ion Beam Etching) in das Glassubstrat übertragen.

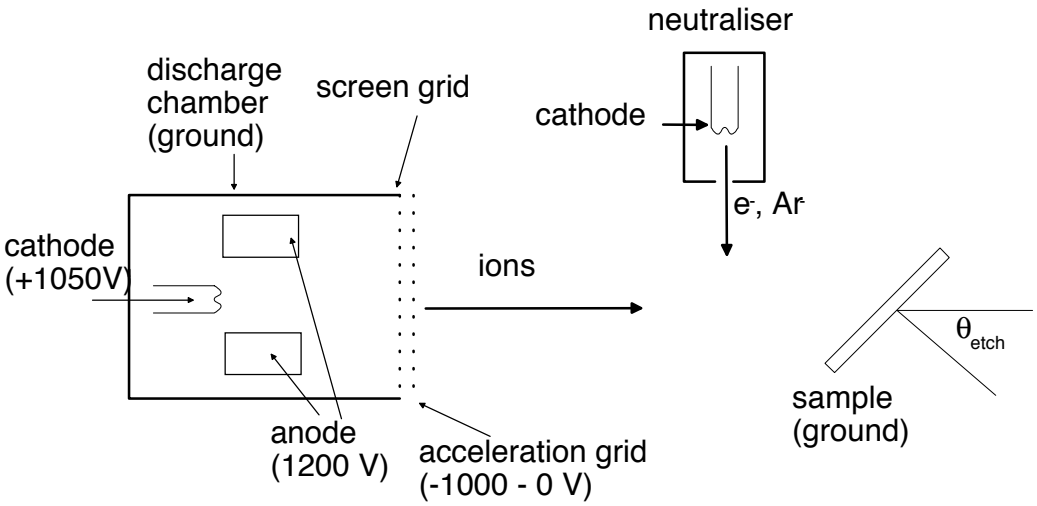


Abbildung 33: Aufbau einer RIBE-Anlage. Die Werte der Zeichnung dienen nur der Veranschaulichung und entsprechen nicht den realen Einstellungen [34]. Elektronen werden aus der Kathode emittiert und stoßen mit den Prozessgasen zusammen. Das entstandene Plasma, beschleunigt durch das „acceleration grid", trägt durch Stoßprozesse das Material der Probe ab.

Die emittierten Elektronen der Kathode werden durch die Anoden in der Gaskammer beschleunigt. Bei Zusammenstößen mit den Prozessgasen bildet sich ein Plasma aus. Als Prozessgas wird Argon, Sauerstoff und Tetraflourmethan verwendet. Das „acceleration grid" beschleunigt die geladenen Moleküle auf die Probe und dient gleichzeitig als Elektronenoptik. Durch die kinetische Energie der Moleküle findet ein Materialabtrag auf der Probe statt. Der „Neutraliser" sorgt für den Ladungsausgleich der Probe, damit diese ungeladen bleibt. Durch Kippen der Probe kann eine asymmetrische Gitterstruktur erzeugt werden, die hilfreich bei der Herstellung von Gittern mit hoher Kopplungseffizienz ist. Für die symmetrischen Gitterprofile bleibt der Winkel $\theta_{etch} = 0°$. Mit dem ∝-Stepper ist eine Ätzrate für BK7 Glas von 0,66nm/s gemessen worden. Zum Ätzen werden folgende Gasflüsse verwendet:

Tabelle 8: Gasfluss-Einstellungen für das reaktive Ionenätzen von BK7 Glas

Gas	Argon	Argon (Neutralisierer)	Sauerstoff	Tetrafluormethan
Fluss / cm^3	1,20	0,80	1,00	0,20

Nach dem Ätzen wird der restliche Photolack entfernt und das Substrat gereinigt. Die Proben liegen dafür längere Zeit in Aceton.

3.5.2 Thermisches Aufdampfen einer Metallschicht

In diesem Fertigungsschritt wird die Silberschicht auf das Substrat aufgedampft. Das Element ist in einem Schmelztiegel gelagert, verdampft durch Anlegen einer Spannung und kondensiert in der evakuierten Kammer ($P = 5 \cdot 10^{-6}$) auf dem Substrat. Die Schichtdickenmessung erfolgt mit einem Schwingquarz, der in selber Weise beschichtet wird und durch die Massenänderung eine Resonanzfrequenzverschiebung erfährt. Die verwendete Anlage Edwards FL400-Auto306 Cryo ermöglicht durch die drei Schmelztiegel Legierungen oder metallische Multischicht-Systeme. Das Prinzip einer PVD-Anlage ist in der nächsten Graphik veranschaulicht.

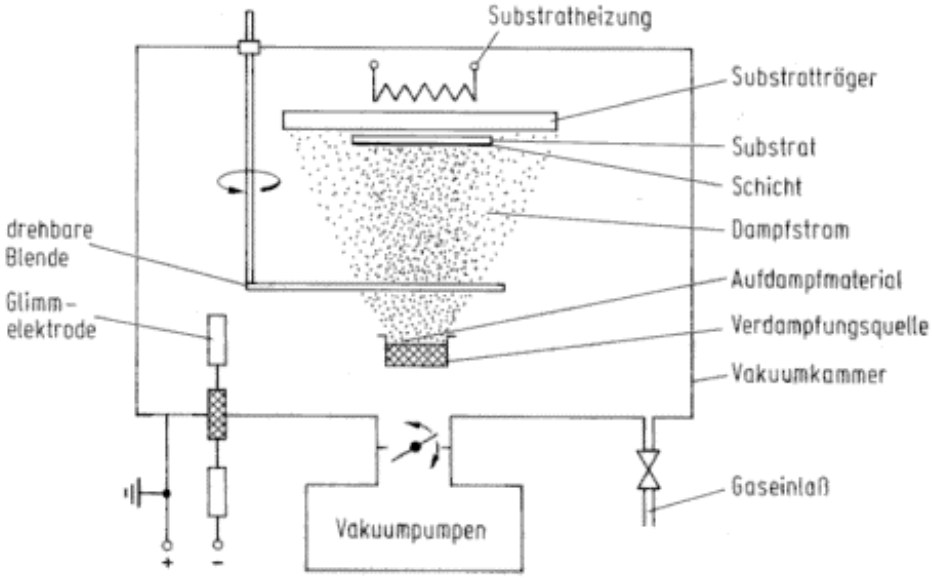


Abbildung 34: Prinzip einer Beschichtungsanlage durch physikalische Gasabscheidung (engl. PVD- Physical Vapour Deposition)

3.5.3 Spin-coating Verfahren

Das Schleuder-Beschichten wird üblich mit dem englischen Ausdruck Spin-Coating bezeichnet. Die Probe wird mit einer Halterung oder durch Vakuum an dem Drehteller befestigt. Eine Pipette dient zur Verteilung der Lösemittelkonzentration auf der Substratoberfläche. Durch das Drehen der Probe verteilt sich die Lösung auf der Oberfläche und bildet einen homogenen Film für Schichtdicken von $\approx 100nm$ bis $\approx 10\mu m$ [35]. Die Schichtdicke ist dabei von der Umdrehungszahl, der Lösemittelkonzentration und Molekulargewicht abhängig. Für das amorphe Fluorpolymer Cytop (von der Firma AGC Chemicals) erfolgt das Schleudern in 2 Phasen. In der ersten Phase wird die Probe mit 500rpm gedreht um eine komplette Benetzung der Oberfläche zu garantieren. Die zweite Phase dreht die Probe bei 1200rpm 200 Sekunden lang und erzeugt dadurch eine Schichtdicke von ca. $1\mu m$. Das Lösemittel löst sich durch Ausheizen bei 100°C (für 60 Minuten) und anschließenden 180°C (60 Minuten, Temperatur entspricht dem Siedepunkt des Lösemittels [31]) aus dem Polymer. Zum Einsatz kommt das Fluorpolymer mit der Bezeichnung CTL-809 M, dass zu 9% in dem Lösemittel CT-solv 180 vorliegt [44]. Das

Polymer hat die besondere Eigenschaft auf Metallen zu haften. Die gute Haftung auf Metall- und Glasoberflächen ist auf die funktionelle Gruppe $CONH - C_3H_6 - Si(OC_2H_5)_3$ zurückzuführen [45].

3.5.4Bestimmung der Gitterkonstante

Eine Methode, die Gitterkonstante zu bestimmen erfolgt über den Littrow-Reflex. Dabei wird die Probe vom Nullwinkel aus solange gedreht bis die erste Beugungsordnung parallel zu dem einfallenden Strahl verläuft

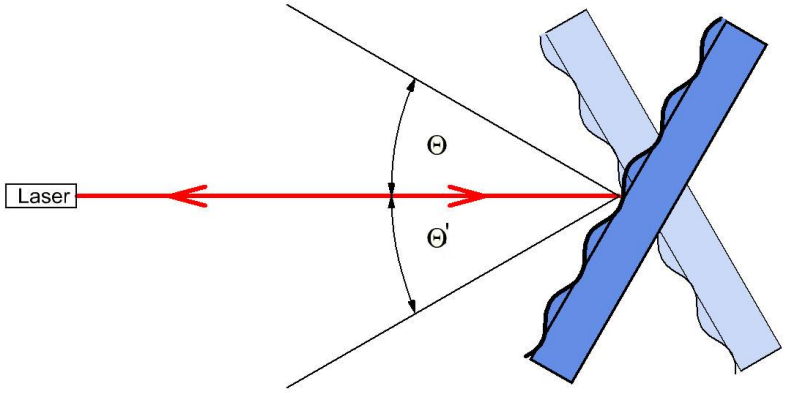


Abbildung 35: Littrow Anordnung zum Bestimmen der Gitterkonstante. Das Gitter wird so lange gedreht, bis die erste Beugungsordnung parallel zum einfallenden Lichtstrahl liegt.

Aus den Winkeln der +1. und – 1.Beugungsordnung lässt sich nun die Gitterkonstante nach der Littrow-Blaze-Gleichung bestimmen [36].

$$g = m\frac{\lambda}{2 \cdot sin\left(\frac{|\theta|+|\theta|'}{2}\right)} \tag{3.4}$$

Die Beugungsordnung ist mit dem Formelzeichen m versehen. Diese Formel ist ein Spezialfall der Blaze-Winkel-Bedingung für die Littrow-Anordnung [43]. Die Bestimmung der Gitterkonstante mit der Littrow-Anordnung liefert gute Ergebnisse und konnte mit dem Simulationsprogramm Wingitter bestätigt werden.

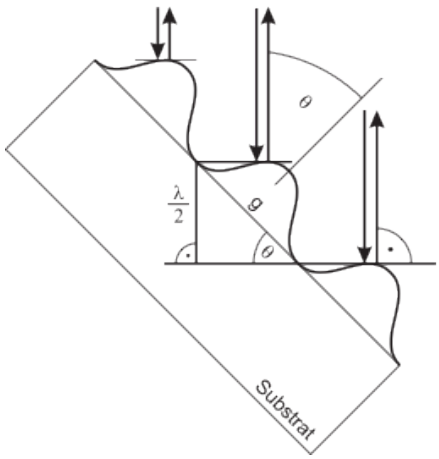


Abbildung 36: Entstehung der Littrow Reflexe. Die Flanken des Gitters werden als Ebenen angenommen zwischen denen es zur konstruktiven Interferenz kommt [7].

Durch den Gangunterscheid einer halben Wellenlänge zwischen den Gitterflanken, die näherungsweise als eben betrachtet werden, kommt es zur konstruktiven Interferenz. Dies verleiht dem Littrow-Reflex seine hohe Intensität.

3.5.5 Profilometer

Das Profilometer, oder α-Stepper mit der Bezeichnung KLA-Tencor P-16+ dient der Schichtdickenbestimmung und wurde zur Charakterisierung des Photolacks sowie des Polymerfilms verwendet. Bei der Schichtdickenmessung im Stepper bewegt sich der Präzisionsprobenhalter unter der Diamantspitze mit einem Durchmesser von 12,5µm mit konstanter Geschwindigkeit über eine definierte Messstrecke. Bei einer konstanten Andruckkraft der Messspitze werden die Änderungen der Oberfläche von der Diamantnadel erfasst. Die Positionsänderung wird über einen LVDT (Linear Variable Differential Transformator) in ein elektrisches Signal umgewandelt [37]. Für die Messung ist die Probe mit einem Kratzer im Film zu präparieren. Damit zählt die Messmethode zu den zerstörenden Messmethoden und kann deshalb nicht an den später verwendeten Proben stattfinden.

3.5.6 Rasterkraftmikroskop

Für die Charakterisierung der Proben war es möglich, einige Aufnahme mit dem Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscope- AFM) von einer Probe zu erhalten. Das Prinzip eines AFM ist denkbar einfach. Als Sonde dient eine feine Metallspitze, die an einem Federbalken befestigt ist. Durch die Anziehungskräfte zwischen der Probe und der Oberfläche verändert sich die Auslenkung der Sonde bei der Rasterung über die Oberfläche. Die Auslenkung des Federbalkens wird mit einem Laserstrahl detektiert und anschließend als mikroskopisches Bild rekonstruiert [38]. Das Mikroskop mit der Bezeichnung Dimension 3100 wurde für die Messungen im „non-contact mode OMCL-AC160TS-W2“ betrieben.

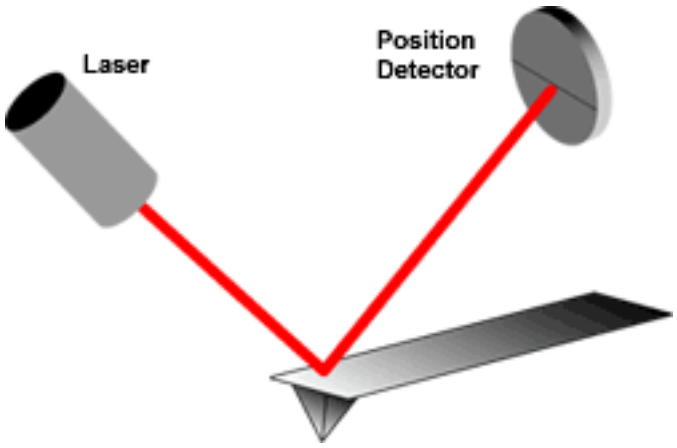


Abbildung 37: Prinzips-Skizze eines AFM-Mikroskops. Die Auslenkung des Federbalkens, aufgrund der Wechselwirkung zwischen Sonde und Oberfläche wird mit der Position des reflektierten Laserstrahls gemessen [38].

4 Messaufbau und experimentelle Ergebnisse

Im vierten Kapitel sind die Funktionsweisen der verwendeten Messinstrumente zur Kinetik-Messung dargestellt und die damit erzeugten Ergebnisse erläutert. Der Messaufbau besteht neben den optischen Komponenten noch aus einem Dampfdruck-Kalibrator und einem Detektionssystem.

4.1 Optischer Messaufbau

Als Lichtquelle ist ein HeNe- Laser ($\lambda = 632{,}8nm,\ \mathrm{I} = 10mW$) im Einsatz, der monochromatisches polarisiertes Licht liefert und eine geringe Strahldivergenz aufweist 1). Nach dem Laser ist ein mechanischer Licht-Chopper im Strahlengang positioniert, der mit dem Detektor (bzw. Zeilenkamera) verlinkt ist und eine Messung bei Raum-Licht ermöglicht 2). Der Licht-Chopper besteht aus einer rotierenden Blende, die je nach Drehgeschwindigkeit dem Laserstrahl eine Frequenz überlagert, mit der es möglich ist, die Intensität der anderen Lichtquellen aus dem Messsignal auszublenden. Zu diesem Zweck sind Licht-Chopper und Detektor über einen Lock-In-Verstärker verbunden, der für die Signaldetektion zuständig ist und das Messsignal an den PC weiterleitet. Die beiden Umlenkspiegel 3) dienen der Strahl-Justierung und ermöglichen durch jeweils zwei Freiheitsgrade den Laserstrahl parallel zur optischen Achse auszurichten. Die Irisblenden 5) vor und hinter den Polarisatoren 4) unterstützen die Justierung und erzeugen einen definierten Strahldurchmesser.

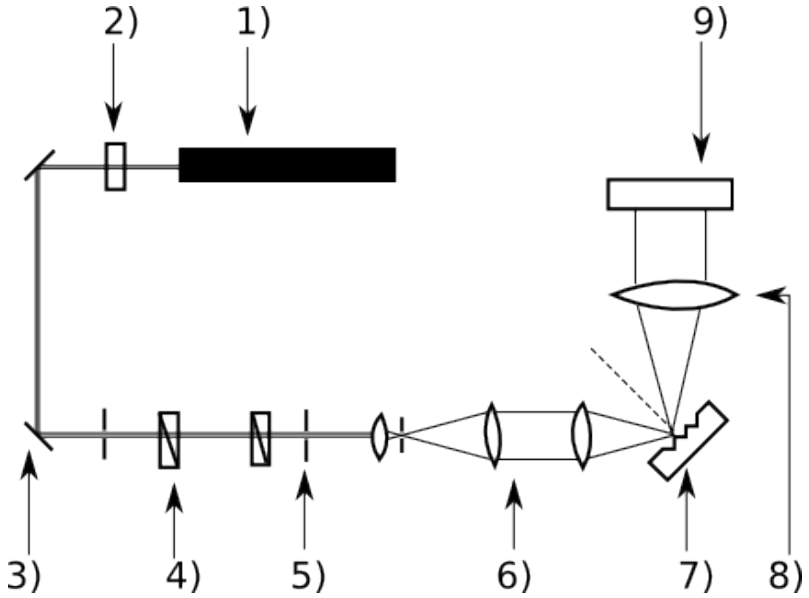


Abbildung 38:Schematische Darstellung des Messaufbaus. Als Lichtquelle dient ein HeNe-Laser 1), dessen Strahl durch Spiegel 3) umgelenkt wird und nach der Strahlaufweitung 6) auf die Probe fokussiert ist. Die Detektion erfolgt mit einer Photodiode, bzw. einer CCD-Kamera 9).

Um das Oberflächen-Plasmon anregen zu können, wird der zweite Polarisator im Strahlengang auf TM-Polarisation eingestellt. Den ersten Polarisator verwendet man zur Intensitätsregelung des Laserstrahls, wobei die maximale Reflektion $R_p = 1{,}0$ einem Wert

von ca. 100mV entsprechen sollte. Das nachfolgende Linsensystem 6) sei hier nur kurz erwähnt und ist ausführlicher beschrieben im Kapitel 3.4. Die Anordnung der Linsen und die Wahl der Brennweiten ermöglicht es, durch Strahlaufweitung ein Winkelspektrum bis zu 14° zu erzeugen. Fokussiert wird der Laserstrahl auf die Probe 7), die über eine Flusszelle mit dem Dampfdruck-Kalibrator verbunden ist. Eine Konvexlinse 8) kollimiert den Laserstrahl, bevor die Zeilenkamera 9) aus dem Licht eine Intensitätsverteilung aufnimmt.

Für die Kinetik-Messung mit der Photodiode wird eine vereinfachte Version des Messaufbaus aus Abbildung 39 verwendet. Die Strahlaufweitung 6) entfällt, sowie die Kollimierung durch die Bikonvex-Linse 8). Als Detektor dient eine Photozelle, die ebenfalls über einen Lock-In-Verstärker mit dem „Chopper“ verbunden ist.

Für die Aufnahme der Probe 7) wurde eine geeignete Halterung konstruiert. Die Vertiefung in der Mitte dient der Aufnahme der Flusszelle. Die Probe ist mit dem H-förmigen Bauteil, welches über ein Gelenk beweglich ist auf der Flusszelle fixiert.

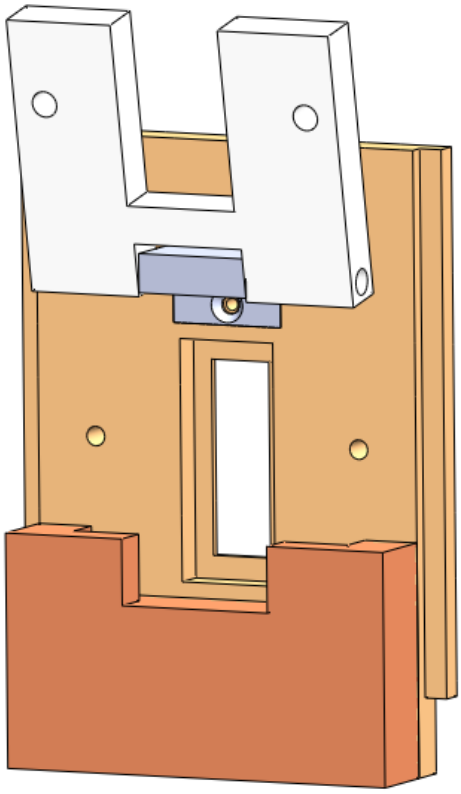


Abbildung 39: Konstruktion für die Befestigung der Probe und die Aufnahme der Flusszelle.

4.1.1 Dampfdruck-Kalibrator

Der VapourCalibrator von der Firma QCAL Messtechnik GmbH ist ein modifizertes Modell des im Handel erhältlichen Prüfgasgenerators mit der Spezifikation, besonders niedrige Gasflüsse zu realisieren. Das Gerät ermöglicht es, gesättigte Dampfdrücke aus Flüssigkeiten im Konzentrationsbereich von ppm bis zu Volumen % zu erzeugen [39]. Die Steuerung über eine Software ermöglicht Erstellung von Zeit-Konzentrationsprofilen, mit denen die Messungen teilweise zu automatisieren waren. Das verwendete Trägergas ist Sauerstoff oder Stickstoff. Die Datenbank und das System ermöglichen es, über 100 verschiedene Flüssigkeiten, bzw. Gase zu verwenden, wobei die Verträglichkeit mit PTFE, FEP, FKM und PEEK geprüft werden müssen. Der zulässige Betriebsdruck beträgt 3 bar bei Umgebungstemperaturen von 15 bis 30°C. Die Betriebstemperatur für Messungen mit dem Ethanol- Stickstoff- Gemisch beträgt 25°C. Der Gas-Plan des Dampfdruck Kalibrators befindet sich im Anhang.

4.1.2 Zeilenkamera

Die Zeilenkamera von der Firma Schäfter und Kirchhoff besitzt 7400 Pixel, eine Graustufenauflösung von 8 Bit und eine Zeilenfrequenz von fast 2kHz. Für die Aufnahmen ist die Kamera über einen Lock-In-Verstärker mit einem Chopper verbunden. Das mitgelieferte SKLineScan Programm erlaubt die Intensität pro Pixel darzustellen. Für die Datenauswertung wird noch eine Applikation benötigt, die mit einem Polynomfit zweiter Ordnung die Intensitätsminima als Pixelzahl ausgeben kann. Damit ist es möglich, eine zeitgleiche Minimums-Verfolgung der TM0- und TM1 Mode zu realisieren. Der Bearbeitungszeitraum dieser Arbeit hat jedoch nicht ausgereicht, diese Detektionsmethode umzusetzen.

4.2 Charakterisierung des Sensors

4.2.1 Bestimmen der Gitterkonstante mit dem Littrow-Reflex

Bei den gittergekoppelten Sensoren handelt es sich stets um Unikate, deren Eigenschaften nicht auf alle Sensoren der gleichen Charge übertragen werden können. Da eine Charakterisierung sehr aufwändig ist, wurde sie für einen Sensor exemplarisch durchgeführt.

Bei der Herstellung war das Ziel, eine Gitterkonstante von 400nm zu erzeugen. Die Messungen mit dem Littrow-Reflex ergaben unter Verwendung der Formel (2.83) eine Gitterkonstante von 397,8nm. Der Littrow-Reflex wurde an dem unbedampften Gitter im Glassubtrat gemessen.

$$1 \cdot \frac{632{,}8nm}{2 \cdot sin\left(\frac{|52{,}68°| + |-52{,}69°|'}{2}\right)} = 397{,}8 \pm 0{,}1nm$$

4.2.2 Bestimmung der Schichtparameter mit der Transfer-Matrix-Methode

Für die Bestimmung der Schichtparameter sind zwei ATR- Spektren aufgezeichnet, die über den Transfer-Matrix-Formalismus den komplexen Brechungsindex und die Dicke jeder Schicht beschreiben.

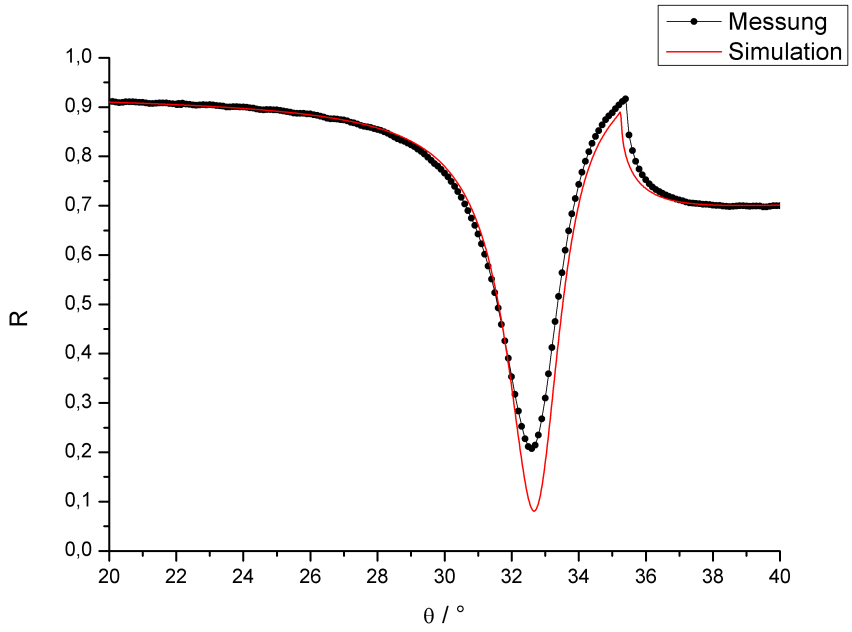


Abbildung 40: ATR-Spektrum für das Dreischichtsystem Glas, Silber und Luft. Der Intensitätsverlauf zeigt das Oberflächen-Plasmon bei ca. 32,5° und den Winkel der Totalreflektion bei ca. 35°. Die simulierten Daten sind mit der Transfer-Matrix-Methode berechnet.

Die Abweichungen zwischen den Messdaten und den berechneten Werten sind auf Höhenunterschiede und Störstellen im Gitterprofil zurückzuführen. Beides beeinflusst die Koppeleffizienz des Gitters und kann in der Berechnung nicht ausreichend berücksichtigt werden [46].

Tabelle 9: Schichtparameter für das in Abbildung 40 dargestellte ATR-Spektrum. Die Gitterkonstante beträgt 401,1nm mit einer Gitteramplitude von 37nm.

Schicht	**Material**	**Schichtdicke**	**n**	***k***
Deckmedium	Luft	∞	1.0003	0.0
Metall	Silber	49,5nm	0.132	3.99
Substrat	BK7-Glas	∞	1.52	0.0

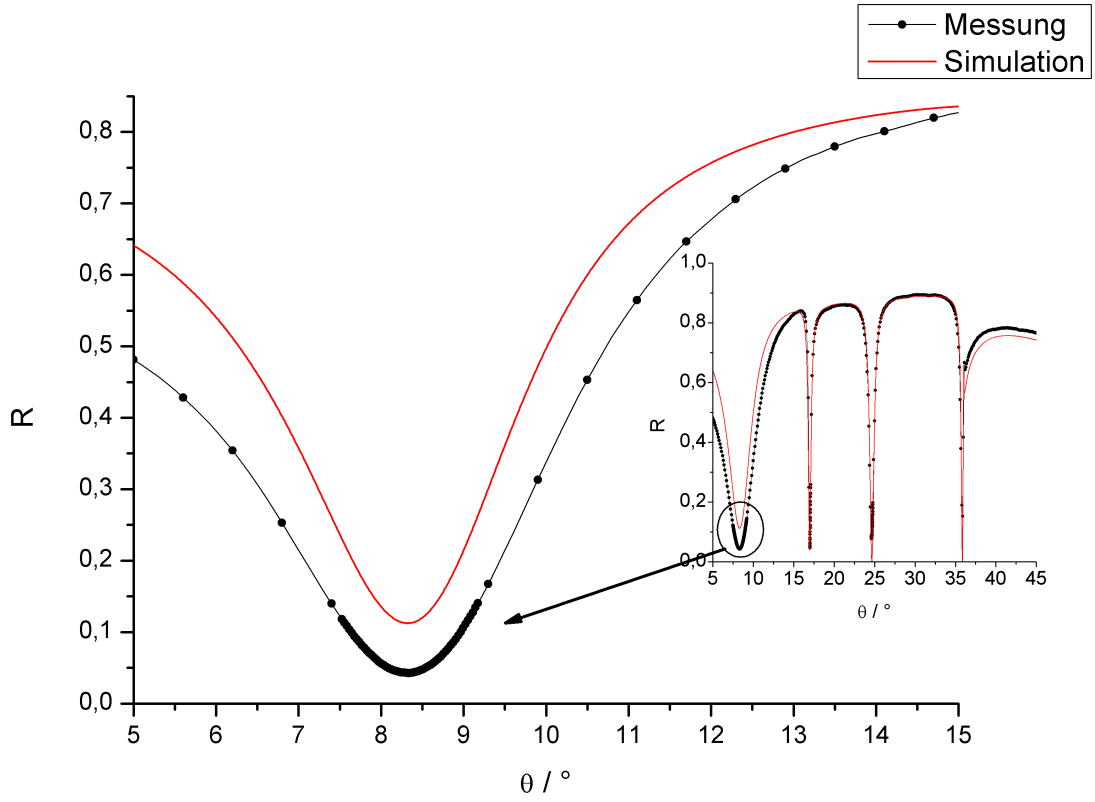


Abbildung 41: ATR-Spektrum für das Schichtsystem Luft, Polymer, Silber und Glas. Der Abstand zwischen den Resonanzlinien des Oberflächen-Plasmons und der ersten Wellenleiter-Mode beträgt wie erwartet ca.10°. Die simulierten Werte sind mit der Transfer-Matrix-Methode berechnet. Das Oberflächen-Plasmon zeigt eine große Abweichung.

In dem ATR-Spektrum ist besonders die Abweichung des Oberflächen-Plasmons auffallend. Mit der Annahme das die Polymerkettendichte nahe der Silberschicht durch die Anziehungskräfte zwischen Silber und Polymer sich von der Dichte im Volumenmaterial unterscheidet, wurde die Polymerschicht in zwei Gebiete unterteilt. In dem 2-Schicht-System wird die Schichtdicke des Grenzgebietes mit der Eindringtiefe des Oberflächen-Plasmons (ca.

200nm) gleichgesetzt. Die Schichtdicke des Volumenmaterials ergibt sich aus der Differenz zu dem 1-Schicht-System aus Tabelle 10.

Tabelle 10: Schichtparameter für das Simulierte ATR-Spektrum aus Abbildung 41. Die Gitterkonstante beträgt 398,3nm mit einer Gitteramplitude von 37nm.

Schicht	Material	Schichtdicke	n	k
Deckmedium	Luft	∞	1.0003	0.0
Wellenleiter	CYTOP Fluorpolymer	1042nm	1.3413	0.0015
Metall	Silber	49,5nm	0.132	3.99
Substrat	BK7-Glas	∞	1.52	0.0

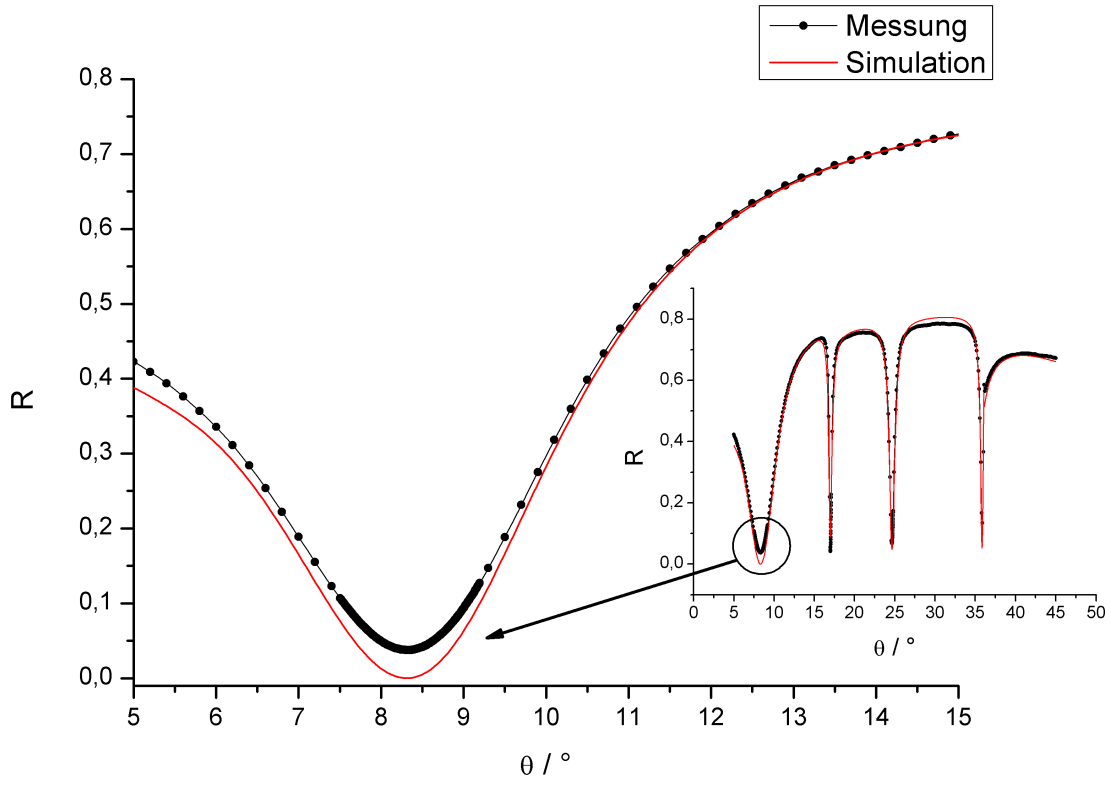


Abbildung 42: ATR-Spektrum für das Schichtsystem Luft, Polymer (Volumenmaterial), Polymer (Grenzgebiet), Silber und Glas. Durch die Einführung des Grenzflächengebietes kann das Oberflächen-Plasmon besser den Messwerten angepasst werden.

Die Einführung des 2-Schicht-Systems erlaubt es die Messwerte genauer zu beschreiben. Es hat sich dabei herausgestellt das der Brechungsindex im Volumen geringer ist als an der Grenzfläche. Ebenso verhält es sich mit dem Absorptionskoeffizienten k, der nahe der Grenzfläche ansteigt.

Tabelle 11: Schichtparameter für das Simulierte ATR-Spektrum aus Abbildung 42. Das Fluorpolymer ist in zwei Schichten unterteilt. Die Gitterkonstante beträgt 398,3nm bei einer Gitteramplitude von 37nm.

Schicht	**Material**	**Schichtdicke**	**n**	$\boldsymbol{k}$
Deckmedium	Luft	∞	1.0003	0.0
Wellenleiter	CYTOP (Volumen)	842nm	1.3413	0.0015
Wellenleiter	CYTOP (Grenzgebiet)	200nm	1.3515	0.009
Metall	Silber	49,5nm	0.132	3.99
Substrat	BK7-Glas	∞	1.52	0.0

Dieses Grenzflächenverhalten des Fluorpolymers lässt auf eine erhöhte Polymerkettendichte nahe der Grenzfläche schließen (siehe Kapitel 4.6).

Bei der Simulation ist eine Differenz in der Gitterstruktur zwischen dem Schichtsystem aus Abb. 40 und 41 aufgetreten. Nach dem aufbringen der Polymerschicht ergab sich eine Differenz in der Gitterperiode von $2{,}8nm$. Beide ATR-Spektren (Abbildung 40 und 41 bzw. 42) sind Aufnahmen des gleichen Sensors. Die Abweichungen lassen sich mit einer Eigenschaft des Gitterkopplers beschreiben. Ist die Gitterstruktur nicht im rechten Winkel zur Einfallsebene verändert sich die Gitterkonstante in der Einfallsebene [41]. Bei dem verwendeten Probenhalter ist es nicht möglich die Probe in der Horizontalen zu rotieren um den Fehler zu korrigieren.

Für die Charakterisierung mit der Transfer-Matrix-Methode wurde die Auflösungsgrenze des Polymerfilms bestimmt. Änderungen in der Schichtdicke und im Brechungsindex von $\Delta d = \pm 1nm$ bzw. $\Delta n = \pm 0{,}0002$ können in den Messungen noch aufgelöst werden.

4.2.3 Charakterisierung des Sensors durch das AFM

Aufnahmen mit dem Rasterkraftmikroskop geben nun definierte Aussagen über Gitterstruktur für kleine Bereiche der Probe.

Die folgende Abbildung stammt von der Gitterstruktur in dem BK7- Glas. Die Gitterkonstante misst zwischen 398 und 402nm. Die Amplitude beträgt 45nm und liegt somit geringfügig über dem erwarteten Ergebnis.

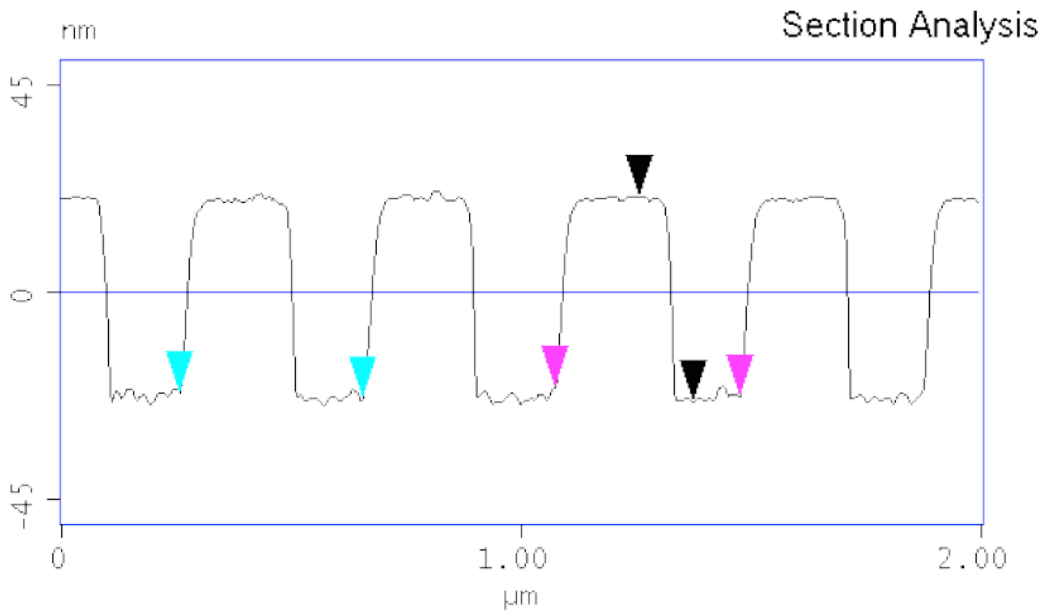


Abbildung 43: AFM- Aufnahme der Gitterstruktur im Querschnitt. Die gemessene Gitterkonstante von ca. 400nm bestätigt die Messungen mit dem Littrow-Reflex.

Bei den Berechnungen des Transfer-Matrix-Formalismus mit der Rayleigh-Näherung wird von einer sinusförmigen Gitterstruktur ausgegangen. Die stark ausgebildeten Ebenen und die steilen Flanken, lassen auf eine Überbelichtung des Photolacks schließen. Die nachfolgende Abbildung zeigt die Gitterstruktur, nachdem eine ca. 50nm dicke Silberschicht aufgedampft wurde.

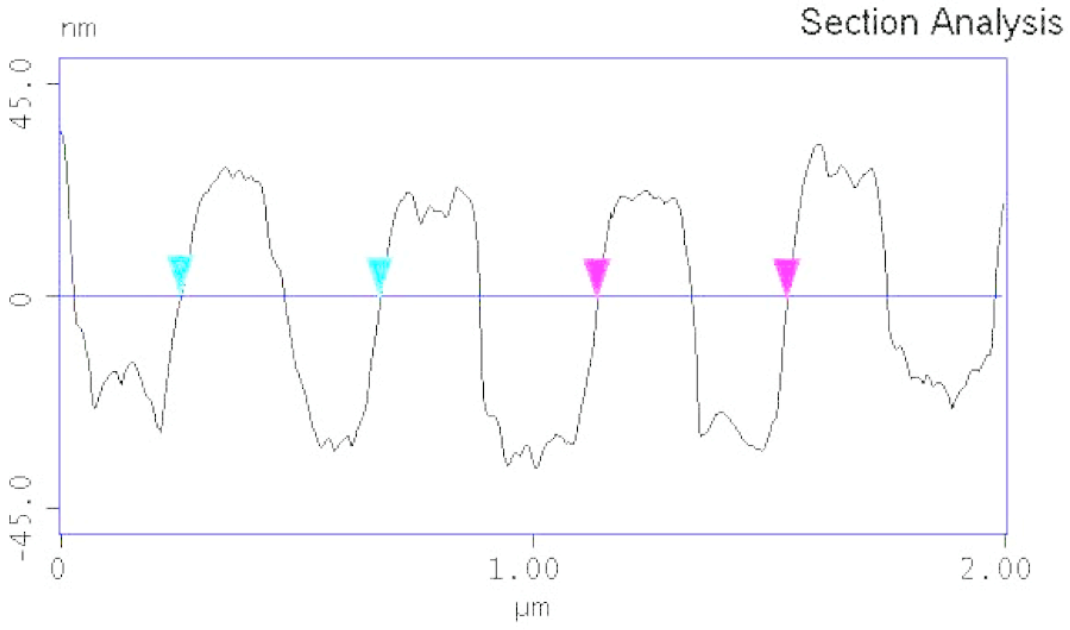


Abbildung 44: AFM- Aufnahme der Gitterstruktur nach dem Bedampfen mit Silber. Die Gitterstruktur bildet sich nicht gleichmäßig ab, es kommt zur Inhomogenität.

Nach dem Bedampfen des Substrates bildet sich eine inhomogenere Gitterstruktur aus, als es in Abbildung 43 der Fall ist. Es wird vermutet, dass die Inhomogenität des Bedampfungsprozesses durch die ungleichmäßige Verteilung der Silbermoleküle in der Vakuumkammer sowie durch das Drehen der Probe zustande kommt. Das Drehen der Substrate hat möglichweise zur Folge, dass sich mehr Moleküle in den Spitzen und den Flanken anlagern, als im Boden der Gitterstruktur.

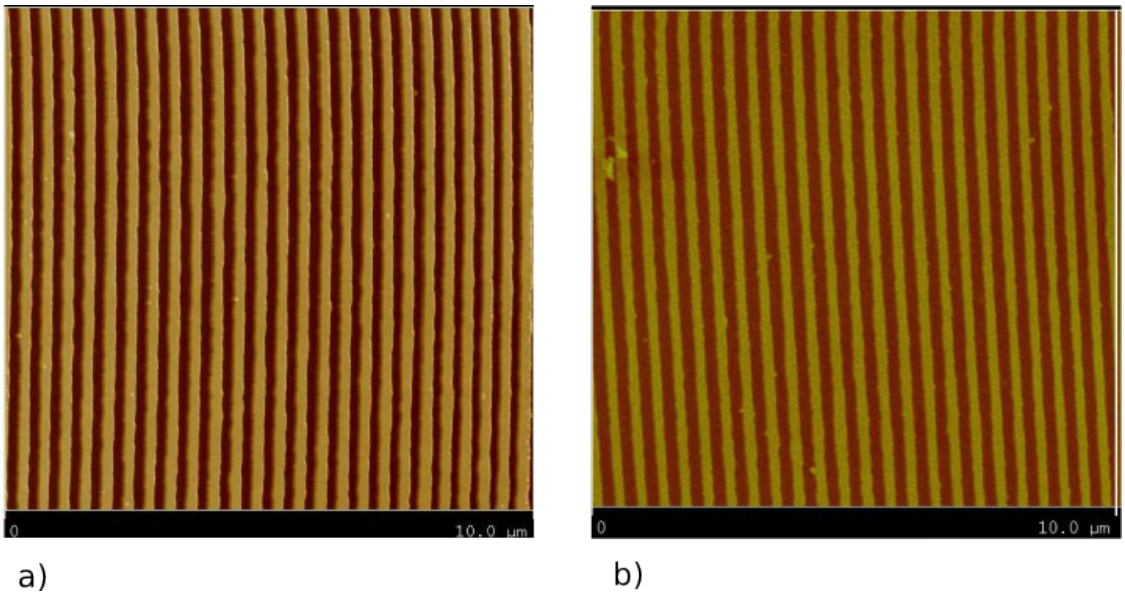


Abbildung 45: a) Gitterstruktur im Glassubstrat über eine Fläche von $10\mu m^2$. b) Gitterstruktur des aufgedampften Silberfilms über eine Fläche von $10\mu m^2$. Beide Aufnahmen sind mit dem AFM aufgenommen.

4.3 Kinetik-Messung mit dem Dampfdruck-Kalibrator an der TM0- und TM1-Mode

Für die Kinetik-Messung wird ein Konzentrations-Zeit-Profil erstellt, das die Flusszelle des Sensors abwechselnd mit reinem Stickstoff und einem Ethanol-Stickstoff-Gemisch flutet. Die Kinetik-Messungen finden im Minimum und an den Flanken der Moden statt. Die Minimums-Messung nimmt drei Werte auf und ermittelt die Minimums-Position über einen Polynomfit. Die Messwerte zeigen durch den Fit geringe Abweichungen besitzen dafür aber eine Detektionszeit von mehreren Sekunden. Im Gegensatz dazu kann an den Flanken im Sekundenbereich gemessen werden. Die Messung der Reflektion unter konstantem Winkel besitzt den Nachteil die Intensitätsschwankungen des Lasers mit aufzuzeichnen. Durch die eindiffundierenden Moleküle ändert sich der Brechungsindex der Wellenleiterschicht, was zu einer Verschiebung der Moden führt. Die Verschiebung kann über die Kinetik-Messung im Minimum verfolgt werden. Die Messung an den Flanken, unter konstantem Winkel. detektiert die Reflektionsänderung während des Diffusionsprozesses. In der nächsten Abbildung ist ein typischer Verlauf einer Kinetik-Messung dargestellt.

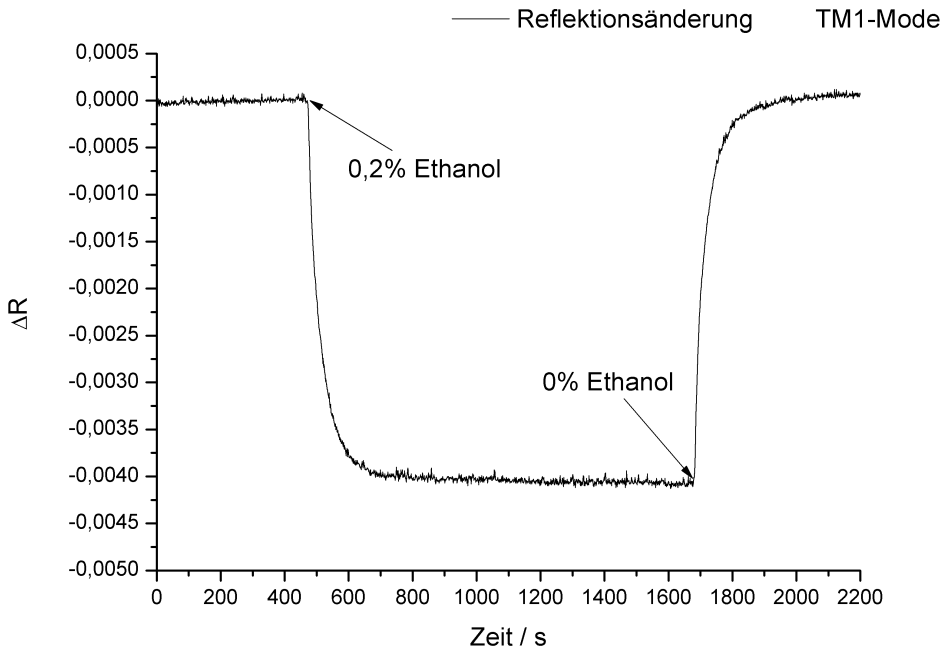


Abbildung 46: Reflektionsmessung auf der Flanke der TM1-Mode bei dem beschriebenen Konzentrations-Zeitprofil. Die Messung wurde auf der linken Flanke der Mode durchgeführt. Eine Abnahme in der Reflektion bedeutet somit eine Verschiebung der Mode zu kleineren Winkeln.

Die Messung startet bei einem konstanten Volumenstrom des Trägermediums Stickstoff. An der ersten Markierung besteht das Gasgemisch nun aus 0,2% Ethanol und 99,8% Stickstoff. Der negative Hub in der Reflektionsmessung kommt durch die Diffusion der Ethanol-Moleküle im Polymerfilm zustande. Mit der Zunahme der Steigung bis auf Null ist die Sättigung des Polymerfilms nach ca. 200 Sekunden erreicht. An der zweiten Markierung wird die Flusszelle mit Stickstoff gespült und die Lösemittelmoleküle beginnen aus dem Poylmerfilm zu diffundieren. Nach weiteren 200 Sekunden erreicht die Reflektion ihren

Ausgangswert und es kann somit angenommen werden, dass nahezu alle Lösemittel-Moleküle aus dem Film diffundiert sind.

Im Gegensatz zur Minimums-Verfolgung können bei der Reflektionsmessung zwei Effekte eine Rolle spielen. Neben der Brechungsindexänderung bewirkt ein Quellen der Wellenleiterschicht eine Verschiebung der Moden im Winkelspektrum. Aus diesem Grund sind die Kinetik-Messungen im Minimum und an der Flanke für die jeweilige Mode in den folgenden Graphiken gegenübergestellt.

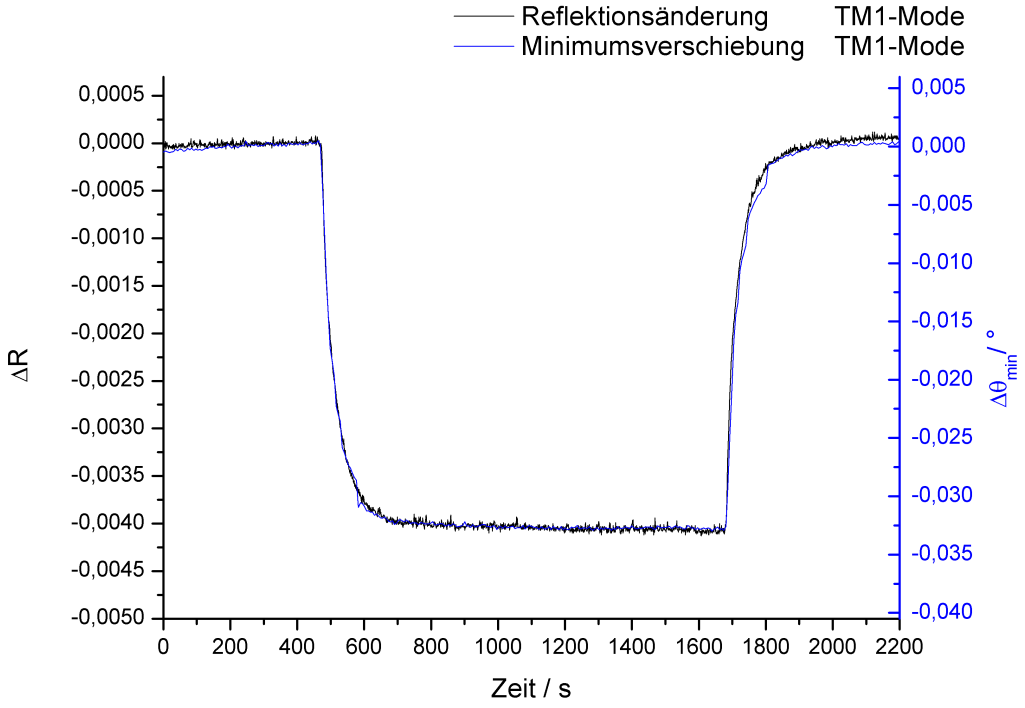


Abbildung 47: Kinetik-Messung an der TM1-Mode. Die Kurven der beiden Messungen zeigen keine signifikanten Abweichungen. Die Messung der Reflektion erfolgte an der linken Flanke der Mode.

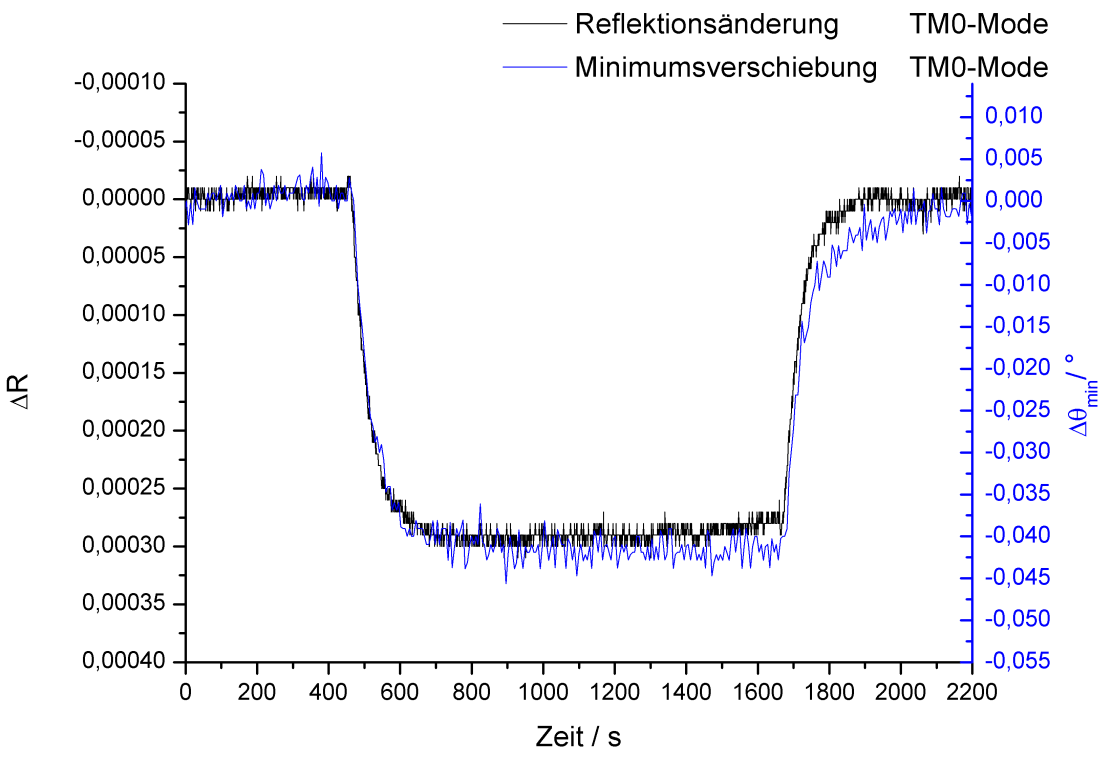


Abbildung 48: Kinetik-Messung an der TM0-Mode. Die Verschiebung der Mode lässt sich durch deren Breite nicht gut detektieren, aber auch bei dieser Messung stimmen die Kurven überein. Durch die Reflektionsmessung an der rechten Flanke ist die Differenz der Reflekion nun positiv.

Mit der Übereinstimmung der Diffusionsverläufe für die Moden kann ein Quellen des Polymerfilms ausgeschlossen werden. Wie bereits erwähnt, ist die Sensitivität der Messverfahren von der Breite der Modenlinien abhängig. Aus diesem Grund liefert die „schmale“ TM1-Mode sehr viel besseres Signal/Rausch Verhältnis als die TM0-Mode, bei der verstärkt das Laserrauschen eine Rolle spielt.

Vergleicht man die Messungen an den Flanken, so unterscheiden sich beide Moden um eine Potenz, wobei die Winkeländerungen beider Moden nahezu gleich sind. Die Auflösung der Minimums-Messung ist durch die Pixelzahl festgelegt, wobei die Graustufenzahl der Kamera ausschlaggebend für die Auflösung der Reflektionsmessung ist. Für eine erste Kinetik-Messung mit der Zeilenkamera ist es sinnvoll eine Minimums-Verfolgung der Moden zu messen, da sich die Änderung der Resonanzlinien nahezu im gleichen Maße vollzieht. Die erreichbare Auflösung der Minimums-Verfolgung für die Kinetik-Messung mit der Zeilenkamera sei hier grob berechnet.

Das eingestrahlte Winkelspektrum umfasst ca. 15° und wird auf einer Zeile mit 7500 Pixeln abgebildet. Damit entsprechen 500 Pixel je 1°. Eine maximale Änderung der Minimums-Position von ca. 0.035° entspricht somit ca.18 Pixeln.

4.4 Abweichende Ergebnisse der ersten Messungen

Alle Messungen haben an einer Probe stattgefunden und wurden zeitnah nacheinander aufgenommen. Es zeigte sich, dass die Diffusionsverläufe der ersten Messungen nicht reproduzierbar waren und erst nach einigen Diffusionen ein konstantes Ergebnis gemessen wurde.

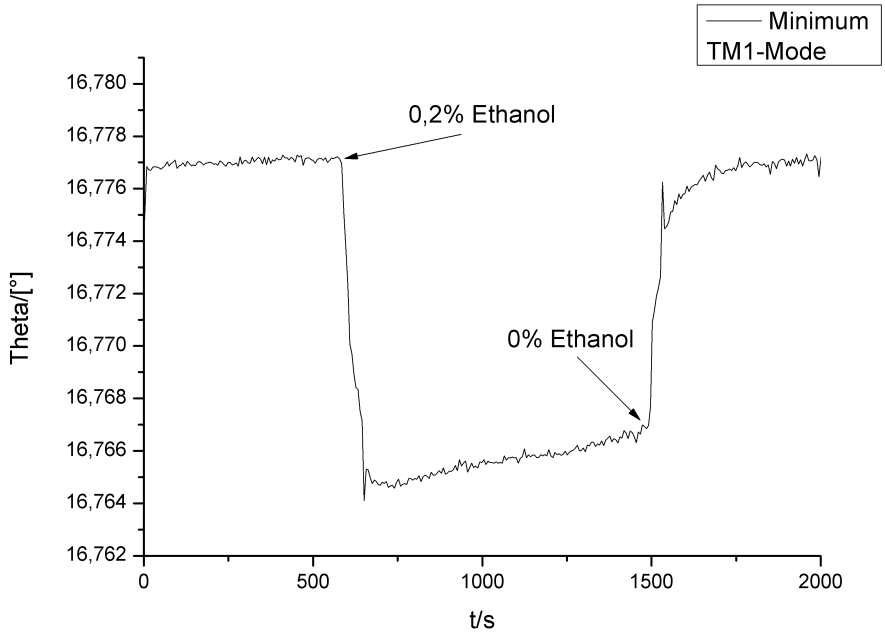


Abbildung 49: Eine vorhergehende Messung der Minimumsverschiebung an der TM1-Mode. Der Verlauf ist nicht reproduzierbar. Auffallend ist die Winkeländerung bei konstanten Gasflüssen.

Der Mechanismus, der sich bei den ersten Messungen abspielt, bis die Ergebnisse reproduzierbar sind, konnte nicht erklärt werden. Vermutet wird eine Umordnung oder Neustrukturierung der Polymerketten durch das eindiffundierende Lösemittel. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass bei dem Ausheizen des Polymerfilms nach dem Schleuderbeschichten nicht das gesamte Lösemittel, in dem das Polymer gelöst ist, verdampfen konnte und sich Restbestände in dem Film befinden. Diese diffundieren mit der Zeit - begünstigt durch Ethanol - aus dem Polymerfilm. Zur Untersuchung der Problematik könnten Messungen der TM- und TE Moden bei neu präparierten Filmen aus dem gleichen Herstellungsprozess eventuell Aufschluss liefern [40].

4.5 Kinetik-Messung an der Grenzfläche und im Volumenmaterial

Das Ziel des Projektes war die Untersuchung der Diffusion an der Grenzfläche, detektiert mit der TM0-Mode und im Volumenmaterial, aufgenommen mit der TM1-Mode. Als qualitative Referenz gibt die Arbeit von Podgorsek [11] Anhaltspunkte über die erwarteten Ergebnisse.

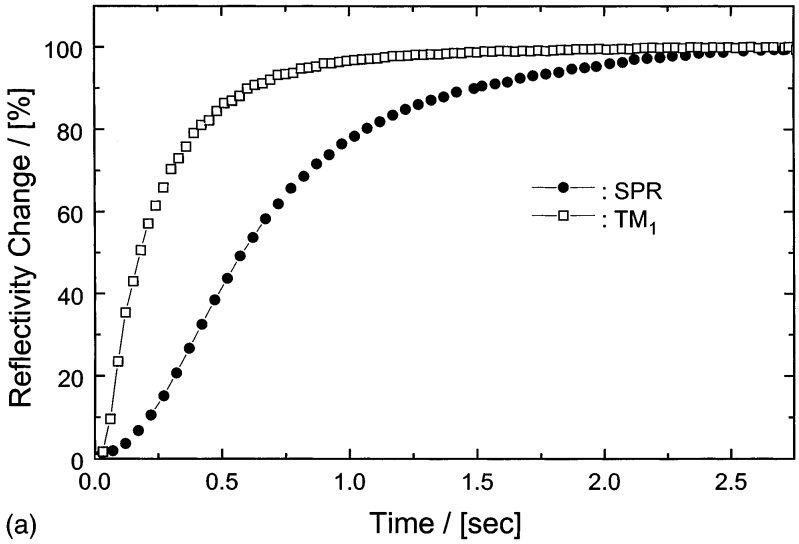


Abbildung 50: Reflektionsmessungen auf den Flanken der TM0- (SPR) und TM1-Mode für Brechungsindexänderungen des Polymers PECA unter Einfluss von 4% (relativer Gasdruck) Methanol.

Diese Graphik liefert den Nachweis, dass sich die Lösemittelkonzentration, gemäß dem zweiten Fick´schen Gesetz, mit der Zeit über den Polymerfilm verteilt. Mit dem Transfer-Matrix-Formalismus lässt sich die Diffusionskonstante aus der Reflektionsänerung $R = f(D, \delta n, t)$ bestimmen [5]. Eine numerische Auswertung konnte in dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden, weshalb nur die qualitativen Diffusionsverläufe gegenübergestellt werden.

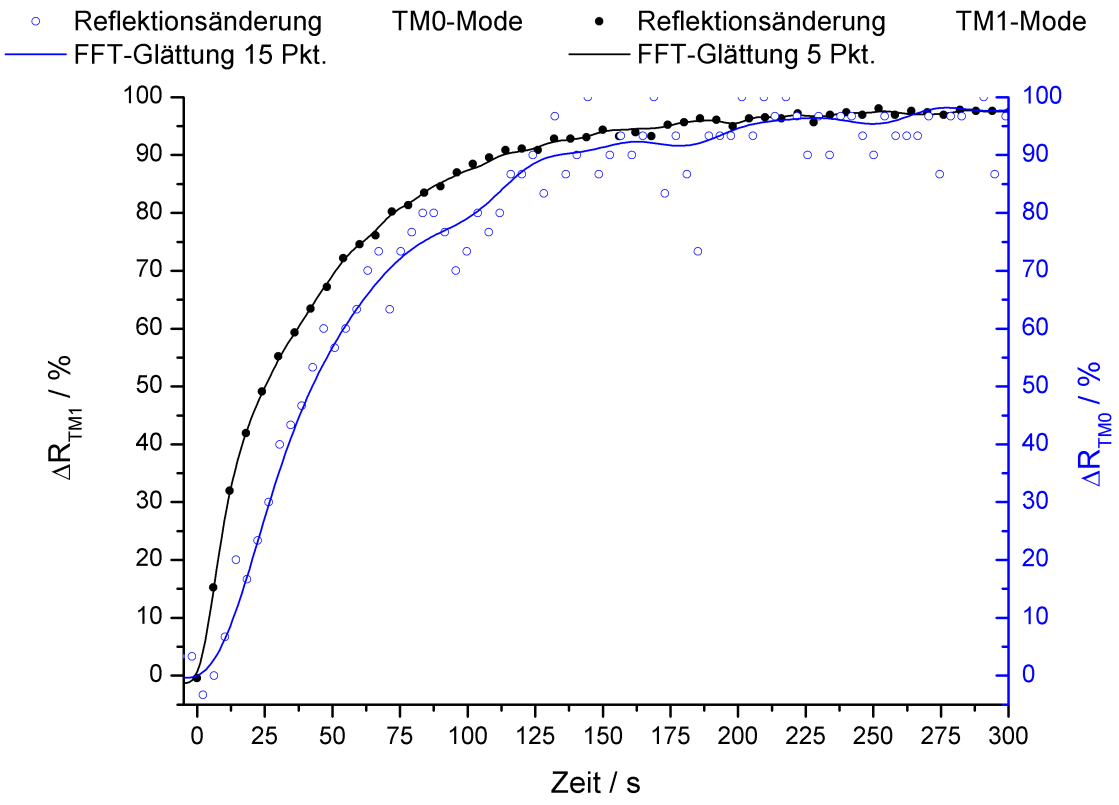


Abbildung 51: Vergleich des dynamischen Verhaltens zwischen TM0- und TM1-Mode in einem Fluorpolymerfilm CYTOP unter Einfluss von 0,2% (absolute Gaskonzentration) Ethanol in Stickstoffatmosphäre.

Der Verlauf beider Kurven aus Abbildung 51 zeigt die Reflektionsänderung durch die Diffusion von Ethanol in den Polymerfilm. Die Messpunkte sind bei der TM0-Mode als schwarze Kreise und bei der TM1-Mode als schwarze Punkte zu sehen. Aufgrund der geringen Reflektionsänderung (verursacht durch die Breite der Resonanzlinie) und dem damit zunehmendem Einfluss des Laserrauschens bei der TM0-Mode ist die Kurve mit einer FFT-Glättung bearbeitet worden, ebenso die TM1-Mode. Bei den Glättungen wird jeweils der Mittelwert über mehrere Messpunkte gebildet. Eine Übereinstimmung zwischen den gemessenen Daten und der Referenzquelle ist jedoch trotz der „Messungenauigkeit“ zu erkennen.

4.6 Diskussion und Hypothese unterschiedlicher Diffusionskonstanten

In den nächsten Graphiken sind nun die Startpunkte der Diffusionsprozesse auf der zeitlichen Achse verschoben, bis sie deckungsgleich sind. Der qualitative Verlauf der Kurven lässt auf einen Vergleich der Diffusionskonstanten zwischen Volumen- Grenzflächengebiet schließen.

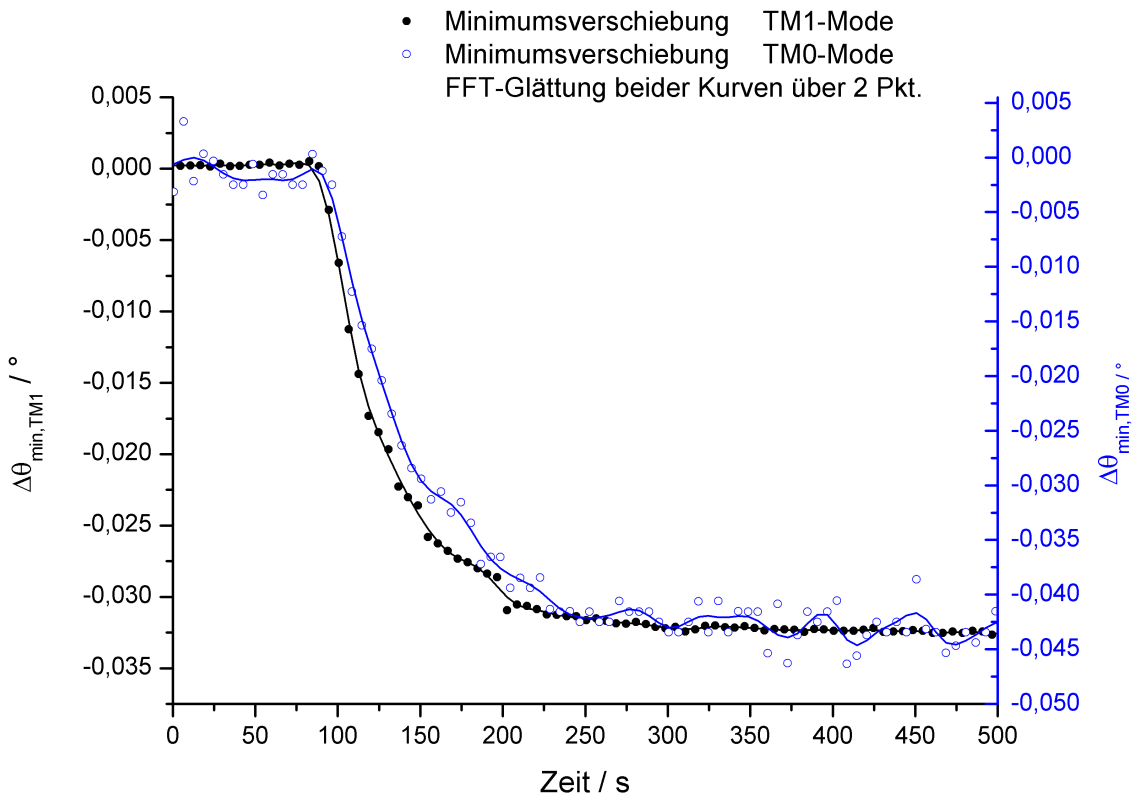


Abbildung 52: Kinetik-Messung der TM0- und TM1-Mode im Minimum. Die Kurve der TM0-Mode fällt flacher ab als die Kurve der TM1-Mode.

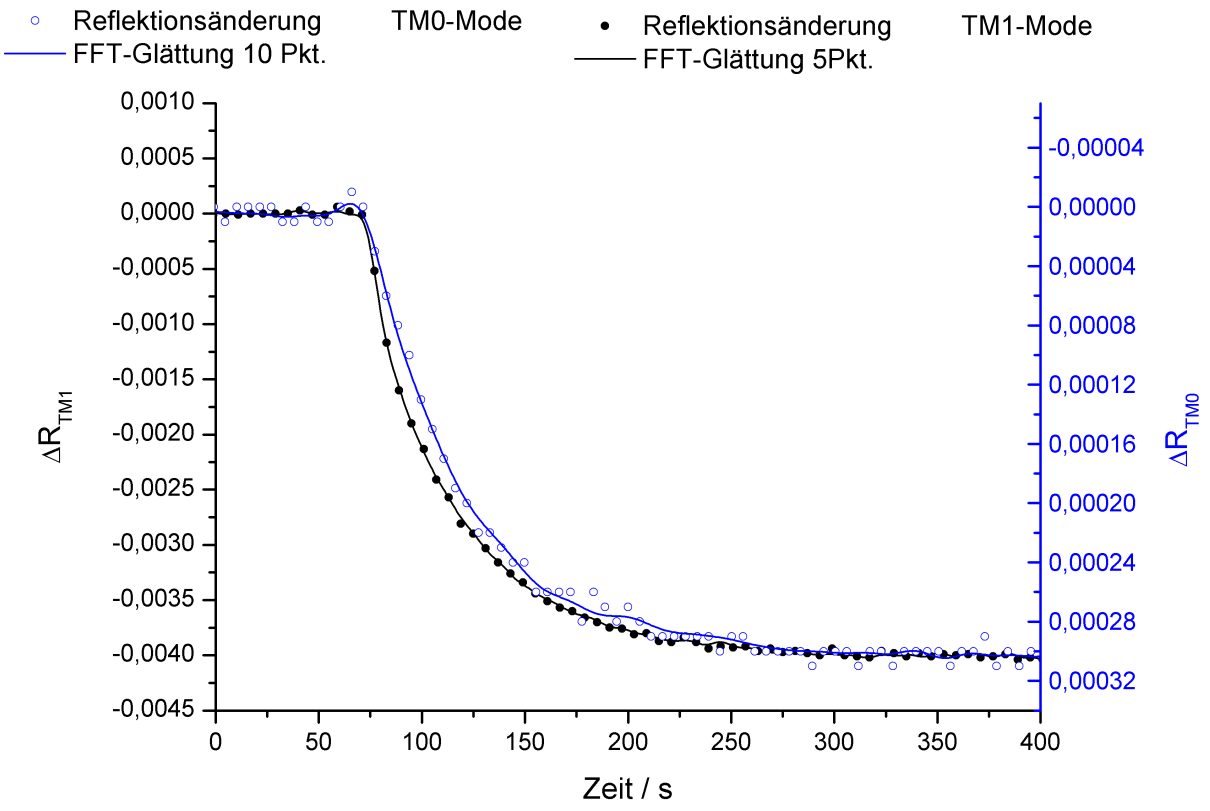


Abbildung 53:Kinetik-Messungen an den Flanken der TM0- und TM1-Mode. Die Kurve der TM0-Mode fällt wie in Abb.52 flacher ab als die Kurve der TM1-Mode.

Die Kinetik-Messungen der letzten beiden Abbildungen zeigen einen flacheren Verlauf der TM0-Moden, im Vergleich zu den TM1-Moden, die mit Beginn der Diffusion stark abfallen. Es kann also behauptet werden, dass die Diffusionskonstante in Grenzflächengebiet kleiner ist als im Volumenmaterial. Durch eine erhöhte Dichte der Polymerketten wird die Beweglichkeit der Lösemittelmoleküle bzw. die Geschwindigkeit des Diffusionsprozesses eingeschränkt. Begründet wird diese Behauptung durch die Wahl des Materials. Das verwendete CYTOP mit der Bezeichnung CTL-809 M zeichnet sich durch seine Haftung an Metalloberflächen aus (siehe Kapitel 3.5.3). Deshalb wird von einer erhöhten Polymerkettendichte nahe der Silbergrenzfläche ausgegangen, welche die Diffusion der Ethanol-Moleküle im Gegensatz zu dem Volumenmaterial vermindert [21]. Die Messungen aus Kapitel 4.2.2 bestätigen diese Aussage. In dem 2-Schicht-System für den Polymerfilm ist der Brechungsindex an der Grenzfläche höher als im Volumenmaterial.

5 Zusammenfassung

Der entwickelte Sensor, der eine zeitgleiche Anregung des Oberflächen-Plasmons und der ersten Wellenleiter-Mode zulässt, ist mit Kinetik-Messungen am Fluorpolymer CYTOP und dem Lösemittel Ethanol getestet worden. Die benötigten Eigenschaften für eine zeitgleiche Detektion mit einer Zeilenkamera konnten erfüllt werden, sowie der Nachweis für zeitversetzte Diffusionsprozesse im Grenzflächengebiet und Volumenmaterial erbracht werden.

Bei dem Design des Sensors war ein möglichst geringes Winkelspektrum zwischen dem Oberflächen-Plasmon (TM0-Mode) und der TM1-Mode das Ziel. Die Schichtkonfiguration Luft, Fluorpolymer, Silber und BK7-Glas erzielte die besten Ergebnisse. Der Abstand im Winkelspektrum ist kleiner 10° und wird für dickere Polymerfilme noch geringer. Mit der Gitterkonstante von 400nm liegen die Anregungswinkel der Moden im Messbereich von 5 bis 20°.

Die Gitterstruktur wurde über ein Holographisches-Verfahren erzeugt und mit reaktiven Ionen Ätzen in das Glassubstrat übertragen. In einer PVD-Anlage wurde eine 50nm dicke Silberschicht auf den Sensor gedampft. Der Polymerfilm ist gespincoated und besitzt eine Dicke von $1\mu m$.

Die Ergebnisse der qualitativen Kinetik-Messungen weisen auf eine geringere Diffusionskonstante nahe der Silbergrenzfläche im Bezug zum Volumenmaterial hin. Verantwortlich sind die hohen Anziehungskräfte zwischen Polymer und Silber, die mit einer größeren Polymerkettendichte zur Abnahme des Diffusionskoeffizienten führen. Die Hypothese konnte durch die Unterteilung des Polymerfilms in ein 2-Schicht-System bestätigt werden. Das Grenzgebiet weist dabei einen höheren Brechungsindex auf, als das Volumenmaterial. Die Hypothese einer zunehmend absorbierten Polymerschicht basiert sowohl auf Simulationen [18], wie auch auf Diffusionsmessungen [21] für Polymere nahe attraktiver Grenzflächen.

Die durchgeführten Messungen an dem Oberflächen-Plasmon weisen Aufgrund des Laserrauschens große Ungenauigkeiten in der Detektion auf. Das Rauschen (Intensitätsschwankungen) gewinnt mit zunehmender Breite der Resonanzlinien an Einfluss. Bei der Plasmonen Messung führt dies zu großen Abweichungen in der Intensitätsmessung, wobei die TM1- Mode, begünstigt durch ihre schmale Resonanzlinie, diesen Effekt vernachlässigen kann. Die Herstellung des Polymerfilms hat eventuell Einfluss auf die Resonanzlinienbreite und erzielt wahrscheinlich für homogenere Schichten ein besseres Ergebnis. Eine weitere Möglichkeit besteht in einer erhöhten Kopplungseffizienz der Sensoren, erzeugt durch eine asymmetrische Gitterstruktur, die während des reaktiven Ionenätzens über den Winkel θ_{etch} (siehe Kapitel 3.5.1) erzeugt werden kann.

Die zeitgleiche Kinetik-Messung mit dem Oberflächen-Plasmon und der TM1-Mode war Aufgrund von Zeitmangel nicht mehr durchführbar, ebenso konnten keine Werte für die Diffusionskonstanten im Grenzflächengebiet oder im Volumenmaterial ermittelt werden. Es ist jedoch bewiesen, dass ein signifikantes Quellen des Polymerfilms ausgeschlossen werden kann und es somit ein zulässiges System für die Berechnung der Diffusionskonstanten nach dem zweiten Fick´schen Gesetz ist.

6 Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem externen Betreuer, Herrn Bernhard Menges bedanken, der die Idee zu diesem Projekt entwickelt hat und mir das technische Know-how übermittelte, die Arbeit durchzuführen. Im Weiteren hat er sich meinen Fragen und Problemen, die bei der Bearbeitung aufgetreten sind, intensiv angenommen, um Lösungen zu finden. Ebenso wichtig wie die Betreuung meiner praktischen Arbeit, waren die Erklärungen der physikalischen Effekte für meine Fortbildung und mein Verständnis, von meinem internen Betreuer und Professor mehrerer Lehrveranstaltungen, Herrn Uwe Langbein. Ohne ihn hätte ich die komplexe Welt der planaren Wellenleiter niemals so gut verstanden. Ein besonderer Dank geht an Christian Kasparek, der im Zuge seiner Masterthesis mich in vielen Teilen meines Projektes begleitet hat. Ohne ihn wäre ich in der kurzen Zeit nicht zu dem Ergebnis gekommen. Ich will mich auch bei einem weiteren Masterstudenten, Herrn Andreas Müller bedanken, der mir oft Fragen beantworten konnte oder bei Bestellungen hilfreich zur Seite stand. Frau Charlotte Mears, die als Laboringenieurin am Max- Planck- Institut tätig ist, ermöglichte mir durch ihre Erfahrung und zugängliche Art einen schnellen Start in meine Arbeit. Weiterhin sei Herr Markus Plum erwähnt, der mir bei der Suche nach geeigneter Literatur den ein oder anderen Tipp sowie Literaturempfehlungen zukommen ließ. Für die Aufnahmen mit dem AFM möchte ich mich bei den Herren Rüdiger Berger und Uwe Ritzler sowie bei Frau Helma Burg bedanken, die mir den Einblick in die Mikrowelt ermöglichten. Die Bedienungen verschiedener Geräte verdanke ich der Erfahrung von Frau Gabi Hermann. Sie gab mir Einweisungen und war für technische Fragen stets offen. Die Umsetzung meiner Konstruktion für die Probenhalterung habe ich den Mitarbeitern der Feinmechanik-Werkstatt am Max-Planck-Institut zu verdanken, die meine Vorstellungen perfekt realisiert haben.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Brechung und Reflexion einer ebenen Welle an einer Grenzfläche. Die y-z-Ebene ist als Einfallsebene definiert. 8

Abbildung 2: Schichtensystem (N+2) bestehend aus N Schichten und den Halbräumen 0 und N+1 10

Abbildung 3: Darstellung eines beliebigen asymmetrischen Schichtsystems. Die obere Schicht für x>0 wird als Substrat bezeichnet. Die mittlere Schicht als Wellenleiter und die unterste als Deckmedium. 12

Abbildung 4: Die geführten Wellen im asymmetrischen Schichtsystem nennt man Moden. Eine Bedingung für geführte Moden ist die Totalreflektion an den Grenzflächen. 13

Abbildung 5: Feldverteilung eines Oberflächen-Plasmons senkrecht zur y-z-Grenzfläche. Das Maximum liegt an der Grenzfläche und fällt exponentiell in beide Richtungen ab. 17

Abbildung 6: Das magnetische Feld eines Oberflächen-Plasmons nimmt in der Ausbreitungsrichtung sowie senkrecht dazu exponentiell ab [41]. 19

Abbildung 7: (a) Wellenvektorverhältnis einer aus dem Dielektrikum einfallenden Welle und dem Oberflächen-Plasmons. (b) Dispersionsrelation Der Welle (Lichtlinie) und Oberflächen-Plasmons 21

Abbildung 8: (a) Impulserhöhung durch Addition eines vielfachen reziproken Gittervektors. (b) Dispersionsrelation des Plasmons und die Erhöhung des Lichtlinienimpulses. 21

Abbildung 9: ± 1. Beugungsordnung am Gitter [27]. Die Beugungsordnung m = 1 regt ein Oberflächen-Plasmon an. Die Anregung hat eine Intensitätsminderung des reflektieren Laserstrahls zur Folge. 22

Abbildung 10: ATR-Spektrum einer ca. 50nm dicken Goldschicht auf LASFN9 Glas. Aufgetragen ist die Reflektion über den Einfallswinkel. Die Berechnung erfolgt mit der Transfer-Matrix-Methode. 23

Abbildung 11: Verschiebung des Resonanzwinkels durch Brechzahländerungen des Deckmediums. Die Veränderung beträgt jeweils $\Delta n = 0.0025$. 23

Abbildung 12: Schichtsystem zur Anregung von Leckmoden oder Leckwellen. Das System besteht aus Glas (Substrat-n1), Polymer (Wellenleiter-n2) und Luft (Deckmedium-n3). 24

Abbildung 13: Leckmoden-Spektrum simuliert für $1\mu m$ CYTOP Fluorpolymer, 50nm Gold und einem Gitterkoppler in LASFN9 Glass. Das Reflektionsspektrum ist mit der Transfer-Matrix-Methode berechnet. 25

Abbildung 14: Feldverteilung der TM0-Mode für ein Dreischichtsystem aus Luft, Polymer und Glas. Der effektive Brechungsindex beträgt $\mathrm{ReNeff} = 1{,}3096$. 26

Abbildung 15: Feldverteilung der TM1-Mode für selbiges Schichtsystem aus Abbildung 14. Der effektive Brechungsindex beträgt $\mathrm{ReNeff} = 1{,}2185$. 27

Abbildung 16: Feldverteilung des Oberflächen-Plasmons an der Polymer-Silber Grenzschicht Der effektive Brechungsindex beträgt. $\mathrm{ReNeff} = 1{,}4223$ 27

Abbildung 17: Resultierende Feldverteilung des Oberflächen-Plasmons (TM0-Mode) $\mathrm{ReNeff} = 1{,}4208$ und der TM1-Mode $\mathrm{ReNeff} = 1{,}2915$, durch Kombination der Schichtsysteme aus Abbildung 14 und 16 28

Abbildung 18: Periodisch modulierte Oberfläche mit der Profilfunktion $z = \zeta(x)$ und der Amplitude 2a. Die modulierte Oberfläche ist Sinusförmig. 29

Abbildung 19: Ein dünner laminarer Film aus Poly(styrol-b-butadien) Diblockcopolymer wird unter Einfluss von Lösemitteldampf an der Grenze zu Glas untersucht, mit dem Ergebnis dass sich eine stark verbesserte lamellare Ordnung ausbildet. In der Bilderreihe unter dem Probenaufbau ist das Schwellverhalten des Polymerfilms über die Zeit illustriert. Die zwei Bilder auf der rechten Seite zeigen die Polymerordnung vor und nach der Behandlung mit dem Lösemitteldampf [28]. 31

Abbildung 20: Konzentrationsprofil über den linken- und rechten Halbraum von $\mathrm{Dt} = 0$ bis $\mathrm{Dt} = \infty$ [11]. 35

Abbildung 21: Konzentrationsprofil für folgende Sensorkonfiguration: Glasprisma, Silberfilm, Polymerschicht, Dampf. Die Konzentration der Gas-Moleküle im Polymerfilm steigt mit der Zeit an [9]. 35

Abbildung 22: Simulation von 256 Monomeren nahe einer Grenzfläche nach dem Monte-Carlo Modell [18]. Abbildung (a) zeigt eine desorbierte Polymerkette, die nur an einem Punkt an die Grenzfläche angebunden ist. Die Polymerkettenanordnung für den neu definierten Grenzwert zwischen De- und Absorption ist in Abbildung (b) zu sehen. Die Polymerkette bildet sogenannte „loops“. Abbildung (c) zeigt eine Polymerkette, die durch starke Wechselwirkung mit der Grenzfläche eine nahezu 2-Dimensionale Struktur ausbildet. 37

Abbildung 23: Das Experiment zeigt die Diffusionskonstante von deuteriertem Polystyrol in einem Polystyrol-Film nahe einer attraktiven Grenzfläche. Dieses Ergebnis ist mit der höheren Dichte der Polymerketten an attraktiven Grenzflächen interpretiert worden. Ein weiterer Effekt könnte die Beweglichkeit der Monomere sein, die sich an Grenzfläche und Volumenmaterial unterscheiden können. Diese Vermutung konnte jedoch noch nicht bestätigt werden. 38

Abbildung 24: Vier Schichtsystem des optischen Sensor, dass als Vorlage für die Optimierung der Sensorkonfiguration dient. Die periodisch modulierte Oberfläche wird von dem Mode-Solver nicht beachtet. 39

Abbildung 25: Effektiver Brechungsindex der TM0- und TM1-Mode in Abhängigkeit der Substratbrechzahl. Die Verläufe der effektiven Brechzahlen sind mit dem Mode-Solver berechnet. 40

Abbildung 26: Differenz der effektiven Brechzahlen zwischen der TM0- und TM1-Mode für drei verschiedene Metalle/Legierungen. Die Berechnung erfolgt mit dem Mode-Solver. 41

Abbildung 27:Verlauf des effektiven Brechungsindexes als Funktion der Wellenleiterbrechzahl. Die effektiven Brechzahlen der Moden nähern sich für kleine Brechzahlen der wellenleitenden Schicht an. Die qualitative Betrachtung führte zur Wahl von CYTOP Fluorpolymer. 42

Abbildung 28: Effektiver Brechungsindex als Funktion der Wellenleiterschichtdicke. Die effektiven Brechzahlen der Moden sind mit dem Mode-Solver berechnet und nähern sich bei steigender Schichtdicke an. Der Abnehmende Einfluss der Grenzschichten bei dicken Wellenleiterfilmen erklärt den asymptotischen Verlauf der TM1-Mode. 43

Abbildung 29: Erwartetes Reflektionsspektrum für das optimierte Schichtsystem. 45

Abbildung 30: Der Brechungsindex verschiedener Gase bei einer Wellenlänge von 593nm und einer Temperatur von 0°C [32]. 46

Abbildung 31: Verwendetes Linsensystem für die Strahlaufweitung. Die drei Bikonvex-Linsen erzeugen durch die Verbreitung des Strahldurchmessers und die Fokussierung auf die Probe ein Winkelspektrum von ca. 14°. 47

Abbildung 32: Optischer Aufbau für die Belichtung des Photolacks. Das Gitterprofil wird durch ein Interferenzmuster erzeugt [14]. 49

Abbildung 33: Aufbau einer RIBE-Anlage. Die Werte der Zeichnung dienen nur der Veranschaulichung und entsprechen nicht den realen Einstellungen [34]. Elektronen werden aus der Kathode emittiert und stoßen mit den Prozessgasen zusammen. Das entstandene Plasma, beschleunigt durch das „acceleration grid“, trägt durch Stoßprozesse das Material der Probe ab. 50

Abbildung 34: Prinzip einer Beschichtungsanlage durch physikalische Gasabscheidung (engl. PVD- Physical Vapour Deposition) 51

Abbildung 35: Littrow Anordnung zum Bestimmen der Gitterkonstante. Das Gitter wird so lange gedreht, bis die erste Beugungsordnung parallel zum einfallenden Lichtstrahl liegt. 52

Abbildung 36: Entstehung der Littrow Reflexe. Die Flanken des Gitters werden als Ebenen angenommen zwischen denen es zur konstruktiven Interferenz kommt [7]. 53

Abbildung 37: Prinzips-Skizze eines AFM-Mikroskops. Die Auslenkung des Federbalkens, aufgrund der Wechselwirkung zwischen Sonde und Oberfläche wird mit der Position des reflektierten Laserstrahls gemessen [38]. 54

Abbildung 38:Schematische Darstellung des Messaufbaus. Als Lichtquelle dient ein HeNe-Laser 1), dessen Strahl durch Spiegel 3) umgelenkt wird und nach der Strahlaufweitung 6) auf die Probe fokussiert ist. Die Detektion erfolgt mit einer Photodiode, bzw. einer CCD- Kamera 9). 55

Abbildung 39: Konstruktion für die Befestigung der Probe und die Aufnahme der Flusszelle. 56

Abbildung 40: ATR-Spektrum für das Dreischichtsystem Glas, Silber und Luft. Der Intensitätsverlauf zeigt das Oberflächen-Plasmon bei ca. 32,5° und den Winkel der Totalreflektion bei ca. 35°. Die simulierten Daten sind mit der Transfer-Matrix-Methode berechnet. 58

Abbildung 41: ATR-Spektrum für das Schichtsystem Luft, Polymer, Silber und Glas. Der Abstand zwischen den Resonanzlinien des Oberflächen-Plasmons und der ersten Wellenleiter-Mode beträgt wie erwartet ca.10°. Die simulierten Werte sind mit der

Transfer-Matrix-Methode berechnet. Das Oberflächen-Plasmon zeigt eine große Abweichung. 59

Abbildung 42: ATR-Spektrum für das Schichtsystem Luft, Polymer (Volumenmaterial), Polymer (Grenzgebiet), Silber und Glas. Durch die Einführung des Grenzflächengebietes kann das Oberflächen-Plasmon besser den Messwerten angepasst werden. 60

Abbildung 43: AFM- Aufnahme der Gitterstruktur im Querschnitt. Die gemessene Gitterkonstante von ca. 400nm bestätigt die Messungen mit dem Littrow-Reflex. 62

Abbildung 44: AFM- Aufnahme der Gitterstruktur nach dem Bedampfen mit Silber. Die Gitterstruktur bildet sich nicht gleichmäßig ab, es kommt zur Inhomogenität. 63

Abbildung 45: a) Gitterstruktur im Glassubstrat über eine Fläche von $10\mu m2$. b) Gitterstruktur des aufgedampften Silberfilms über eine Fläche von $10\mu m2$. Beide Aufnahmen sind mit dem AFM aufgenommen. 63

Abbildung 46: Reflektionsmessung auf der Flanke der TM1-Mode bei dem beschriebenen Konzentrations-Zeitprofil. Die Messung wurde auf der linken Flanke der Mode durchgeführt. Eine Abnahme in der Reflektion bedeutet somit eine Verschiebung der Mode zu kleineren Winkeln. 64

Abbildung 47: Kinetik-Messung an der TM1-Mode. Die Kurven der beiden Messungen zeigen keine signifikanten Abweichungen. Die Messung der Reflektion erfolgte an der linken Flanke der Mode. 65

Abbildung 48: Kinetik-Messung an der TM0-Mode. Die Verschiebung der Mode lässt sich durch deren Breite nicht gut detektieren, aber auch bei dieser Messung stimmen die Kurven überein. Durch die Reflektionsmessung an der rechten Flanke ist die Differenz der Reflekion nun positiv. 66

Abbildung 49: Eine vorhergehende Messung der Minimumsverschiebung an der TM1-Mode. Der Verlauf ist nicht reproduzierbar. Auffallend ist die Winkeländerung bei konstanten Gasflüssen. 67

Abbildung 50: Reflektionsmessungen auf den Flanken der TM0- (SPR) und TM1-Mode für Brechungsindexänderungen des Polymers PECA unter Einfluss von 4% (relativer Gasdruck) Methanol. 68

Abbildung 51: Vergleich des dynamischen Verhaltens zwischen TM0- und TM1-Mode in einem Fluorpolymerfilm CYTOP unter Einfluss von 0,2% (absolute Gaskonzentration) Ethanol in Stickstoffatmosphäre. 69

Abbildung 52: Kinetik-Messung der TM0- und TM1-Mode im Minimum. Die Kurve der TM0-Mode fällt flacher ab als die Kurve der TM1-Mode. 70

Abbildung 53:Kinetik-Messungen an den Flanken der TM0- und TM1-Mode. Die Kurve der TM0-Mode fällt wie in Abb.52 flacher ab als die Kurve der TM1-Mode. 71

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Schichtparameter für Sensorkonfigurationen mit einem Gitterkoppler. Die Gitterkonstante beträgt 400nm bei einer Gitteramplitude von 40 nm. Die verwendete Wellenlänge beträgt 632,8nm (HeNe-Laser). 26

Tabelle 2: Schichtkonfiguration für die Optimierung des Substratschicht. Die rote Markierung gibt an, welcher Parameter geändert wird. 40

Tabelle 3: Schichtkonfiguration für die Auswahl der Metallschicht aus Abbildung 26. 42

Tabelle 4: Verwendetes Schichtsystem für den Berechnung aus Abbildung 27. 43

Tabelle 5: Verwendete Schichtkonfiguration für Abbildung 28. Die Schichtdicke des Fluorpolymers wird von 500nm-9000nm variiert. 44

Tabelle 6: Optimiertes Schichtsystem für die Kinetik-Messung an CYTOP Fluorpolymer 44

Tabelle 7: Brennweiten der verwendeten Bikonvex-Linsen 47

Tabelle 7: Gasfluss-Einstellungen für das reaktive Ionenätzen von BK7 Glas 50

Tabelle 9: Schichtparameter für das in Abbildung 40 dargestellte ATR-Spektrum. Die Gitterkonstante beträgt 401,1nm mit einer Gitteramplitude von 37nm. 59

Tabelle 10: Schichtparameter für das Simulierte ATR-Spektrum aus Abbildung 41. Die Gitterkonstante beträgt 398,3nm mit einer Gitteramplitude von 37nm. 60

Tabelle 11: Schichtparameter für das Simulierte ATR-Spektrum aus Abbildung 42. Das Fluorpolymer ist in zwei Schichten unterteilt. Die Gitterkonstante beträgt 398,3nm bei einer Gitteramplitude von 37nm. 61

9 Literaturverzeichnis

[1] Gauntam, K.S., et al. „*Molecular Structure of Polysterene and Air/Polymer and Solid/Polymer Interfaces*“. Physical Review Letters **85**(18): 3854-3857 (2000)

[2] Erdogan, M., et al. *„Modeling of Vapor Sorption in Polymeric Film Studied by Surface Plasmo Rresonance Spectroscopy”*. J. of Colloid a. Interface Science **323** (2008) 235-241

[3] Wood, R. W. (1902) ‘XLII. „*On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum“.* Philosophical Magazine Series 6, 4: 21, 396-402

[4] Kretschmann, E. and Reather, H. *„Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light“.* Z. Naturforsch. 23 a, 2135-2136 (1968)

[5] Podgorsek, R.P., et al., *„Monitoring the Diffusion of Vapour Molecules in Polymer Film Using SP-Leaky-Mode Spectroscopy“*. Sensors and Actuators B**51** (1998), 146-151

[6] Holola, J. „*Surface Plasmon Resonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species“*. Chem. Rev. **2008**, 108, 462-493

[7] Stöckert, P. *„Herstellung und Charakterisierung eines Wellenleitermoden-Oberflächen-Plasmon-Sensors für Echtzeitmessungen“*. Hochschule Rhein-Main, Rüsselsheim (2002)

[8] Feith, M. “*Wechselwirkung von Oberflächenpolaritonen mit periodisch modulierten Grenzflächen”* Johannes Gutenberg- Universität, Mainz (1995)

[9] Podgorsek, R. P., Franke, H., “*Optical Determination of Molecule Diffusion Coefficients in Polymer Films.*” Applied Physics Letters, 1998. **73**(20): S.2887-2889.

[10] Kasparek, C., Strasser, M., Menges, B.,et al. “*Development of a New Technique to Study the Diffusion in Polymer Films at Interface and Bulk Simultaneously*” Poster, Max- Planck- Institute for Polymer Research Mainz (2011)

[11] Podgorsek, R. P., „*Diffusionsinduzierte Brechungsindexänderung in Polymerfilmen als Funktionsprinzip optischer Chemosensoren*“, Physik- Technologie 1999, Gerhard- Mercator- Universität. Duisburg.

[12] Halberstadt, „*Entwicklung eines optischen gittergekoppelten Hybridmoden-Biosensors*“, Fachhochschule Wiesbaden (2009)

[13] Aspnes, D.E., „*Optical Properties of Thin Films.*“ Thin Solid Films, 1982. **89**(3): S.249-262

[14] Brantzen, S. „*Thermo- optische Detektion von Oberflächen-Plasmon“* Max- Planck-Institut für Polymerforschung Mainz (2005)

[15] Hoffmann, C. „*Evaneszente Fluoreszenz- Spektroskopie an 3-D funktionalisierten Polymer-Wellenleitersensoren*“, Fachhochschule Wiesbaden (2008)

[16] Joanny, J.F. (2003). „*Polymers at Interfaces.“* Interface Sience **11**(2): 157-158

[17] Jones, R. J., et al. „*Chain Conformation in Ultrathin Polymer Films.“* Nature **400**, 146-149 (8 July 1999)

[18] Baschnagel, J., et al. “*Computer Simulations of Polymers Close to Solid Interfaces: Some Selected Topics.”* Interface Science, 2003. **11**(2): S. 159-173.

[19] De Gennes, P.G., *“Polymer Solution Near an Interface. Adsorption and Depletion Layers.”* Macromolecules, 1981. **14**(6): 1637-1644

[20] Aubouy, M. *“Organization of Polymers at Interfaces.”* Physical Review, 1997. **56**(3): 3370-3377

[21] Zheng, X., et al. „*Long-Range Effects on Polymer Diffusion Induced by a Bounding Interface.“* Physical Review Letters. **79**(2) 1997: S. 241-244

[22] P. Yeh. „*Optical Waves in Layered Media*“. Wiley. New York (1988) Chap. 4

[23] P. Yeh. „*Optical Waves in Layered Media*“. Wiley. New York (1988) Chap. 11

[24] Hecht, E. „*Optik*“. 5. Auflage (2009) München

[25] http://www.doos.de/frontend/index.php?id=15 (12.01.2012)

[26] Fachgespräch mit Prof. Dr. rer.- nat habil. Uwe Langbein am 24.10.2011 an der Hochschule Rhein- Main in Rüsselsheim

[27] Dostalek, J., Homola, J. „*Rich Information Format Surface Plasmon Resonance Biosensor Based on Array of Diffraction Gratings“*. Sensors an Actuators B: Chemical **107**(1) 2005: 154-161

[28] http://www.e13.physik.tu-muenchen.de/structpol/ (12.01.2012)

[29] P. Yeh. „*Optical Waves in Layered Media*“. Wiley. New York (1988) Chap. 3

[30] Schröter, Ursula. *"Oberflächen-Plasmon auf modulierten Silberfilmen*". Dissertation, Fachbereich Physik der Universität Hamburg (2000)

[31] http://www.agcce.com/Cytop.asp (12.01.2012)

[32] http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_5/2_5_7.html (12.01.2012)

[33] http://www.newport.com/Raumfilter/144910/1031/content.aspx (12.01.2012)

[34] Kreiter, M. *„Oberflächen-Plasmon- artige Resonanzen auf metallischen Gittern“* Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz (2000)

[35] Port, M. *„Untersuchung von Polymethylmethacrylat- Sichten mit metallfilmverstärkter Modenspektroskopie“* Bachelor-Thesis, Hochschule Rhein Main (2010)

[36] F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch, H. Schmidt. *„Optik für Ingenieure*“. Springer, 2005

[37] http://www.tf.uni-kiel.de/cma/html/profilometer.html (12.01.2012)

[38] http://www.nanoscience.com/education/afm.html (12.01.2012)

[39] http://www.qcal.de/pruef.html (12.01.2012)

[40] Fachgespräch mit Dipl.- Ing. Bernhard Menges am 13.12.2011 am Max- Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz

[41] Knoll, W. *„Interfaces and Thin Films as seen by Bound Electromagnetic Waves“.* Amnu. Rev. Phys. Chem. (1998) **49**:569-638

[42] Fachgespräch mit Jürgen Worm im Oktober.2011 am Max- Planck- Institut für Polymerforschung in Mainz

[43] Pedrotti, F., Pedrotti, L., Bausch, W., Schmidt, H. *„Optik für Ingenieure“.* Springer 4. Auflage (2008), Kapitel 17

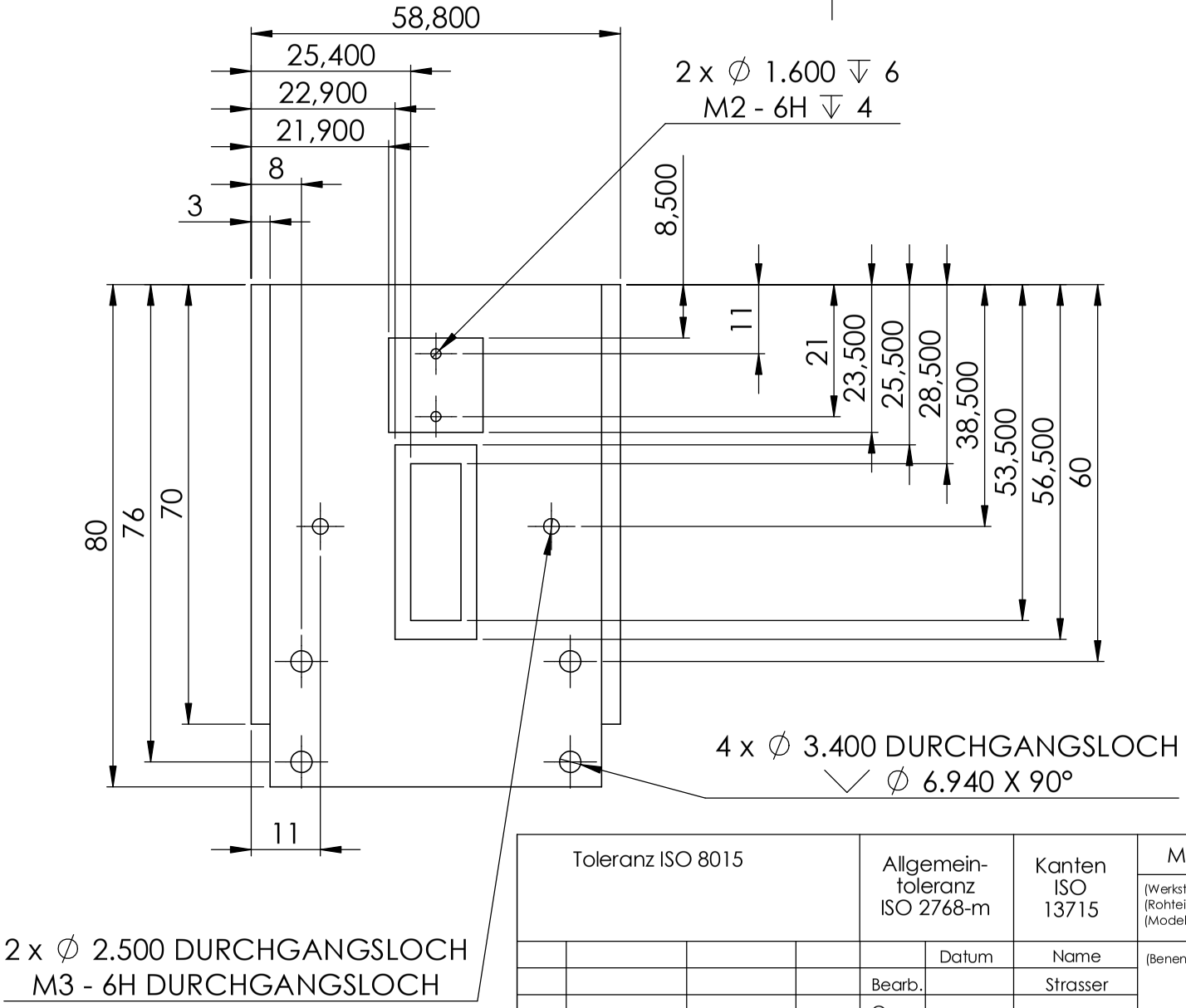
[44] Huang, C. J., et al. „*Optimization of Layer Structure Long Range Surface Plasmons for Surface Plasmon-Enhanced Fluorescence Spectroscopy Biosensors“* . J. Vac. Sci. Technol. B **28**, 66 (2010)

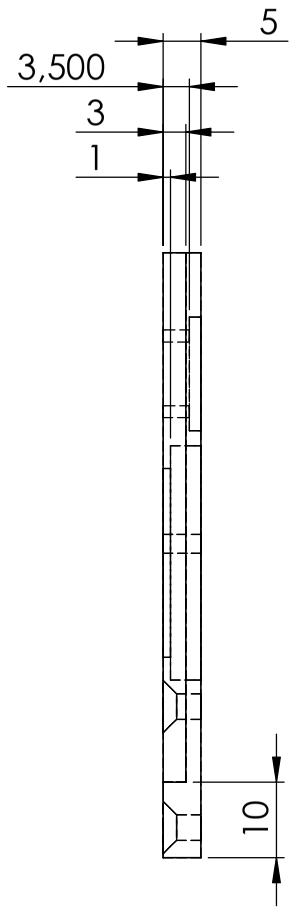
[45] Sakane, Y., et al. „*The Development of a High-Performance Perfluorinated Polymer Electret and Ist Application to Micro Power Generation“.* J. Micromech. Microeng. **18** 104011 (2008)

[46] R. D. Boyd, J. A. Britten, et al. „*High-Efficiency Metallic Diffraction Gratings for Laser Applications,“* Appl. Opt. **34**, 1697-1706 (1995)

10Anhang

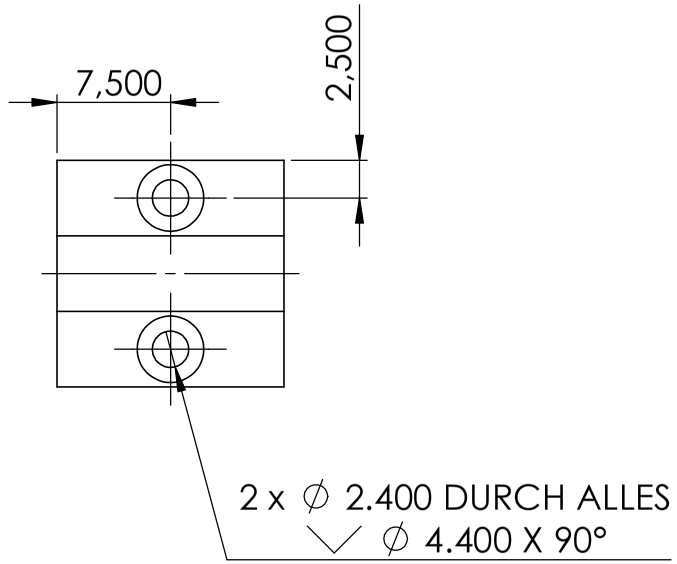
- Konstruktionszeichnung des Probenhalters
- Gasplan des Dampfdruck-Kalibrators
- Tabellarischer Lebenslauf

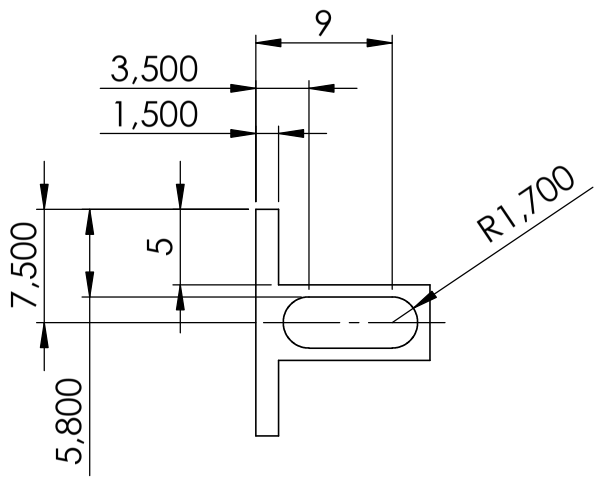




Toleranz ISO 8015				Allgemein-toleranz ISO 2768-m		Kanten ISO 13715	Maßstab 1:1 (Gewicht)
							(Werkstoff, Halbzeug) (Rohteil-Nr.) (Modell - oder Gesenk-Nr.)
					Datum	Name	(Benennung)
				Bearb.		Strasser	Zeichnung-1
				Gepr.			
				Norm			
				(Firma, Zeichnungsersteller) Fachhochschule Wiesbaden Fachbereich Physikalische Technik			(Zeichnungsnummer) Blatt 1 / 1 Bl.
Zust.	Änderung	Datum	Name	(Urspr.:)			(Ers. f.:) (Ers. d.:)

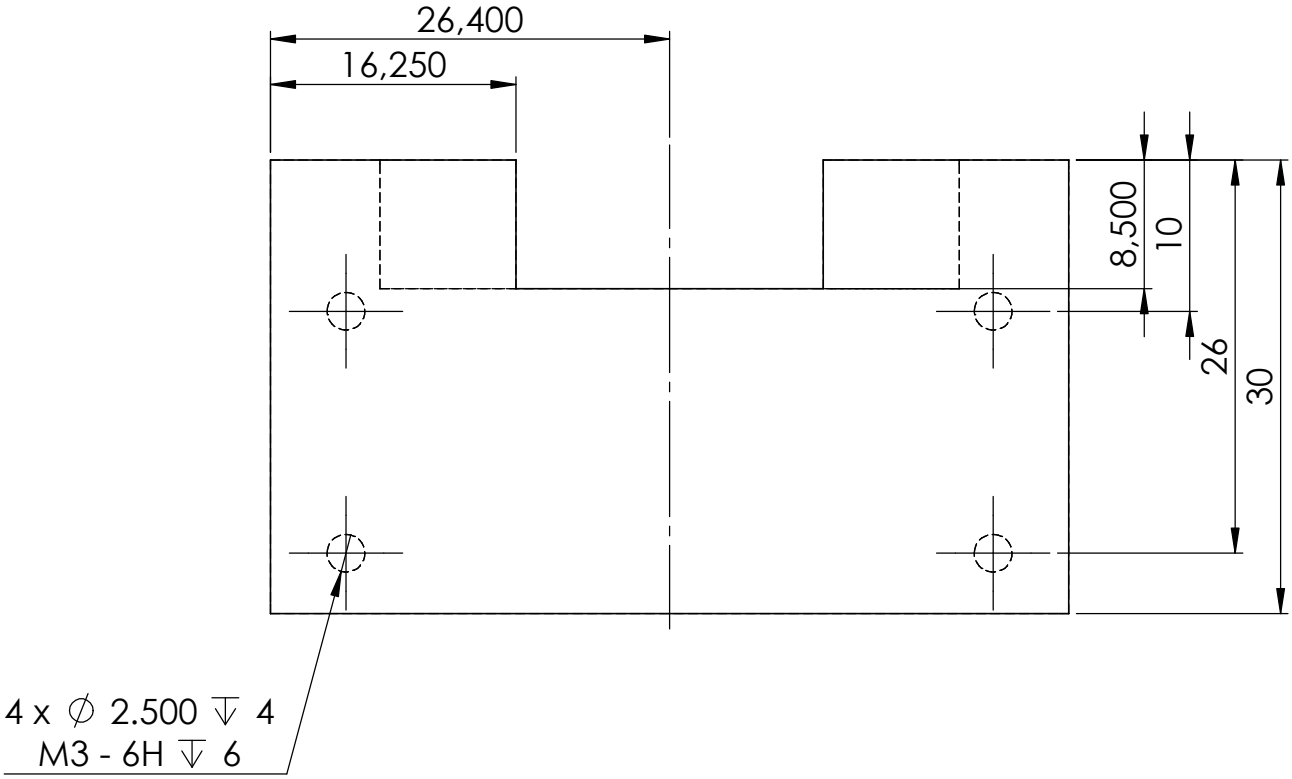
SolidWorks Studentenlizenz
Nur für akademische Zwecke

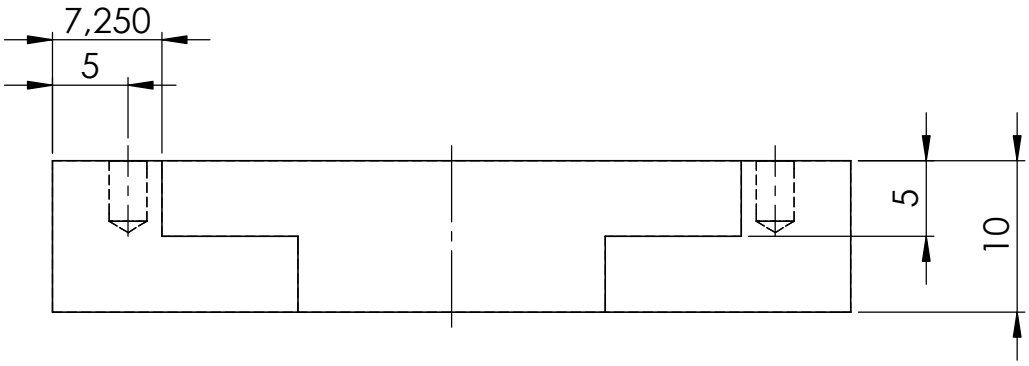




Toleranz ISO 8015				Allgemein-toleranz ISO 2768-m		Kanten ISO 13715	Maßstab 2:1 (Gewicht)
							(Werkstoff, Halbzeug) (Rohteil-Nr.) (Modell - oder Gesenk-Nr.)
					Datum	Name	(Benennung)
				Bearb.		Strasser	Zeichnung- 2
				Gepr.			
				Norm			
				(Firma, Zeichnungsersteller) Fachhochschule Wiesbaden Fachbereich Physikalische Technik			(Zeichnungsnummer) Blatt 1 / 1 Bl.
Zust.	Änderung	Datum	Name	(Urspr.:)			(Ers. f.:) (Ers. d.:)

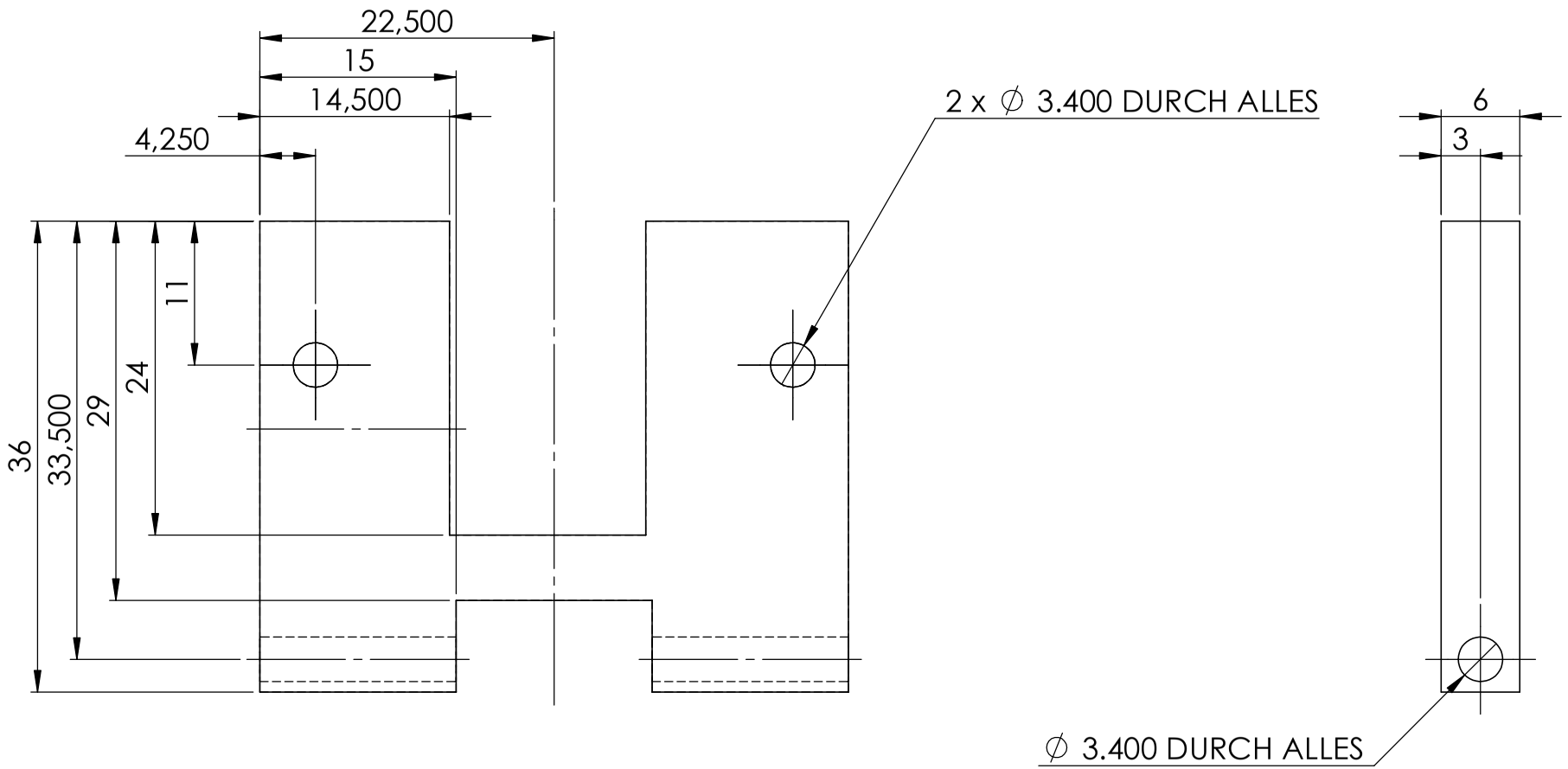
SolidWorks Studentenlizenz
Nur für akademische Zwecke





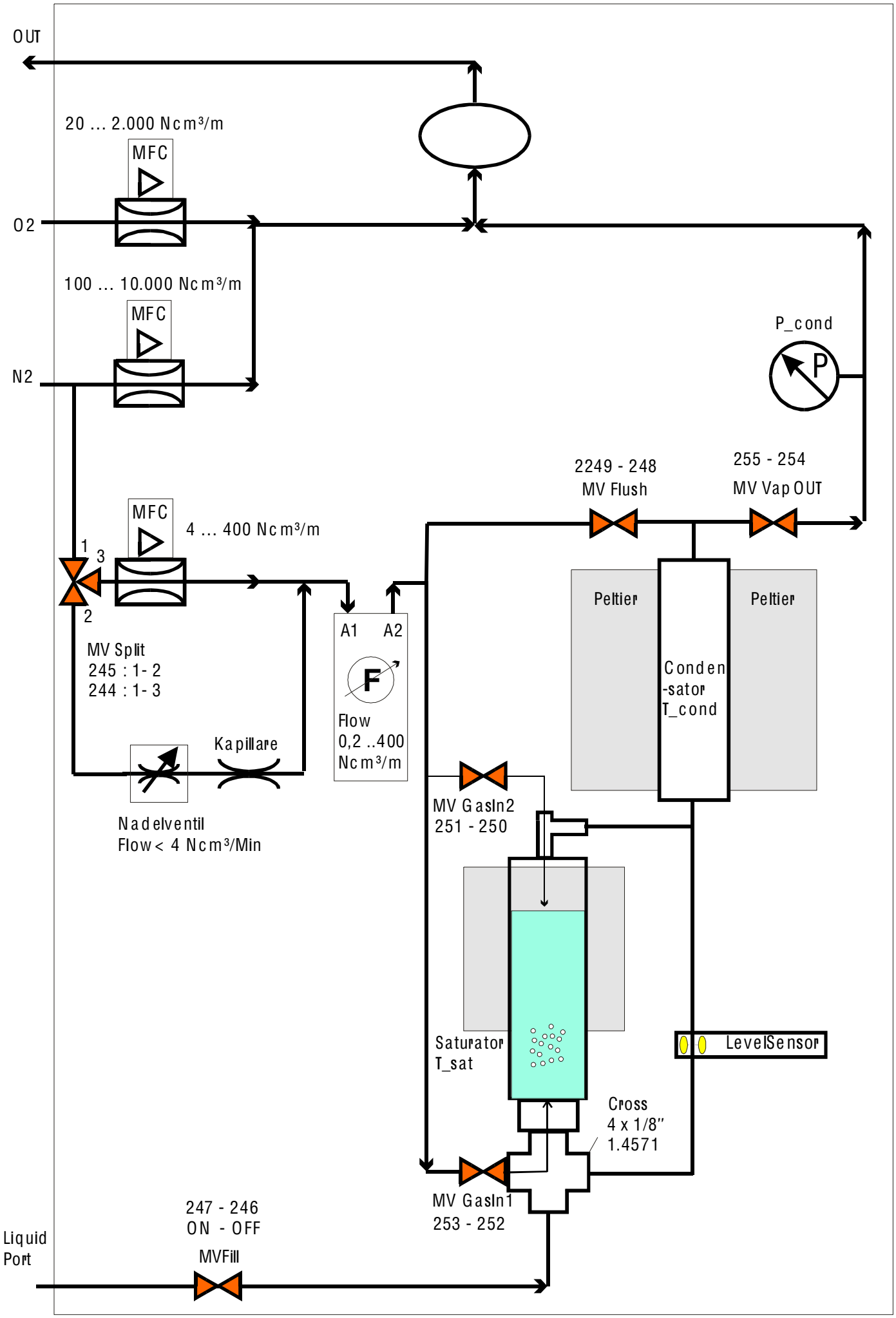
Tolerierung ISO 8015				Allgemein-toleranz ISO 2768-m		Kanten ISO 13715	Maßstab 1:1 (Gewicht)
							(Werkstoff, Halbzeug) (Rohteil-Nr.) (Modell - oder Gesenk-Nr.)
					Datum	Name	(Benennung)
				Bearb.			Zeichnung-3
				Gepr.			
				Norm			
				(Firma, Zeichnungsersteller)			(Zeichnungsnummer) Blatt 1
				Fachhochschule Wiesbaden Fachbereich Physikalische Technik			1 Bl.
							(Ers. f.:) (Ers. d.:)

SolidWorks Studentenlizenz
Nur für akademische Zwecke



Toleranz ISO 8015				Allgemein-toleranz ISO 2768-m		Kanten ISO 13715	Maßstab 2:1 (Gewicht)
							(Werkstoff, Halbzeug) (Rohteil-Nr.) (Modell - oder Gesenk-Nr.)
					Datum	Name	(Benennung)
				Bearb.		Strasser	Zeichnung- 4
				Gepr.			
				Norm			
				(Firma, Zeichnungsersteller) Fachhochschule Wiesbaden Fachbereich Physikalische Technik			(Zeichnungsnummer) Blatt 1
							1 Bl.
Zust.	Änderung	Datum	Name	(Urspr.:)			(Ers. f.:) (Ers. d.:)

SolidWorks Studentenlizenz
Nur für akademische Zwecke


OUT
20 ... 2.000 Ncm³/m
MFC
O2
100 ... 10.000 Ncm³/m
MFC
N2
P_cond
P
2249 - 248
MV Flush
255 - 254
MV Vap OUT
MFC
4 ... 400 Ncm³/m
1
3
2
MV Split
245 : 1- 2
244 : 1- 3
A1
A2
F
Flow
0,2 ..400
Ncm³/m
Peltier
Peltier
Conden
-sator
T_cond
Kapillare
Nadelventil
Flow < 4 Ncm³/Min
MV GasIn2
251 - 250
Saturator
T_sat
LevelSensor
Cross
4 x 1/8"
1.4571
MV GasIn1
253 - 252
247 - 246
ON - OFF
MVFill
Liquid
Port