

FACHHOCHSCHULE WIESBADEN
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES
STUDIENBEREICH – PHYSIK

in Kooperation mit dem

MAX PLANCK INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG IN MAINZ

Masterthesis

Evaneszente Fluoreszenz-Spektroskopie an 3-D
funktionalisierten Polymer-Wellenleitersensoren

vorgelegt von

Christoph Hoffmann

Referent: Prof. Dr. Uwe Langbein

Korreferent: Dipl. Ing. Bernhard Menges

Mainz, den 22. Januar 2008

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

Mainz, den 22. Januar 2008

„Was wir wissen, ist ein Tropfen, was wir nicht wissen, ein Ozean.“

*Isaac Newton (25. Dezember 1642 - 20. März 1727) englischer Physiker und
Mathematiker*

Abstract

In this thesis temperature responsive Poly(NIPAAm) films were characterized by the waveguide mode spectroscopy (WaMS), thin films, as well as optical waveguide fluorescence spectroscopy (OWFS), thick films. Thin Poly(NIPAAm) films, less than 100nm, were investigated to their phase transition temperature (T_C) and their volume degree of swelling (V_q). Changes in the phase transition temperature and the volume degree of swelling were observed by changing the amount of DMIAAm (photo-cross-linking unit). The phase transition temperature (T_C) increase with decreasing amount of DMIAAm. Thick Poly(NIPAAm) films, more than $1\mu\text{m}$, were investigated with respect to their fluorescence behaviour. The fluorescence signals were correlated with the model of the photonic mode density.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Elektromagnetische Wellen in Materie	3
2.2	Elektromagnetische Wellen an einer Grenzfläche	5
2.2.1	Oberflächenplasmonen	6
2.2.2	Lösung der Maxwell-Gleichungen für Oberflächenplasmonen	7
2.2.3	Anregung von Oberflächenplasmonen	10
2.2.4	Dämpfung von Oberflächenplasmonen	12
2.3	Geführte Moden	13
2.3.1	TE-Moden	15
2.3.2	TM-Moden	16
2.3.3	Anregung von Wellenleitermoden mittels Gitterkoppler	17
2.4	Fluoreszenz	18
2.5	Einfluss der Polarisation auf das Fluoreszenzsignal	20
2.6	Hydrogel: NIPAAm	20
2.6.1	Charakterisierung der Quellungseigenschaften	21
2.7	Software-Tools	22
3	Präparation und Technik	24
3.1	Wellenleitermodenspektroskopie (WaMS)	24
3.1.1	Sensitivität der Wellenleitersensoren	26
3.1.2	Messung eines Modenspektrums	26
3.2	Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie	28
3.3	SPF-OWF-Spektroskopie	30
3.4	Schichtpräparation	31
3.4.1	Beschichtung mit Gold	31
3.4.2	Adsorption des Haftvermittlers	31
3.4.3	Beschichtung der Substrat-Träger	32
4	Experimente	34
4.1	Experimente zur Dünnschichtanomalie	34
4.1.1	Untersuchung der Anisotropie dünner Filme ($d \leq 100\text{nm}$)	35
4.1.2	Quelleigenschaften dünner Poly(NIPAAm)-Schichten	36
4.1.3	Diskussion der Messergebnisse zur Dünnschichtanomalie	40
4.2	Evaneszente Fluoreszenz-Spektroskopie	41
4.2.1	Fluoreszenzanregung durch Leckwellenleitermoden	41

4.2.2	Auswertung der Fluoreszenzsignale mit dem Modell der relativen Photonendichte	50
4.2.3	Diskussion der Messergebnisse zur evaneszenten Fluoreszenz-Spektroskopie	53
5	Zusammenfassung	54
	Literaturverzeichnis	56
	Danksagung	60
	Datenblätter	61
	Lebenslauf	70
	Abbildungsverzeichnis	
2.1	Verlauf des Realteils ϵ' und des Imaginärteils ϵ'' der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω eines zeitlich periodischen elektrischen Feldes nach dem Oszillatormodell. . . .	4
2.2	Brechung und Reflexion einer TE- und TM-Welle an einer Grenzfläche ($n_2 > n_1$).	6
2.3	Oberflächenplasmon an Metall-Dielektrikum-Grenzfläche.	7
2.4	Feldverteilung eines Oberflächenplasmons senkrecht zur Grenzfläche.	9
2.5	Verhältnis von Wellenvektoren eines aus dem Dielektrikum einfallenden Photons k_{Ph} und eines Oberflächenplasmons	11
2.6	Prismenkopplung: Impulserhöhung durch Photoneneinstrahlung aus einem Medium mit höherem Dielektrizitätskoeffizienten. . . .	12
2.7	Magnetisches Feld eines Oberflächenplasmons in einem der beiden Medien an der Grenzfläche.	13
2.8	Strahlengang im Schichtwellenleiter.	14
2.9	Feldverteilung der niedrigsten drei TE-Moden	15
2.10	Modenkarte eines absorptionsfreien planaren Wellenleiters.	17
2.11	Prinzipielle Funktionsweise der Gitterkopplung.	18
2.12	Jablonski Energie Diagramm.	18
2.13	Absorptions und Emissionsspektrum des Chromophore Alexa Fluor [®] 647 cadaverine.	19

2.14 (a) Monomer N-Isopropylacrylamid. (b) Monomer Dimethyl- Maleinimid-Acrylamid (Photovernetzer)	21
2.15 Synthese des Co-Polymers aus NIPAAm und der Vernetzerein- heit DMIAAm	21
3.1 Veränderung des effektiven Brechungsindex durch ein Adlayer. . .	24
3.2 Experimenteller Aufbau des Wellenleitermodenspektrometers. . .	25
3.3 Sensitivität gegen Wellenleiterdicke für Ta ₂ O ₅	27
3.4 Beispiel eines Modenspektrum.	27
3.5 Änderung der Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons durch Anlagerung eines Adlayers.	28
3.6 Kretschmann-Konfiguration mit Darstellung der ersten vier Mo- den.	29
3.7 Schematische Darstellung eines Standardaufbaus zur Detektion von Oberflächenplasmonen mit Fluoreszenzdetektion.	30
3.8 Haftvermittler für (a) oxidische Oberflächen und (b) Goldober- flächen.	32
3.9 Schematische Darstellung der Substratpräparation.	33
4.1 Graphische Lösung der Dispersionsrelation zur Bestimmung der Schichtdicke und des Brechungsindex eines Poly(NIPAAm)- Films mit einem Photovernetzeranteil von 5% vor der Extraktion in Wasser.	35
4.2 Dargestellt ist die Volumenquellung V_q von Poly(NIPAAm)- Filmen mit verschiedenen Vernetzeranteile von 2,5%, 5% und 10% in Abhängigkeit der Temperatur.	37
4.3 Dargestellt ist die Volumenquellung V_q von Poly(NIPAAm)- Filme mit einer Vernetzerkonzentration von 5% und einer Tro- ckenschichtdicke von 20nm und 30nm in Abhängigkeit der Tem- peratur.	38
4.4 Vergleich der verschiedenen Vernetzeranteile von Poly(NIPAAm)-Filmen auf Ta ₂ O ₅ -Wellenleitersensoren.	39
4.5 Vergleich des Fluoreszenzsignals des Plasmon im gequollenen und kollabierten Zustand.	42
4.6 Messdaten und Simulation mit WinSpall (vgl. Abschnitt 2.7) ei- nes trocknen Poly(NIPAAm)-Films mit 5% Vernetzer.	43
4.7 Dargestellt ist die Feldverteilung der einzelnen TM-Moden im Poly(NIPAAm)-Film.	44

4.8	Vergleich der Reflektivität mit dem Fluoreszenzsignal der TM-Polarisation eines Poly(NIPAAm)-Films	44
4.9	Vergleich der Reflektivität mit dem Fluoreszenzsignal der TE-Polarisation eines Poly(NIPAAm)-Films.	45
4.10	Verschiebung des Fluoreszenzmaxima gegenüber dem Reflexionsminima der TM_1 -Mode.	47
4.11	Fluoreszenzspektrum eines Poly(NIPAAm)-Films mit 5% Photovernetzerkonzentration bei $T=45^\circ\text{C}$ im kollabierten Zustand für TM-polarisiertes Licht.	48
4.12	Vergleich der Messdaten eines gequollenen Poly(NIPAAm)-Films mit dem Wainstein-Fit und Gradientenindexverlauf.	49
4.13	Fluoreszenzspektrum eines Poly(NIPAAm)-Films mit 5% Photovernetzerkonzentration bei $T=22^\circ\text{C}$ im gequollenen Zustand für TM-polarisiertes Licht.	50
4.14	Dargestellt ist die Feldverteilung der einzelnen TM-Moden im Poly(NIPAAm)-Film. Die Simulation wurde in ATSP mit einer Wellenlänge von $\lambda=632,8\text{nm}$ durchgeführt.	51
5.1	Dargestellt ist der Vergleich der normierten Werte der Fluoreszenzmessungen und der Berechnungen mit dem Modell der relativen Photonendichte.	55

Tabellenverzeichnis

3.1	Parameter für die in dieser Arbeit eingesetzten Ta_2O_5 -Wellenleitersensoren.	26
4.1	Übersicht der untersuchten Polymersysteme auf Ta_2O_5 -Wellenleitersensoren.	34
4.2	Vergleich der Brechungsindizes und der Schichtdicke eines Poly(NIPAAm)-Films mit einem Photovernetzeranteil von 5% gegen Luft vor und nach der Extraktion und gegen Wasser im gequollenen ($T=20^\circ\text{C}$) und kollabierten ($T=45^\circ\text{C}$) Zustand.	36
4.3	Zusammenfassung der ermittelten Übergangstemperaturen T_C und Volumenquellungen V_q von Poly(NIPAAm)-Filmen mit verschiedenen Vernetzeranteilen auf Ta_2O_5 -Wellenleitersensoren.	39
4.4	Vergleich des Fluoreszenzsignal im gequollen und kollabierten Zustand, der Untergrund des Fluoreszenzsignals wurde subtrahiert.	41

4.5	Vergleich der Fluoreszenzsignale in TE- und TM-Polarisation mit der Berücksichtigung der Koppleffizienzen der einzelnen Moden. Werte aus den Fluoreszenzspektren Abb. 4.8 und 4.9 entnommen.	46
4.6	Anwendung des Modells der relativen Photonendichte auf die Fluoreszenzsignale eines Poly(NIPAAm)-Films mit einer Schichtdicke von $2,7\mu m$ im kollabierten Zustand.	52
4.7	Anwendung des Modells der relativen Photonendichte auf die Fluoreszenzsignale eines Poly(NIPAAm)-Films mit einer Schichtdicke von $6,0\mu m$ im gequollenen Zustand. Die Schichtdicke wurde über die WKB-Methode bestimmt. Der Gradientenindexverlauf wurde ebenfalls in der ATSOS-Modellierung berücksichtigt. . . .	52

1 Einleitung

Hydrogele sind dreidimensionale Netzwerke aus hydrophilen Polymeren die große Mengen an Wasser aufnehmen können. Die Eigenschaften von Hydrogelen liegen zwischen denen einer Flüssigkeit und eines Festkörpers. Sie sind wie Flüssigkeiten weiche Materialien, doch sie können ihre Form behalten wie ein Festkörper. Dabei sind temperatursensitive Polymere von großem wissenschaftlichem und technologischem Interesse. Die Eigenschaften dieser Materialien wurden intensiv in den letzten Jahren untersucht. So eignen sich diese Materialien hervorragend für eine Vielzahl von Anwendungen z.B. als intelligente Oberflächen [1], „drug delivery“ [2], Beschichtungen[3] und Kosmetik [4]. Zur Zeit liegt der Fokus auf der Entwicklung von „Smarten“ Polymeren. Unter Smarten Polymeren versteht man Stoffe, die ihre Eigenschaften aufgrund einer externen Stimulation dramatisch verändern können. Eines der meist untersuchten Polymersysteme ist Poly(N-Isopropylacrylamid) (Poly(NIPAAm))[5]. Poly(NIPAAm) hat eine Übergangstemperatur von ungefähr $T_C=32^\circ\text{C}$. Die Übergangstemperatur bestimmt den Übergang vom hydrophilen zum hydrophoben Netzwerk. Unterhalb dieser Temperatur befindet sich das Polymer im hydrophilen Zustand und oberhalb im hydrophoben Zustand.

Durch die Herstellung von Hydrogelfilmen auf einem festen Substrat erfolgt die Expansion und Kontraktion des Hydrogels nur in einer Richtung und zwar senkrecht zum Substrat. Dies hat zur Folge, dass Hydrogele auch Potential haben als Sensoren und Aktoren Einsatz zu finden [6, 7, 8]. Dabei hat es sich gezeigt, dass die Schichtdicke einen Einfluss auf das Ansprechverhalten der Filme hat. So reagieren Filme im Schichtdickenbereich einiger μm langsamer auf eine Stimulation der Temperatur, als im Vergleich Filme deren Schichtdicken unter einem μm liegen [9].

Ein weiterer großer Vorteil Hydrogele als Sensoren zu verwenden, besteht in der Funktionalisierbarkeit der Filme. Ein Sensor würde z.B. aus einer trockenen Hydrogelschicht bestehen, die über einen Rezeptor verfügt, der selektiv einen der Analyten der zu untersuchenden Lösung binden kann. Gibt man nun die Analytlösung auf das trockene Hydrogel, so nimmt es das Wasser und gleichzeitig die Analyten unter starker Quellung auf. Die Analyten diffundieren durch das Hydrogel und der jeweils passende Analyt bindet an einen Rezeptor. Anschließend wird das Hydrogel durch einen externen Stimulus, welcher im vorliegenden Fall eine Temperaturerhöhung über die Übergangstemperatur (T_C) ist, kollabiert. Das Wasser wird zusammen mit den ungebundenen Analyten aus dem Hydrogel gedrückt, wodurch diese sich in der Lösung oberhalb des

kollabierten Hydrogels befinden und die Messung nicht stören. Die gebundenen Analyten sind weiterhin in der Polymermatrix eingebettet und durch das drastisch verringerte Volumen des Hydrogels nun in einer erhöhten Konzentration vorhanden. Dies macht eine sehr sensitive Detektion mittels evaneszenten Methoden, wie z.B. der kombinierten Oberflächenplasmon-Leckwellenleitermoden (SP/OWS) und die Wellenleitermodenspektroskopie (WaMS) möglich.

Für eine solche Hydrogelmatrix ist eine Vielzahl weiterer Anwendungen denkbar. Aufgrund der 3D-Architektur stehen eine hohe Anzahl an Bindungsstellen zur Verfügung. Des Weiteren ist es möglich die Polymermatrix so zu gestalten, dass aufgrund der Maschenweite die Diffusion nur bestimmter Analyte in das Netzwerk erfolgen kann.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung dünner Hydrogelfilme (Schichtdicke $d < 100\text{nm}$). Hierbei wird das Temperatur- und Quellverhalten in Abhängigkeit der Photovernetzerkonzentration untersucht. Harmon et al [10, 9] beschreibt eine Dünnschichtanomalie von Hydrogelschichten kleiner $d < 250\text{nm}$. Diese Anomalie ist auch schon bei anderen Polymersystemen, bei der Untersuchung der Glasübergangstemperatur, festgestellt worden [11, 12, 13]. Die Untersuchungen der dünnen Filme wird mit Hilfe der Wellenleitermodenspektroskopie (WaMS) durchgeführt [14, 15]. Mit dieser Methode ist die unabhängige Bestimmung von Brechungsindex und Schichtdicke möglich. Grundlage dieser Spektroskopie ist das Anregen von Wellenleitermoden in einem hochbrechenden Material. Unter der Verwendung der zwei Polarisationsrichtungen (TE/TM) ist eine anisotrope Charakterisierung realisierbar.

Aus den gewonnen Kenntnissen werden im zweiten Teil der Arbeit Hydrogelfilme im Schichtdickenbereich einiger μm untersucht. Das Polymersystem wurde bei der Synthese mit einem Farbstoff verbunden, so dass Fluoreszenzmessungen möglich sind. Die Untersuchungen werden an einem standardmäßigen Oberflächenplasmonenfluoreszenzspektrometer (SPFS) durchgeführt [16, 17]. Bei ausreichender Filmdicke des Hydrogels sind in der Kretschmann-Konfiguration [18] Leckwellenleitermoden anregbar. Dabei läuft das optische Feld dieser Moden in verschiedenen Bereichen des Hydrogelfilms. Abschließend wird eine Korrelation zwischen dem gemessenen Fluoreszenzsignal und der berechneten Feldverstärkung der Leckwellenleitermoden überprüft. Die Feldverstärkungen werden mit Hilfe des Modells der relativen Photonendichte berechnet [19].

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel soll die Theorie zu den Messmethoden kurz vorgestellt werden. Eine umfassende Abhandlung der Thematik findet man in [20, 21, 22]. Grundlage für die Messmethoden ist die klassische Elektrodynamik, deren Basis die Maxwell-Gleichungen sind. Die Propagation von Licht in und durch verschiedene Medien wird beeinflusst von deren Materialeigenschaften und der Geometrie. Es ist daher nötig, die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen in Materie und besonders das Verhalten an Grenzflächen verschiedener Materialien zu beschreiben.

2.1 Elektromagnetische Wellen in Materie

Wählt man folgenden monochromatische Ansatz

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) \cdot e^{(-j \cdot \omega \cdot t)} \quad (2.1)$$

vereinfachen sich die Maxwell-Gleichungen in einem homogenen, isotropen und unmagnetischen Medium zu:

$$\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}) = -j \epsilon_0 \epsilon_r \omega \vec{E}(\vec{r}) \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{H}(\vec{r}) = 0 \quad (2.4)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}) = j \omega \mu_0 \vec{H}(\vec{r}) \quad (2.5)$$

Aus den monochromatischen Maxwell-Gleichungen (vgl. Gleichungen (2.2) bis (2.5)) und mit der Berücksichtigung das $\epsilon_0 \mu_0 = c^{-2}$, wobei c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit ist, ergibt sich die zeitfreie Helmholtzgleichung zu:

$$\left(\nabla^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r \right) \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad (2.6)$$

$$\left(\nabla^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r \right) \vec{H}(\vec{r}) = 0 \quad (2.7)$$

Dielektrische Funktion ϵ_r Die dielektrischen Eigenschaften von Festkörpern werden durch die Dielektrizitätskonstante ϵ_r beschrieben. Interessant ist dabei insbesondere die Frequenzabhängigkeit von $\epsilon_r(\omega)$, die unter anderem die optischen Eigenschaften der Materialien bestimmt. Entscheidend für die Materialkonstante $\epsilon_r(\omega)$ ist die Polarisierbarkeit eines Festkörpers. Das Modell des Lorentz-Oszillators wird zur mathematischen Modellierung der Polarisierbarkeit eines Festkörpers verwendet.

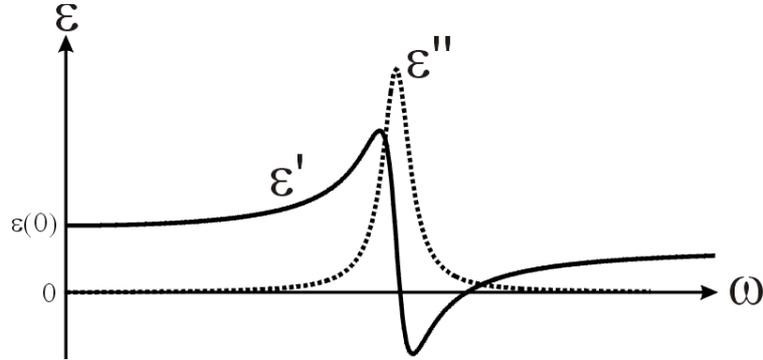


Abbildung 2.1: Verlauf des Realteils ϵ' und des Imaginärteils ϵ'' der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω eines zeitlich periodischen elektrischen Feldes nach dem Oszillatormodell.

Dabei betrachtet man Elektronen, die aufgrund eines äußeren elektrischen Feldes, um ihre Ruhelage schwingen. Unter der Annahme von N -Atomen pro Volumeneinheit ergibt sich der Brechungsindex nach [21] zu:

$$\tilde{n} = n - i\kappa = 1 + \frac{Ne^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{2\epsilon_0 m [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]} \quad (2.8)$$

$$- i \frac{Ne^2 \omega \gamma}{2\epsilon_0 m [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]} \quad (2.9)$$

$$(2.10)$$

wobei m der Masse, ω_0 der Resonanzfrequenz und γ der Dämpfungskonstante des Elektrons entspricht. κ ist der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex. Der Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante ϵ_r und dem komplexen Brechungsindex \tilde{n} ist über folgende Beziehung definiert:

$$\begin{aligned} \tilde{n} = (n + i\kappa)^2 &= \epsilon' + i \cdot \epsilon'' = \epsilon_r \\ \epsilon' &= n^2 - \kappa^2 \\ \epsilon'' &= 2n\kappa \end{aligned} \quad (2.11)$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit c in einem Medium lässt sich über folgende Beziehung mit der Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 verknüpfen:

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{\epsilon_r}} = \frac{c_0}{n} \quad (2.12)$$

2.2 Elektromagnetische Wellen an einer Grenzfläche

Ebene monochromatische Wellenfelder sind spezielle Lösungen der Helmholtzgleichung:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}^0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (2.13)$$

$$\vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}^0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (2.14)$$

wobei \vec{k} der Wellenvektor in Ausbreitungsrichtung der Welle und ω die Kreisfrequenz ist.

Zunächst wollen wir die Effekte, die an einer Grenzfläche geschehen, betrachten. Trifft eine elektromagnetische Welle aus Medium 1 kommend, mit dem Brechungsindex n_1 , auf eine ebene Grenzfläche zu Medium 2 mit dem Brechungsindex n_2 , so wird ein Teil der Welle unter dem Winkel φ_r reflektiert und ein Teil der Welle unter dem Winkel φ_t in das Medium 2 transmittiert (Abb. 2.2).

Wegen der Translationssymmetrie in $\frac{\partial}{\partial y} = 0$, die optischen Eigenschaften sind nicht von der y-Richtung abhängig, zerfallen die Maxwell-Gleichungen für unser System in zwei Gruppen:

- transversal elektrische Moden (TE-Moden) bzw. s-Polarisation¹ mit $E_x = E_z = H_y = 0$ und den von Null verschiedenen Komponenten E_y, H_x, H_z ; das elektrische Feld ist senkrecht zur Ausbreitungsrichtung polarisiert.
- transversal magnetische Moden (TM-Moden) bzw. p-Polarisation¹ mit $H_x = H_z = E_y = 0$ und den von Null verschiedenen Komponenten H_y, E_x, E_z ; das elektrische Feld ist parallel zur Ausbreitungsrichtung polarisiert.

Es entstehen zwei entkoppelte Gleichungssysteme mit je drei Gleichungen:

$$\begin{array}{cc} \text{TE-Polarisation} & \text{TM-Polarisation} \\ H_x(x, z) = \frac{j}{\mu_0 \omega} \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} \right) & H_y(x, z) = \frac{j}{\mu_0 \omega} \left(\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} \right) \end{array} \quad (2.15)$$

$$H_z(x, z) = -\frac{j}{\mu_0 \omega} \left(\frac{\partial E_y}{\partial x} \right) \quad E_x(x, z) = -\frac{j}{\epsilon_0 \epsilon_r \omega} \left(\frac{\partial H_y}{\partial z} \right) \quad (2.16)$$

$$E_y(x, z) = \frac{j}{\epsilon_0 \epsilon_r \omega} \left(\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right) \quad E_z(x, z) = \frac{j}{\epsilon_0 \epsilon_r \omega} \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} \right) \quad (2.17)$$

¹Die Abkürzungen s- und p-Polarisation beziehen sich auf die Ausrichtung des elektrischen Feldstärkevektors \vec{E} bezüglich der Einfallsebene (s=senkrecht und p=parallel).

Wie man in der Abbildung 2.2 erkennen kann, besitzt bei der TE-Polarisation nur das \vec{E} -Feld eine y -Komponente, während bei der TM-Polarisation nur das \vec{H} -Feld eine y -Komponente aufweist. Die Unterscheidung zwischen TE- und TM-Polarisation ist wegen der Übergangsbedingung notwendig. Sie verlangen, dass an einer Grenzfläche die Tangentialkomponenten der elektrischen Feldstärke \vec{E} und der magnetischen Feldstärke \vec{H} stetig sein müssen.

Die Reflexion und Transmission einer ebenen Welle an einer Grenzfläche kann man mit Hilfe der Fresnel'schen Formeln bestimmen. Als Lösung erhält man die Transmissions- und Reflexionskoeffizienten (r und t) für beide Polarisationsrichtungen (Gleichung (2.18) bis (2.20)) [23].

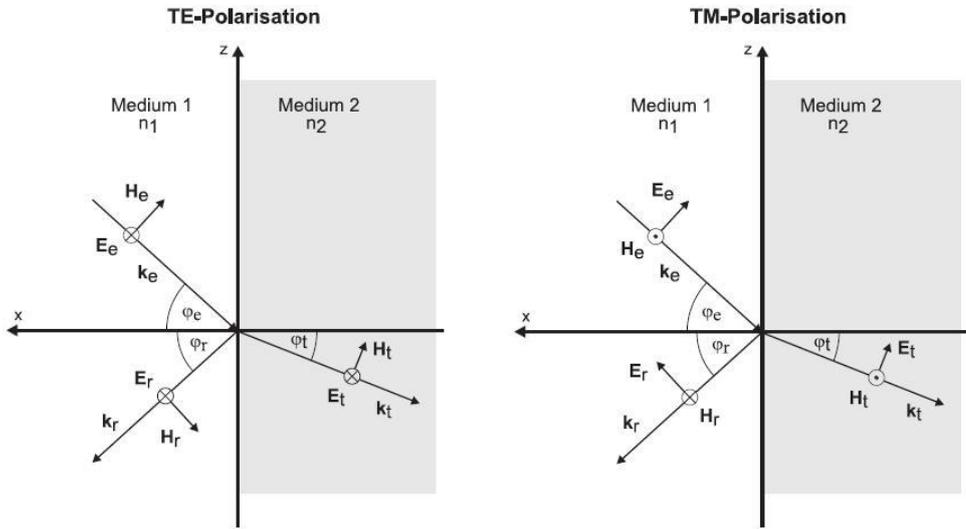


Abbildung 2.2: Brechung und Reflexion einer TE- und TM-Welle an einer Grenzfläche ($n_2 > n_1$).

$$r_{TE} = \frac{n_1 \cos(\varphi_e) - n_2 \cos(\varphi_t)}{n_1 \cos(\varphi_e) + n_2 \cos(\varphi_t)} \quad (2.18)$$

$$t_{TE} = \frac{2n_1 \cos(\varphi_e)}{n_1 \cos(\varphi_e) + n_2 \cos(\varphi_t)} \quad (2.19)$$

$$r_{TM} = \frac{n_1 \cos(\varphi_t) - n_2 \cos(\varphi_e)}{n_1 \cos(\varphi_t) + n_2 \cos(\varphi_e)} \quad (2.20)$$

$$t_{TM} = \frac{2n_1 \cos(\varphi_e)}{n_1 \cos(\varphi_t) + n_2 \cos(\varphi_e)} \quad (2.21)$$

2.2.1 Oberflächenplasmonen

Nachdem wir uns das Verhalten an einer Grenzschicht mit reellen Brechungsindizes verdeutlicht haben, wollen wir nun Grenzflächen mit komplexen Brechungsindizes (Metalle) betrachten. An einer solchen Grenzfläche zwischen Me-

tall und Dielektrikum kann es zu kollektiven Oszillationen des quasi-freien Elektronengases im Metall kommen, welche an elektromagnetische Wellen gekoppelt sind. Diese so genannten Oberflächenplasmonen oder auch plasmonischen Oberflächenpolaritonen propagieren entlang der Grenzfläche. Sie werden durch Dissipation ihrer Energie in das Metall stark gedämpft.

Abbildung 2.3 skizziert eine Oberflächenplasmonenanregung an einer ebenen Grenzfläche. Eine sehr ausführliche Darstellung der Anregung von Oberflächenplasmonen ist in [22] zu finden. Hier sollen nur die wichtigsten Aspekte dieser Abhandlungen zusammengefasst werden. Damit Plasmonen an einer

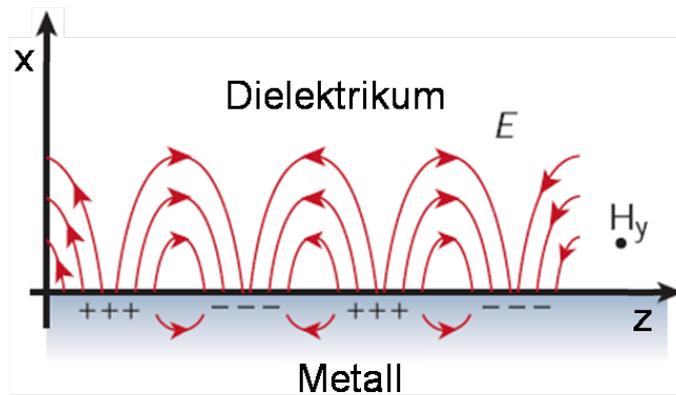


Abbildung 2.3: Oberflächenplasmon an einer Metall-Dielektrikum-Grenzfläche ohne Berücksichtigung der Dämpfung des Metalls [24].

Grenzfläche Dielektrikum/Metall existieren können, muss ϵ_m negativ sein. Dies ist im Frequenzbereich ω , der hier von Interesse ist, gegeben.

2.2.2 Lösung der Maxwell-Gleichungen für Oberflächenplasmonen

Zur Herleitung der ortsabhängigen Feldverteilung der Oberflächenplasmonen benötigt man die makroskopischen Maxwellgleichungen in Materie. Im Folgenden wird die TM-Polarisation zur Anregung von Oberflächenplasmonen betrachtet. Eine Anregung der Oberflächenplasmonen mit der TE-Polarisation ist nicht möglich, da diese eine elektrische Feldkomponente parallel zur Oberfläche und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung besitzt.

Wie vielfach beschrieben [21, 22], ist eine der Lösungen der Helmholtzgleichung (Gleichung (2.6)) in homogenen Medien eine ebene, monochromatische Welle. Oberflächenplasmonen hingegen sind Lösungen an einer Grenzfläche, bei denen das elektromagnetische Feld an die Grenzfläche gebunden ist und an ihr entlang propagiert.

Im Folgenden wird eine Grenzfläche zwischen einem Dielektrikum mit

dem Dielektrizitätskoeffizienten ϵ_d und einem Metall mit dem Dielektrizitätskoeffizienten ϵ_m betrachtet.

Es wird ein Koordinatensystem angenommen, bei dem die Grenzfläche - wie in Abbildung 2.4 zu entnehmen ist - in der y - z -Ebene lokalisiert ist und die Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Welle die x -Richtung ist. Wählt man nun folgenden Exponentialansatz zur Lösung der Feldverteilung $\vec{H}(x, z)$:

$$\vec{H}(x, z) = \vec{H}_0 \cdot e^{i(k_x \cdot x + k_z \cdot z)} \quad \text{für } x > 0 \quad (\text{Dielektrikum}) \quad (2.22)$$

$$\vec{H}(x, z) = \vec{H}_0 \cdot e^{i(-k_x \cdot x + k_z \cdot z)} \quad \text{für } x < 0 \quad (\text{Metall}) \quad (2.23)$$

durch Einsetzen in die Helmholtzgleichung (Gl.(2.6)) erhält man folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \vec{H}(x, z) + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \vec{H}(x, z) &= 0 \\ \left(-k_x^2 - k_z^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \right) \vec{H}(x, z) &= 0 \end{aligned} \quad (2.24)$$

womit man die charakteristische Gleichung für k_x und k_z erhält (Indizes beziehen sich auf m:Metall und d:Dielektrikum):

$$k_{x,(m,d)}^2 + k_z^2 = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \epsilon_{m,d} \quad (2.25)$$

$$k_{x,(m,d)} = \sqrt{\left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \epsilon_{m,d} - k_z^2} \quad (2.26)$$

Dieser Wurzelausdruck (Gl. (2.26)) ist imaginär. Die Minus-Lösung der Wurzelgleichung führt zu keinem sinnvollen Ergebnis. In Abhängigkeit von x erhält man folgende Feldverteilung (Abb. 2.4):

$$\begin{aligned} \vec{H}_d(x) &= \vec{H}_0 \cdot e^{-(\tilde{k}_{x,d} \cdot x + i \cdot k_z \cdot z)} \quad \text{mit } \tilde{k}_{x,d} = \sqrt{k_z^2 - \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \epsilon_d} \quad x \leq 0 \\ \vec{H}_m(x) &= \vec{H}_0 \cdot e^{(\tilde{k}_{x,m} \cdot x + i \cdot k_z \cdot z)} \quad \text{mit } \tilde{k}_{x,m} = \sqrt{k_z^2 - \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \epsilon_m} \quad x \geq 0 \end{aligned} \quad (2.27)$$

Zur Lösung kann man die Kontinuitätsbedingungen an der Grenzfläche nutzen. Wie vielfach beschrieben [21], müssen die Vektorkomponenten von \vec{E} , \vec{H} und \vec{k} parallel zur Grenzfläche kontinuierlich von einem in das andere Medium übergehen.

Für p-Polarisation gilt (vgl. Kapt. 2.2):

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = (E_x, 0, E_z) \quad \text{und} \quad \vec{H}(\vec{r}, t) = (0, H_y, 0) \quad (2.28)$$

An der Stelle $x = 0$ folgt aus der Kontinuitätsbedingung für die z -Komponente von \vec{E} und die y -Komponente von \vec{H} bei p-Polarisation:

$$E_{z,d} = E_{z,m} \quad (2.29)$$

$$H_{y,d} = H_{y,m} \quad (2.30)$$

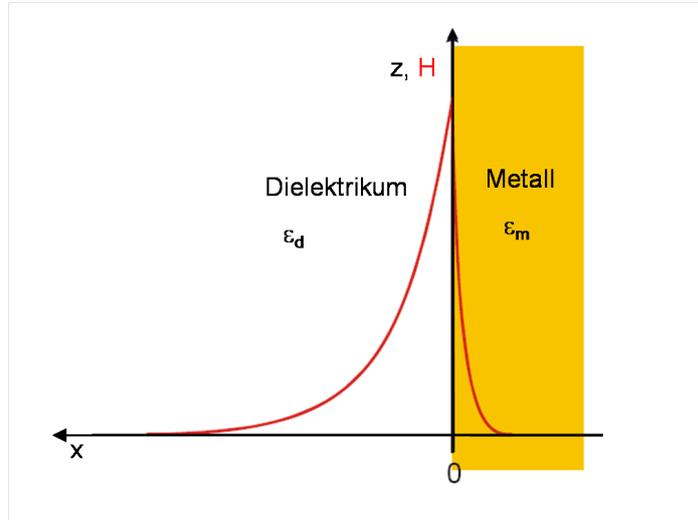


Abbildung 2.4: Feldverteilung eines Oberflächenplasmons senkrecht zur Grenzfläche. Die Feldverteilung hat ein Maximum an der Grenzfläche und fällt exponentiell in beide Medien ab.

Mit Hilfe von Gleichung (2.27) kann man E_z für beide Medien berechnen:

$$E_z(x) = -\frac{i}{\omega \cdot \epsilon} \frac{\partial}{\partial x} H_y(x) \quad (2.31)$$

Durch die Berücksichtigung der Kontinuitätsbedingung an der Stelle $x = 0$ erhält man die Existenzbedingung für Oberflächenplasmonen:

$$\frac{k_{x,d}}{k_{x,m}} = -\frac{\epsilon_d}{\epsilon_m} \quad (2.32)$$

Da $k_{x,d} > 0$ und $k_{x,m} < 0$ gilt, kann diese Gleichung nur erfüllt werden, wenn die dielektrischen Konstanten ϵ_m und ϵ_d unterschiedliche Vorzeichen haben. Diese Bedingung ist an Grenzflächen zwischen einem Dielektrikum und einem Metall im optischen Frequenzbereich häufig erfüllt. Es gibt nur eine Lösung und damit für eine gegebene Frequenz nur eine p-polarisierte Mode.

In ähnlicher Weise kann diese Rechnung für s-Polarisation durchgeführt werden. Der Zusammenhang zwischen $k_{x,d}$ und $k_{x,m}$ ergibt sich dann zu

$$+k_{x,d} = +k_{x,m} \quad (2.33)$$

Diese Gleichung kann aber nie erfüllt werden, so dass sich keine Oberflächenplasmonen mit s-Polarisation ausbilden.

Aus Gleichung (2.27) und (2.32) ergibt sich die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons zu:

$$k_z = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \cdot \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} = k_{SP} \quad (2.34)$$

Die gesamte ortsabhängige Feldverteilung des magnetischen Feldes in den beiden Medien (Index $j=m \rightarrow$ Metall und $j=d \rightarrow$ Dielektrikum) ergibt sich, wenn die Lösungsansätze (2.22) und (2.23) unter Berücksichtigung von (2.34) zusammengefasst werden:

$$\vec{H}_j(x, z) = \hat{H} \cdot e^{(k_x, j \cdot x)} \cdot e^{i(k_{SP} \cdot z)} \quad \text{mit } j = d, m \quad (2.35)$$

Die Eindringtiefen senkrecht zur Grenzfläche, nach denen das Feld in den beiden Medien auf e^{-1} abgefallen ist, berechnen sich als Kehrwert des jeweiligen k_x . Betrachtet man als Beispiel die magnetische Feldverteilung an einer Gold-Luft-Grenzfläche, an der ein Oberflächenplasmon angeregt wird, so erhält man abhängig von der Laserwellenlänge Eindringtiefen von ca. 100nm bis 500nm [22].

2.2.3 Anregung von Oberflächenplasmonen

Eine Anregung von Oberflächenplasmonen durch ein einfallendes Photon ist nur möglich, wenn die Impulserhaltung erfüllt ist. Das Plancksche Wirkungsquantum h verknüpft den Impuls \vec{p} und den Wellenvektor \vec{k} linear:

$$\vec{p} = \frac{h}{2\pi} \vec{k} \quad (2.36)$$

Im vorliegenden Fall muss die Wellenvektorkomponente des Photons in Ausbreitungsrichtung $k_{Ph,z}$ identisch der Wellenzahl des Oberflächenplasmons k_{SP} in z -Richtung sein. Durch den Einfallswinkel θ kann $k_{Ph,z}$ verändert werden (vgl. Abbildung 2.5):

$$k_{Ph,z} = |k_{Ph}| \cdot \sin\theta \quad (2.37)$$

wobei der Betrag des Photon-Wellenvektors gegeben ist durch:

$$|k_{Ph}| = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_d} \quad (2.38)$$

Als nächstes soll die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons (Gl. (2.34)) und des einfallenden Photons (Gl. (2.37)) verglichen werden.

In dem Spektralbereich, der hier von Interesse ist gilt:

$$\sqrt{\frac{\epsilon_m \cdot \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \geq \sqrt{\epsilon_d} \quad (2.39)$$

Dabei stellt man fest, dass es zu keiner Wellenvektor- bzw. Impulsangleichung kommen kann, da für alle Einfallswinkel ($0^\circ \leq \theta < 90^\circ$) gilt:

$$\begin{aligned} k_{Ph,z} = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\epsilon_d} \cdot \sin\theta &\leq \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \cdot \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \cdot \sin\theta < \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \cdot \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} = k_{SP} \\ &\Rightarrow k_{Ph,z} < k_{SP} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Für ein besseres Verständnis sind die Dispersionsrelationen des Oberflächenplasmons und des einfallenden Photons in Abbildung 2.5 (b) dargestellt. Nach Gleichung (2.37) können für eine gegebene Frequenz ω_0 alle Wellenvektorkomponenten in Ausbreitungsrichtung zwischen Lichtlinie und Ordinate durch Wahl des Einfallswinkels erreicht werden (gelbe Linie in Abbildung 2.5 (b)).

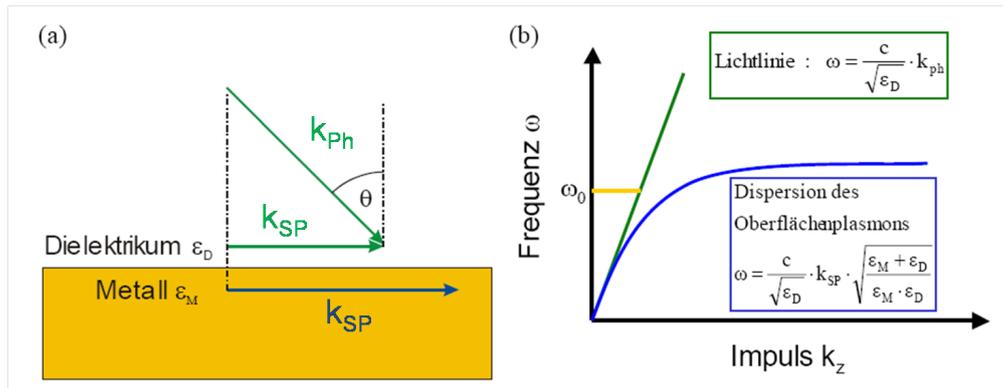


Abbildung 2.5: (a) Verhältnis von Wellenvektoren eines aus dem Dielektrikum einfallenden Photons k_{ph} und eines Oberflächenplasmons k_{SP} . (b) Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons und des einfallenden Photons (Lichtlinie).

Um eine Kopplung des einfallenden Photons an das Oberflächenplasmon zu erreichen, muss der Impuls bzw. die Wellenvektorkomponente in Ausbreitungsrichtung erhöht werden.

Hierzu kann man die Methode der Prismenkopplung verwenden, bei der das Licht aus einem höherbrechenden Medium (Prisma) mit dem Dielektrizitätskoeffizienten

$$\epsilon_p > \epsilon_d \quad (2.41)$$

auf die Grenzfläche eingestrahlt wird. In der Dispersionsrelation bedeutet dies eine Steigungsänderung der Lichtlinie zu höheren Wellenvektorkomponenten (Abb. 2.6 (b)). Damit kann die Impulserhaltung für genau einen Winkel erfüllt werden und es gilt:

$$\sin\theta = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_p}} \sqrt{\frac{\epsilon_d \cdot \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (2.42)$$

Eine der meist verwendeten Methoden für Prismenkopplung stellt die Kretschmann-Konfiguration in Abbildung 2.6 dar. P-polarisiertes Licht wird aus dem höherbrechenden Medium auf eine ca. 50nm dicke Metallschicht eingestrahlt. Das durch die Metallschicht tretende evaneszente Feld kann unter

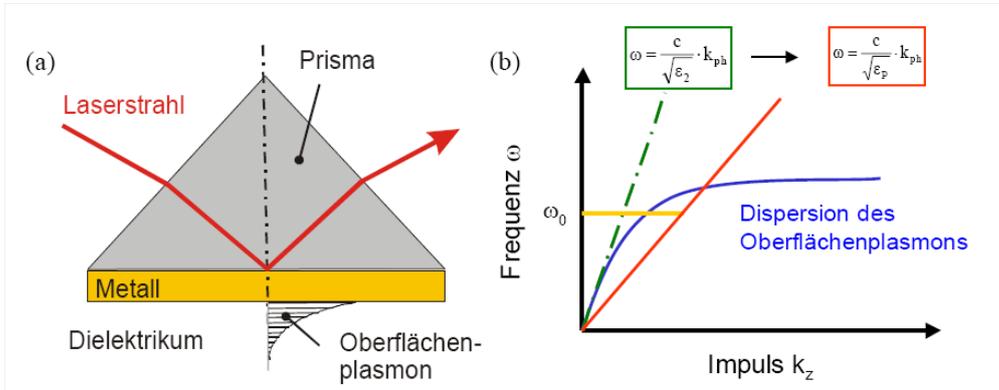


Abbildung 2.6: Prismenkopplung: Impulserhöhung durch Photoneneinstrahlung aus einem Medium mit höherem Dielektrizitätskoeffizienten. (a) Kretschmann Konfiguration (b) Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons und Änderung der Steigung der Lichtlinie.

geeignetem Einfallswinkel an der gegenüberliegenden Grenzfläche ein Oberflächenplasmon anregen.

2.2.4 Dämpfung von Oberflächenplasmonen

Die Dämpfung des Oberflächenplasmons in Ausbreitungsrichtung ist hauptsächlich auf die Absorption im Metall zurückzuführen und wird durch die komplexe Dielektrizitätskonstante ($\tilde{\epsilon} = \epsilon'_m + \epsilon''_m$) des Metalls beschrieben.

Setzt man die komplexe Dielektrizitätskonstante des Metalls in Gleichung (2.34) ein, erhält man eine komplexe Wellenzahl \tilde{k}_{SP} des Oberflächenplasmons:

$$\tilde{k}_{SP} = k'_{SP} + i \cdot k''_{SP} \quad (2.43)$$

Mit der Annahme eines reellen ω und ϵ_d und der Relation $\epsilon''_m < |\epsilon'_m|$ ergibt sich der Realteil von k'_{SP} zu [25]:

$$k'_{SP} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \cdot \epsilon'_m}{\epsilon_d + \epsilon'_m}} \quad (2.44)$$

und der Imaginärteil von k''_{SP} zu:

$$k''_{SP} = \frac{\epsilon''_m}{2 \cdot \epsilon_d^2} \cdot \left(\frac{\epsilon'_m \cdot \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\omega}{c} \quad (2.45)$$

Abbildung 2.7 zeigt das magnetische Feld eines Oberflächenplasmons in einem der beiden Medien. Es handelt sich um eine gedämpfte, oszillierende Welle, die

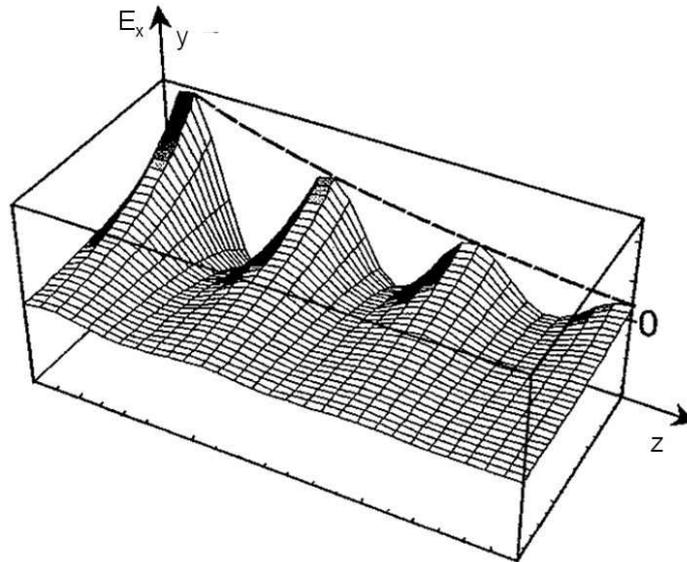


Abbildung 2.7: Magnetisches Feld eines Oberflächenplasmons in einem der beiden Medien an der Grenzfläche. Das Oberflächenplasmon erscheint als gedämpfte, oszillierende Welle. Diese fällt exponentiell in Ausbreitungsrichtung und senkrecht zur Grenzfläche ab [22].

sowohl in Ausbreitungsrichtung als auch senkrecht zur Grenzfläche exponentiell abfällt. Die Propagationslänge L_z , nach der das Feld des Oberflächenplasmons in Ausbreitungsrichtung auf e^{-1} abgefallen ist, ergibt sich zu:

$$L_z = \frac{1}{k''_{SP}} \quad (2.46)$$

2.3 Geführte Moden

Betrachtet man Systeme mit zwei Grenzflächen, gelangt man zu den Schichtwellenleiter (Abb. 2.8). Wenn dabei der Brechungsindex der mittleren Schicht am größten ist, so existieren bei diesem System zwei Grenzwinkel der Totalreflexion bezüglich Einstrahlung aus dem Medium 2.

Breitet sich nun eine Welle in Medium 2 aus, deren Einfallswinkel auf beiden Grenzflächen größer ist als der Grenzwinkel der Totalreflexion, so ist dieses Wellenfeld durch die beiden Grenzflächen „gefangen“. Bei geeignetem Einfallswinkel auf die Grenzflächen kann sich eine stehende Welle zwischen den Grenzflächen ausbilden. Diese stehende Welle kann höhere Ordnungen aufweisen, wobei ein solcher Zustand Mode genannt wird. In diesem Fall präsentiert Medium 2 den Wellenleiter. Die Wellenzahlvektoren (\vec{k}_z) sind tangential zu den Grenzflächen gleich orientiert, somit propagiert die Mode entlang der Grenzfläche durch das System. Eine solche Anordnung von einem Schichtsystem bestehend aus drei

verlustfreien Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes ist in Abb. 2.8 skizziert.

$$\begin{aligned} \text{Medium 1:} & \quad 0 \leq x & \quad n(x) = n_1 \\ \text{Medium 2:} & \quad -d \leq x \leq 0 & \quad n(x) = n_2 \\ \text{Medium 3:} & \quad x \leq -d & \quad n(x) = n_3 \end{aligned}$$

Propagiert nun eine Mode durch das Medium 2 bilden sich in den Medien 1 und 3 evaneszente Felder aus. Eine typische Feldverteilung der ersten drei Moden ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Eine Mode stellt die Verteilung des elektrischen

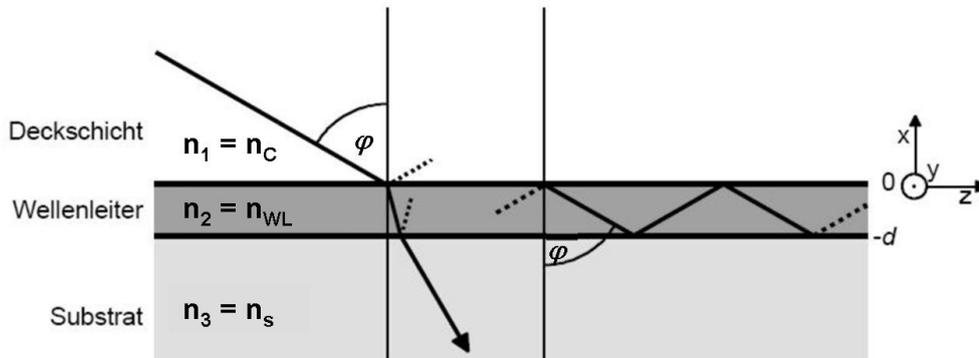


Abbildung 2.8: Strahlengang im Schichtwellenleiter.

Feldes dar. Die Anzahl der Knotenpunkte der Feldverteilung in der Schicht gibt die Modennummer an. Aus der Abbildung 2.9 kann man entnehmen, dass mit steigender Modennummer die evaneszenten Feldanteile größer werden. Aufgrund der evaneszenten Anteile verspüren die Moden nicht nur den Brechungsindex des Wellenleiters, sondern einen effektiven Brechungsindex N_{eff} . Dieser ist eine Funktion aus dem Wellenleiterbrechungsindex und den Brechungsindizes der umgebenden Medien.

$$N_{eff} = \frac{\beta}{k_0} \quad \text{mit } n_1, n_3 < N_{eff} < n_2 \quad (2.47)$$

Dabei repräsentiert $\beta = k_z = k_0 n_2 \sin \varphi_e$ die Ausbreitungskonstante der Mode. Jede Mode hat eine andere Ausbreitungskonstante β . Daher ist auch der effektive Brechungsindex unterschiedlicher Moden im selben Schichtsystem verschieden.

In Schichtwellenleitern wird das Licht nur in einer Dimension geführt. Die geführte Welle breitet sich in z -Richtung aus. Für die Betrachtung von dielektrisch homogene, isotrope, verlustfreie und nicht leitfähige Medien und der

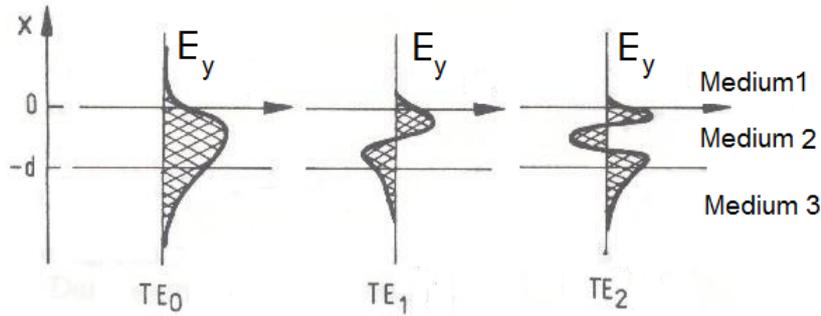


Abbildung 2.9: Feldverteilung der niedrigsten drei TE-Moden [20].

Translationssymmetrie in y -Richtung reduziert sich die Wellengleichung zu:

$$\frac{d^2 \vec{E}_\gamma(x)}{dx^2} + (k_0^2 n_\gamma^2 - \beta^2) \vec{E}_\gamma(x) = 0 \quad (2.48)$$

für die drei Medien in Abb. 2.8 entsprechen die Indizes $\gamma = 1$ der Deckschicht, $\gamma = 2$ dem Wellenleiter und $\gamma = 3$ dem Substrat. Weiter werden folgende Abkürzungen eingeführt:

$$u^2 = k_0^2 n_2^2 - \beta^2 \quad (2.49)$$

$$v^2 = -(k_0^2 n_1^2 - \beta^2) \quad (2.50)$$

$$w^2 = -(k_0^2 n_3^2 - \beta^2) \quad (2.51)$$

Somit gelten für die drei Medien die Gleichungen:

$$\text{Medium 1: } \frac{\partial^2 E_1(x)}{\partial x^2} - v^2 E_1(x) = 0 \quad (2.52)$$

$$\text{Medium 2: } \frac{\partial^2 E_2(x)}{\partial x^2} + u^2 E_2(x) = 0 \quad (2.53)$$

$$\text{Medium 3: } \frac{\partial^2 E_3(x)}{\partial x^2} - w^2 E_3(x) = 0 \quad (2.54)$$

2.3.1 TE-Moden

Für die TE-Moden verwenden wir für die elektrische Feldkomponente E_y den folgenden Lösungsansatz [20]:

$$E_{y1} = A \cdot e^{+ux} \quad x \leq -d \quad (2.55)$$

$$E_{y3} = B \cdot \cos(ux) + C \cdot \sin(ux) \quad -d \leq x \leq 0 \quad (2.56)$$

$$E_{y2} = D \cdot e^{-wx} \quad 0 \leq x \quad (2.57)$$

Dabei liegt der Nullpunkt der x -Achse auf der Grenzfläche zwischen Medium 2 und 3. Die Dicke des Wellenleiters (Medium 2) repräsentiert d und die Buchstaben A bis D stellen Konstanten dar. Aus den Gleichungen ((2.55) und (2.57))

kann man sehr gut den Abfall der Feldanteile mit steigendem $|x|$ in den Medien 1 und 3 erkennen. Gleichung (2.56) gibt das stehende Wellenfeld wieder.

An den Grenzflächen der Medien muss der Ansatz der Übergangsbedingung gelten. Der Übergang der Tangentialkomponente E_z muss stetig sein, d.h. für $x = 0$ gilt $D = B$ und für $x = -d$ gilt

$$A \cdot e^{-vd} = B \cdot \cos(ud) - C \cdot \sin(ud) \quad (2.58)$$

Für H_z muss die Tangentialkomponente ebenfalls stetig übergehen. Verwendet man den analogen Ansatz wie für E_z folgt für die magnetische Feldkomponente H_z :

$$x = 0 \quad -w \cdot D = u \cdot C \quad (2.59)$$

$$x = -d \quad v \cdot A \cdot e^{-vd} = u \cdot (B \cdot \sin(ud) + C \cdot \cos(ud)) \quad (2.60)$$

Nach Umstellen und Umformen der Gleichungen (2.58), (2.59) und (2.60) erhält man

$$\tan ud = \frac{u(v+w)}{u^2 - vw} \quad (2.61)$$

als Bedingung für die Ausbreitung geführter Wellen im Medium 2. Diese Gleichung wird auch Dispersionsrelation genannt. Jede TE-Mode muss diese Relation erfüllen, wobei höhere Moden durch die Periodizität der Tangens-Funktion beschrieben werden ($\tan(ud + j\pi)$), mit j für die Modennummer.

2.3.2 TM-Moden

Für die TM-Moden gilt $H_x = H_y = E_z = 0$ und $H_z, E_x, E_y \neq 0$.

In analoger Weise wie bei der TE-Moden erhält man als Dispersionsrelation für die TM-Moden

$$\tan ud = \frac{\frac{u}{n_2^2} \left\{ \frac{v}{n_1^2} + \frac{w}{n_3^2} \right\}}{\frac{u^2}{n_2^4} - \frac{v}{n_1^2} \cdot \frac{w}{n_3^2}} \quad (2.62)$$

Aufgrund der unterschiedlichen Dispersionsrelationen weisen TE- und TM-Moden gleicher Ordnung einen unterschiedlichen effektiven Brechungsindex auf (Abb. 2.10)

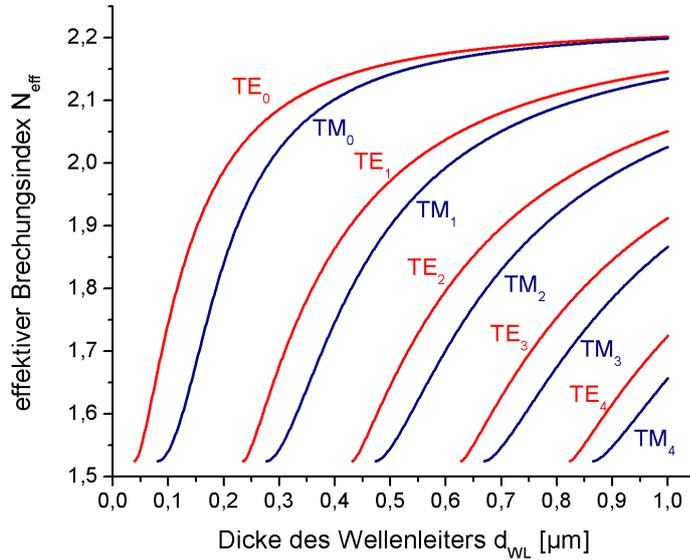


Abbildung 2.10: Modenkarte eines absorptionsfreien planaren Wellenleiters. Dargestellt ist der effektive Brechungsindex über der Dicke des Wellenleiters. Verwendete Parameter: $n_S=1,525$, $n_{WL}=2,22$, $n_c=1,00$. Simulation mit ATSOS[26].

2.3.3 Anregung von Wellenleitermoden mittels Gitterkoppler

Wie bereits erwähnt muss für die Ausbreitung einer Mode in einem Wellenleiter der Winkel der Totalreflexion überschritten werden. Dies ist mit Hilfe der Gitterkopplung möglich, hierbei können Moden selektiv im Wellenleiter angeregt werden (Abb. 2.11). Trifft nun eine einfallende Welle auf das Gitter, mit der Gitterkonstante Λ , wird die Welle gebeugt. Durch die Beugung erfolgt eine Anpassung des Wellenvektors der einfallenden Welle. Unter Verwendung der jeweiligen Beugungsordnung (meistens erste Beugungsordnung) ist es möglich Wellenleitermoden selektiv anzuregen, dabei berechnet sich der effektive Brechungsindex der angeregten Mode wie folgt [20]:

$$N_{eff}^{i,j} = n_c \cdot \sin \theta + m \cdot \frac{\lambda}{\Lambda} \quad (2.63)$$

n_c ist der Brechungsindex des Medium aus dem die einfallende Welle, mit der Wellenlänge λ , kommt. θ entspricht dem Winkel unter dem die Welle auf das Gitter fällt und m stellt die Beugungsordnung, unter der die Kopplung stattfindet, dar. Die verwendeten Indizes i und j entsprechen der Polarisierung (TE/TM) und der angeregten Modennummer.

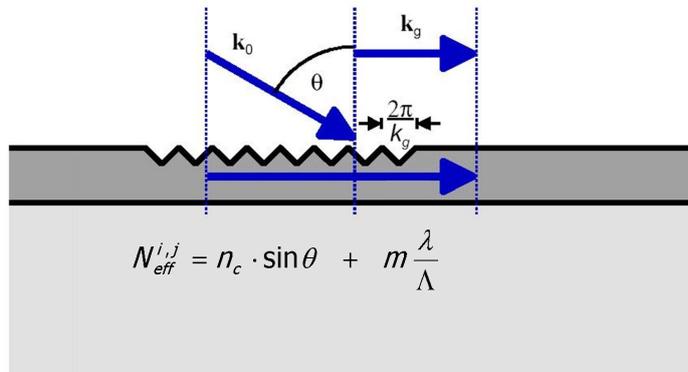


Abbildung 2.11: Prinzipielle Funktionsweise der Gitterkopplung. Hierbei wird eine Beugungsordnung des Gitters zur selektiven Modenanregung genutzt.

2.4 Fluoreszenz

Fluoreszenz ist ein gut verstandenes Phänomen, das die Emission von Photonen beschreibt, welche bei einem Übergang von Molekülen aus einem elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand emittiert werden. Die verschiedenen Energieniveaus während der Absorption und Emission von Photonen sind in **Abbildung 2.12** in einem Jablonski-Diagramm gezeigt [27].

Ein Fluorophor kann sich in verschiedenen elektronischen Zuständen befinden.

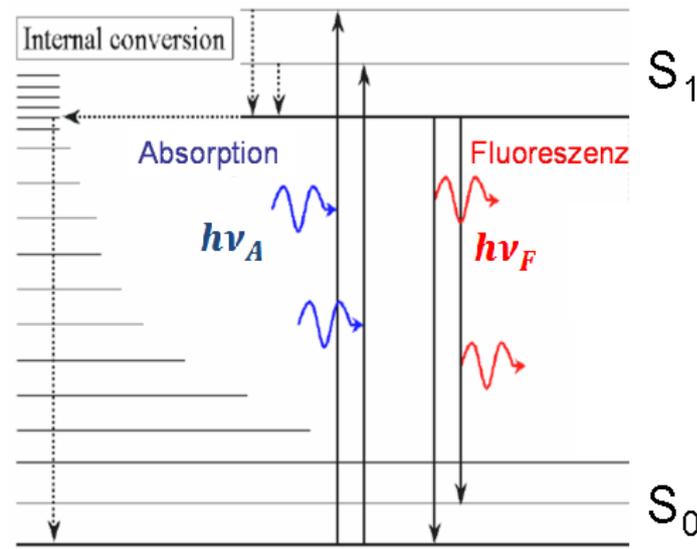


Abbildung 2.12: Jablonski Energie Diagramm. S_0 repräsentiert den Grundzustand und S_1 den angeregten. Die dickeren Linien stellen die elektronischen und die dünneren die vibronischen Zustände dar.

Der Grundzustand S_0 und der erste angeregte Zustand S_1 sind hier gezeigt.

In jedem dieser beiden Zustände kann sich das Molekül wiederum in verschiedenen Schwingungszuständen befinden. Durch Lichtabsorption ($h\nu_a$) kann der Fluoreszenzfarbstoff nun innerhalb von $10^{-15}s$ von dem elektronischen Grundzustand S_0 in höhere Schwingungszustände der elektronischen Zustände S_1 angeregt werden. Im allgemeinen relaxiert das System innerhalb von $10^{-12}s$ durch interne Umwandlung (Internal conversion) in die entsprechenden Schwingungsgrundzustände. Da dies schneller ist als die Emission von Photonen ($10^{-8}s$), findet die Fluoreszenz ($h\nu_F$) üblicherweise aus dem Schwingungsgrundzustand statt. Die Rückkehr in den elektronischen Grundzustand S_0 erfolgt in verschiedene Schwingungszustände von S_0 durch Emission von Licht.

Vergleicht man die Absorptions- und Emissionsspektren, so findet man eine Verschiebung des Fluoreszenzemissionsspektrums zu niedrigeren Wellenlängen (Rotverschiebung) relativ zur Absorption, die sogenannte Stokesverschiebung (siehe Abb. 2.13). Sie kann durch Energieverlust bei interner Umwandlung und dem Übergang in höhere Schwingungszustände von S_0 bei der Emission erklärt werden. Die Verschiebung ist grundlegend für die Sensitivität von Fluoreszenztechniken, da sie die getrennte Betrachtung von emittierten Photonen und Anregungsphotonen bei einem niedrigen Hintergrundsignal erlaubt.

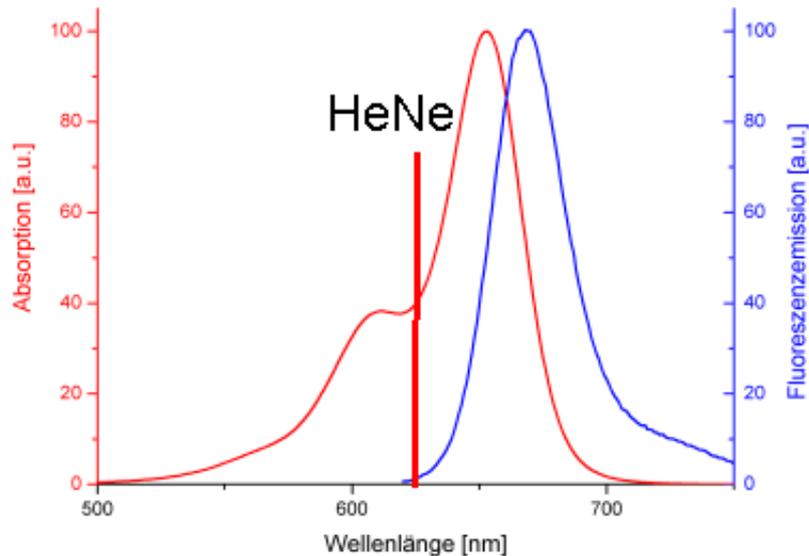


Abbildung 2.13: Absorptions und Emissionsspektrum des Chromophore Alexa Fluor[®] 647 cadaverine.

2.5 Einfluss der Polarisation auf das Fluoreszenzsignal

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Polarisation auf das Fluoreszenzsignal erläutert. Eine ausführlich Behandlung dieser Thematik findet man in [28]. Chromophore bestehen aus optisch aktiven Molekülkomponenten, die man als elektrische Dipole betrachten kann, die entlang bestimmter Achsen des Moleküls orientiert sind. Da die Anregung über das elektrische Feld erfolgt, können sie je nach Orientierung, verschieden angeregt werden. So ist bei einer Ausrichtung des Dipols senkrecht zur Oberfläche, eine Kopplung nur mit den TM polarisierten Moden möglich. Bei einer Dipol Ausrichtung parallel zur Oberfläche, ist eine Kopplung mit den TE- und TM-Moden möglich.

Trifft man nun die Annahme, dass die Chromophore statistisch im Film verteilt sind und sich keine Vorzugsrichtung ausbildet, kann man die Dipole im Mittel als isotrop betrachten. Somit ist eine Anregung der Chromophore-Dipole sowohl mit den TE- als auch den TM-Moden möglich.

2.6 Hydrogel: NIPAAm

Hydrogele sind dreidimensionale Netzwerke aus hydrophilen Polymeren. Die Eigenschaften von Hydrogelen liegen zwischen denen einer Flüssigkeit und eines Festkörpers. Sie sind wie Flüssigkeiten weiche Materialien, doch sie können ihre Form behalten wie ein Festkörper. Aufgrund dieser Eigenschaften haben Hydrogele industrielles Potenzial z.B. als Superabsorber in Windeln oder für weiche Kontaktlinsen [29].

Besonderes Interesse haben „stimuli responsive“, „intelligent“ oder „smart“ genannte Hydrogele geweckt. Diese Polymere reagieren mit großen Eigenschaftsänderungen auf kleine physikalische oder chemische Stimuli, wie z.B. Temperatur-, pH-Wert- oder Druckänderung.

Poly(N-Isopropylacrylamid) (Poly(NIPAAm)) ist das am häufigsten untersuchte temperatursensitive Polymer. Hydrogele aus Poly(NIPAAm) weisen eine Übergangstemperatur von ungefähr 32°C in wässriger Lösung auf [5]. Unterhalb der Übergangstemperatur absorbiert und speichert das Hydrogel große Mengen an Wasser während es oberhalb der Übergangstemperatur kollabiert und das Wasser wieder ausscheidet.

Damit man aus dem NIPAAm-Monomer (Abb. 2.14 (a)) Polymerfilme herstellen kann, muss man dafür sorgen, dass das Polymer sich nicht auflöst und an der Oberfläche gebunden bleibt. Dafür wird in das Polymer eine Photovernetzungsgruppe eingebaut, die beide Aufgaben gleichzeitig erfüllt. Einerseits verbindet sie die Polymerketten untereinander zu einem Netzwerk und sorgt so dafür, dass

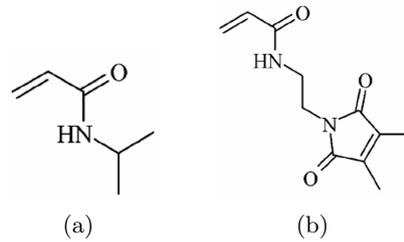


Abbildung 2.14: (a) Monomer N-Isopropylacrylamid[30]. (b) Monomer Dimethyl-Maleinimid-Acrylamid (Photovernetzer) [30]

sich das Polymer nicht auflöst und andererseits verbindet sie den Polymerfilm kovalent mit einem vorher auf der Oberfläche aufgebrachtten Haftvermittler. Bei dem Photovernetzer handelt es sich um Dimethyl-Maleinimid-Acrylamid (DMI-AAm). In Abbildung 2.15 ist die Synthese des Co-Polymers gezeigt.

Die Vernetzung des Films wird durch UV-Bestrahlung ($\lambda = 350\text{nm} - 400\text{nm}$)

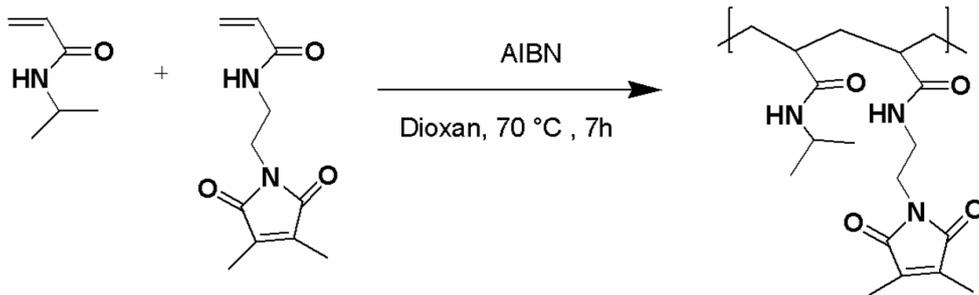


Abbildung 2.15: Synthese des Co-Polymers aus NIPAAm und der Vernetzeinheit DMIAAm [30].

hervorgerufen. Dabei verbinden sich jeweils 2 DMIAAm-Gruppen.

2.6.1 Charakterisierung der Quellungseigenschaften

Die Quelleigenschaften der Poly(NIPAAm)-Filme werden durch die Volumenquellung und die Polymerfraktion bestimmt.

Bei den temperaturabhängigen Messungen ist jedoch darauf zu achten, dass eine Änderung des Brechungsindizes des Wassers mit steigender Temperatur eintritt, welche nicht zu vernachlässigen ist.

Hirotsu et al. [31] beschreiben einen linearen Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex der Poly(NIPAAm)-Schicht ($n_{Schicht}$) und der Polymerfraktion (Φ) eines Hydrogels:

$$\Phi = \frac{n_{Schicht} - n_{D(LM)}}{\alpha} \quad (2.64)$$

wobei α eine zu bestimmende Konstante für das zu untersuchende Polymersystem ist und $n_{D(LM)}$ dem Brechungsindex des Lösemittels, in dem das Hydrogel quillt, entspricht. Aus bereits bekannten Messungen [32] geht hervor, dass diese Berechnung für das vorliegende System verwendet werden kann und sich die Konstante zu $\alpha=0,00181$ ergibt.

$$\Phi = \frac{n_{Schicht} - n_{H_2O}}{0,00181} \quad (2.65)$$

Der Zusammenhang zwischen Polymerfraktion und Volumenquellung berechnet sich wie folgt:

$$V_q = \frac{1}{\Phi} \quad (2.66)$$

Die Charakterisierung der Poly(NIPAAm)-Schichten erfolgt über die temperaturabhängige Volumenquellung.

Eine weitere wichtige Kenngröße der Filme ist die Übergangstemperatur. Um sie zu bestimmen, wird die in der Literatur übliche Methode benutzt [9], und die experimentell ermittelte Funktion der Volumenquellung in Abhängigkeit von der Temperatur an eine Sigmoid-Funktion der Form:

$$V_q(T) = V_q(kollabiert) + \frac{V_q(gequollen) - V_q(kollabiert)}{1 + \exp\left(\frac{T-T_C}{\Delta T}\right)} \quad (2.67)$$

gefittet. Aus dem in Origin (Origin Labs) durchgeführten Fit kann man dann direkt die Übergangstemperatur T_C ablesen.

2.7 Software-Tools

In der vorliegenden Arbeit kamen folgende Software-Tools zum Einsatz:

- Winspall
 Berechnung von Schichtparametern aus den Reflektivitätskurven.
- ATSOS
 Simulation der Feldverteilungen im Schichtstapel.

Winspall Mit dieser Software ist die Modellierung beliebiger Schichtstapeln möglich. Das Programm berechnet die Reflektivität eines Schichtstapels bei vorgegebenen Schichtparameter, auf Grundlage der Fresnel’schen Formeln und des Matrix-Formalismus. Des Weiteren besteht die Möglichkeit gemessene Kurven zu laden und durch systematisches variieren der Schichtparameter, den Fit an die gemessenen Daten anzupassen. Dabei muss man beachten, dass nicht nur der Winkel bei denen ein Minimum auftritt gefittet wird, sondern auch die Breite des Minimums [33].

ATSOS Dieses Software-Tool stellt eine Alternative zu Winspall da. Das Programm verfügt über einen zusätzlichen Modesolver der zur Berechnung geführter Moden, Leckwellenleitermoden und Grenzflächen-Plasmonen an planaren dielektrischen Schichten mit Hilfe eines verallgemeinerten Transfermatrix-Formalismus dient. Die Funktionen der JAVA-basierten Oberfläche erlauben die Simulation von Reflexions- und Transmissionsspektren sowie die numerischen Lösung der komplexen Dispersionsrelation und Berechnung der elektromagnetischen Feldverteilungen der planaren Strukturen [26].

3 Präparation und Technik

3.1 Wellenleitermodenspektroskopie (WaMS)

Wie bereits in Abschnitt 2.3 erwähnt, verspürt die angeregte Mode einen effektiven Brechungsindex, der sich aus dem Brechungsindex der wellenleitenden Schicht und den Brechungsindizes der Umgebung zusammensetzt. In Abbildung 3.1 ist zunächst ein Schichtsystem bestehend aus Substrat, Wellenleiter und Deckmedium dargestellt. Die geführte Mode verspürt den effektiven Brechungsindex $N_{eff,1}$.

Der Wellenleiter wird beschichtet und erhält eine zusätzliche Schicht. Der Brechungsindex der Adlayer-Schicht unterscheidet sich von dem des Deckmediums und die Mode verspürt einen neuen effektiven Brechungsindex $N_{eff,2}$.

Sind die Parameter des ersten Schichtsystems bekannt, so kann man bei der Verwendung von zwei Moden über die Veränderung von $N_{eff,1}$ zu $N_{eff,2}$ auf den Brechungsindex n und die Schichtdicke d der Adlayer-Schicht schließen. Somit ist mit Hilfe der Wellenleitermodenspektroskopie die unabhängige Bestimmung von Brechungsindex und Schichtdicke von dünnen isotropen Filmen möglich. Grundlage dieser Spektroskopie ist das Anregen von Wellenleitermo-

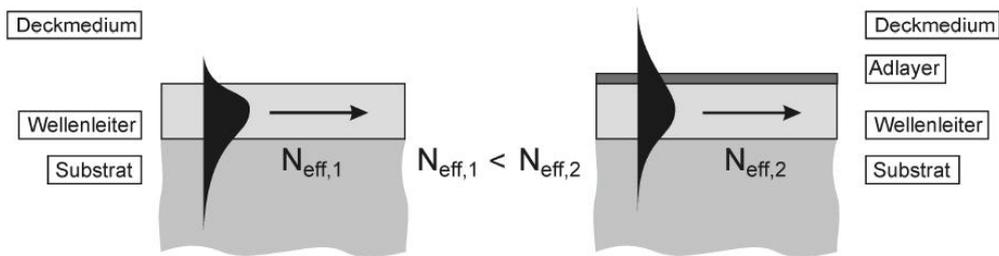


Abbildung 3.1: Veränderung des effektiven Brechungsindex durch ein Adlayer ($n_a d = 1,5$). Verwendete Parameter: Substrat $n_s = 1,525$; Wellenleiter $n_{WL} = 2,22$; Deckmedium $n_c = 1$ bei einer Wellenlänge $\lambda = 632,8 \text{ nm}$.

den in einer hochbrechenden Schicht [15]. Die hochbrechende Schicht besteht aus Tantalpentoxid (Ta_2O_5) mit einer Dicke von ca. 160nm und einem Brechungsindex von $n = 2,22$ (bei 632,8nm). Die Ta_2O_5 -Schicht ist auf einem Glassubstrat ($n = 1,525$ bei 632,8nm) mit einem Kopplungsgitter in der Mitte (Periodizität von $\Lambda = 750 \text{ nm}$) aufgebracht und dient als Substrat für die Polymerfilme. Durch das Aufbringen des Kopplungsgitter in der Mitte des Sensor, kann eine Anregung der Moden in beiden Propagationsrichtungen des Sensors erfolgen. Dies hat den Vorteil, dass man keine Bestimmung des Nullwinkels des System durchführen muss. Die Wellenleitersensoren die in dieser Arbeit zum

Einsatz kamen, wurden so hergestellt, dass die zwei Grundmoden (TE_0 und TM_0) angeregt werden können. Die Anregung der Moden erfolgt durch polarisiertes Laserlicht von einem HeNe-Laser (Firma Uniphase, 5mW, $\lambda=632,8\text{nm}$) mit einer Wellenlänge von 632,8nm. Über das Kopplungsgitter wird durch Variation des Einfallswinkels, in TE- oder TM-Polarisation, in den Wellenleiter eingekoppelt.

Durch die Verwendung eines Fresnel-Rhombus ist es möglich, die Polarisatonebene zu drehen, ohne den polarisierten Laser in seiner Halterung zu lösen. Angeregte Moden werden durch zwei seitlich angebrachte Photodioden am Wellenleiterende durch wieder auskoppelndes Licht detektiert (Abb. 3.2). Diese Anordnung erlaubt eine driftfreie Detektion der Modenanregung. Das Detektorsignal der Photodioden wird in einem Lock-In-Verstärker (Firma Signal Recovery, Modell 7265) gemessen, welcher die Signalfrequenz mit der Chopperfrequenz (Frequenz=531Hz) vergleicht und dadurch Licht, das nicht mit dieser Frequenz moduliert ist, herausfiltern kann. Durch die sehr geringe Schrittweite ($0,001^\circ$) des Goniometers ist eine sehr genaue Aufnahme von Modenspektren möglich. Die Temperaturmanipulation erfolgt anhand eines Peltierelements, wodurch eine Einstellung der Temperatur in einem Bereich von 15°C bis 50°C möglich ist. Zur Messung der Probertemperatur ist ein Widerstandsthermometer, das auf

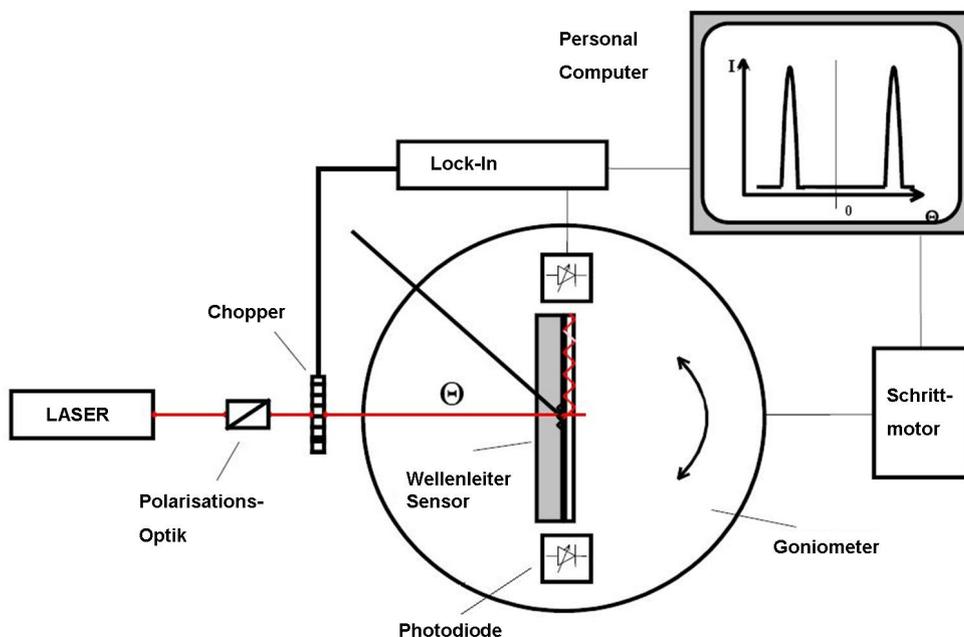


Abbildung 3.2: Experimenteller Aufbau des Wellenleitermodenspektrometers [14].

der Pt100 Technologie basiert, im Probenhalter integriert. Hat man die Winkelposition bestimmt, an der eine Mode angeregt wird, lässt sich der effektive Brechungsindex nach Gleichung (2.63) berechnen. Die Bestimmung der Schichtdicke und des Brechungsindex erfolgt über eine graphische Auswertung der Dispersionsrelationen (Gleichungen (2.61) und (2.62)).

Tabelle 3.1: Parameter für die in dieser Arbeit eingesetzten Ta₂O₅-Wellenleitersensoren.

System	Brechungsindex		Schichtdicke [nm]	Gitterkonstante [nm]
	Substrat	Wellenleiter		
I	1,525	2,22	160	750
II	1,463	2,29	300	350

3.1.1 Sensitivität der Wellenleitersensoren

Unter der Sensitivität versteht man die Änderung des effektiven Brechungsindex (N_{eff}) bei der Änderung der Adlayerdicke (d_a). In Abbildung 3.3 ist für einen Ta₂O₅-Wellenleiter ($n=2,22$) die Sensitivität $\left(\frac{\partial N_{eff}}{\partial d_a}\right)$ über der Wellenleiterdicke (d_a) aufgetragen, der Brechungsindex des Adlayers beträgt $n_a=1,5$. Die Wellenleiter, die in dieser Arbeit als Sensorelemente zum Einsatz kamen, haben eine Dicke von 160nm und 300nm (vgl. Tabelle 3.1). Im System I (Tab. 3.1) können die beiden Grundmoden (TE₀ und TM₀) angeregt werden, wobei die TM₀-Mode sensitiver ist als die TE₀-Mode. Im System II (Tab. 3.1) können vier Moden (TE₀, TE₁, TM₀ und TM₁) angeregt werden. Es hat sich gezeigt, dass die Sensitivität der TE₀-Mode für die Messungen von dünnen Schichten zu gering ist (Daten nicht dargestellt).

3.1.2 Messung eines Modenspektrums

Die Messung eines Modenspektrums erfolgt über die Variation des Einfallswinkels, in TE- oder TM-Polarisation. Über das Kopplungsgitter werden die Moden im Wellenleiter angeregt. Die Anregung ist als schmaler Peak im Modenspektrum erkennbar (siehe Abb. 3.4). Die Auswertung eines Modenspektrums erfolgt anhand der Winkelbestimmung der einzelnen Peaks.

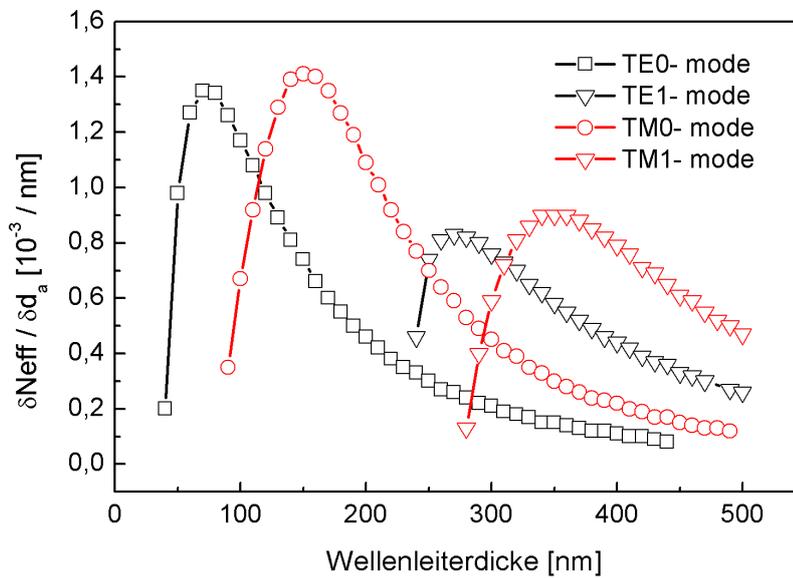


Abbildung 3.3: Die Sensitivität $\partial N_{eff} / \partial d_a$ in 10^{-3} pro nm Adlayer ist für die ersten zwei TE- und TM-Moden gegen die Wellenleiterdicke d_{WL} für Ta_2O_5 mit einem Brechungsindex von $n=2,22$ bei einer Wellenlänge von $\lambda=632,8\text{nm}$ dargestellt. Der Brechungsindex des Adlayer beträgt $n=1,5$ [14].

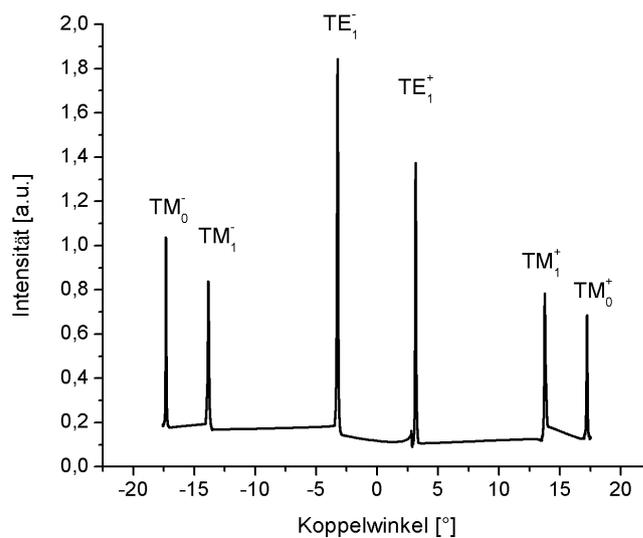


Abbildung 3.4: Beispiel eines Modenspektrums, aufgenommen mit ein Ta_2O_5 -Wellenleitersensor (SystemII).

3.2 Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie

Die Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (SPR, Surface Plasmon Resonance Spectroscopy) ist ein optisches Messverfahren und erlaubt unter anderem die Detektion ultradünner Adlayer-Schichten von wenigen Nanometern Dicke [22]. Sie beruht auf dem Prinzip, dass Oberflächenplasmonen für eine gegebene Frequenz nur unter bestimmten Einfallswinkeln angeregt werden können. In der Regel wird die winkelabhängige Intensität eines von der Metall-Adlayer-Grenzfläche reflektierten, p-polarisierten Laserstrahls verwendet. Der Anregungswinkel des Oberflächenplasmons wird durch die Dissipation der Energie in die Metallschicht als Intensitätsminimum erkennbar.

Brechungsindexänderungen im Bereich des evaneszenten Feldes eines Oberflächenplasmons lassen sich als Verschiebung des Anregungswinkels detektieren [18].

Wird eine dünne Adlayer-Schicht auf das Metall aufgebracht, so ändert sich - wie in Abbildung 3.5 gezeigt - die Dispersionsrelation. Deshalb kann die Adsorption von dielektrischen, dünnen Schichten an der Metalloberfläche beobachtet werden.

Die Änderung des Oberflächenplasmons bzw. des Anregungswinkels ist dabei

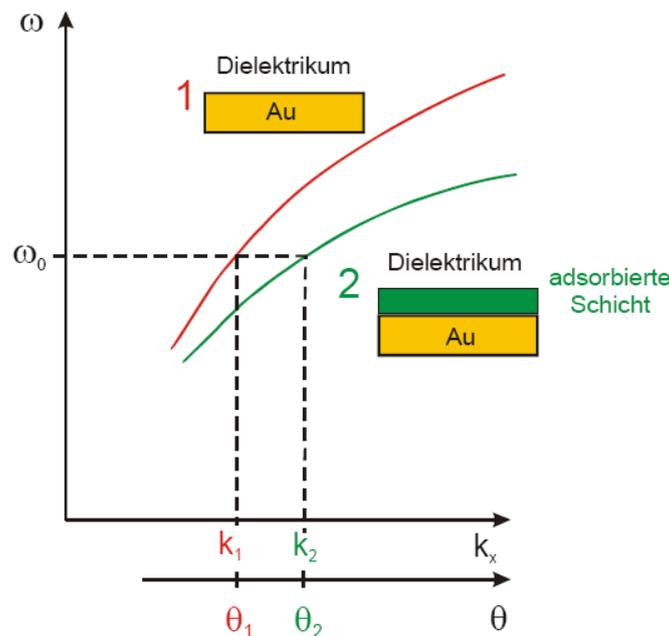


Abbildung 3.5: Änderung der Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons durch Anlagerung eines Adlayers.

proportional zur Dicke des Adlayers und des Brechungsindexkontrastes (Diffe-

renz der Brechungsindizes des Adlayers und des Dielektrikums). Bei der Auswertung muss man beachten, dass man nicht nur das Minimum des Anregungswinkel bestimmt, sondern auch die Breite des Minimums berücksichtigt. Bei bekanntem Brechungsindex kann somit die geometrische Dicke eines aufgetragenen Adlayers gemessen werden oder umgekehrt.

Die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes eines Oberflächenplasmons in das Dielektrikum begrenzt die maximal messbare Schichtdicke und liegt je nach Materialien im Bereich einiger 100nm. Untersucht man jedoch Schichten, deren Schichtdicken im Bereich $d \geq 0,5 \mu m$ liegen, werden neben dem Plasmon auch sogenannte Leckwellenleitermoden angeregt.

Diese Moden erscheinen als zusätzliche Minima im Reflexionspektrum. Die Einkopplung sowie die Feldverteilungen der Plasmon/TM₀, TM₁-, TM₂ und TM₃-Moden, als auch ein Reflexionsspektrum sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Wie auch die Oberflächenplasmonenresonanzmode, sind die Leckwellenleiter-

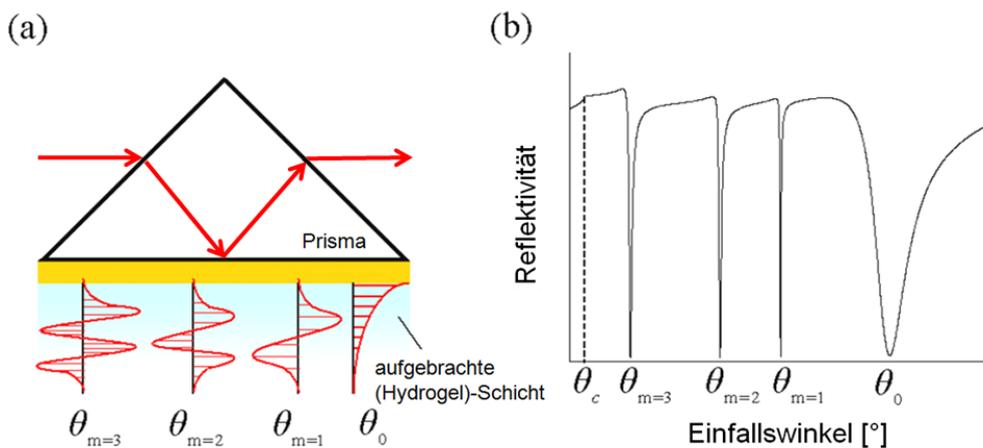


Abbildung 3.6: (a) Einkopplung von p-polarisiertem Laserlicht durch ein Prisma in Kretschmann-Konfiguration mit Darstellung der Feldverteilung der ersten vier TM-Moden (das Feld in der Goldschicht ist nicht dargestellt) (b) mit zugehörigem Reflexionsspektrum.

moden direkt abhängig vom Brechungsindex und der Schichtdicke des aufgetragenen Films (Adlayer), was eine detaillierte Charakterisierung dieses Films erlaubt. Besonders vorteilhaft sind dabei die unterschiedlichen Feldverteilungen der Moden im Film. Während das Oberflächenplasmon nur in einem Bereich einiger hundert Nanometer nahe der Goldoberfläche sensitiv ist, reagieren die Wellenleitermoden auf Änderungen der optischen Eigenschaften im gesamten Film. Dadurch lassen sich die für den gesamten Film gemittelten Eigenschaften mit denen nahe der Goldoberfläche vergleichen.

3.3 SPF-OWF-Spektroskopie

Ein Standardaufbau für SPFS/OWFS-Messungen ist in Abbildung 3.7 gezeigt [16, 17]. Als Basis für den Aufbau dient ein normaler SPR-Aufbau in Kretschmann Konfiguration. Dabei wird der Laserstrahl (Firma Uniphase, HeNe-Laser, 5mW, $\lambda=632,8\text{nm}$) mit Hilfe eines Choppers (Frequenz=531Hz) moduliert, welcher an einen Lock-In-Verstärker (Firma Signal Recovery, Modell 7265) angeschlossen ist. Durch das Verwenden von zwei Polarisatoren kann man die Intensität und die Polarisation (TE- und TM-Polarisation) des Laserstrahls einstellen. Das einfallende Licht wird an der Basis eines hochbrechenden 90° Prisma (LaSFN9, $n=1,845$) reflektiert und mit einer Sammellinse auf eine Photodiode fokussiert, welche ebenfalls an den Lock-In-Verstärker angeschlossen ist. Die Probe und die Photodiode sind jeweils auf einem separaten Goniometer befestigt. Um unerwünschtes Ausbleichen des Chromophores zu vermeiden wird die Bestrahlung der Probe mit Laserlicht durch eine Laserblende geregelt.

Das Fluoreszenzlicht wird mittels einer Linse gebündelt und durch geeignete Filter selektiv von einem Photomultiplier detektiert. Als Filterkombination wird ein Notchfilter (Firma Laser2000, $\lambda=632,8\text{nm} > \text{OD}6$) und ein Bandpassfilter (Firma Andover Corporation, $\lambda=670\text{nm}$, $\Delta\lambda=10\text{nm}$, 55% Transmission) verwendet. Durch Abschirmung von Streulicht lässt sich das Hintergrundsignal reduzieren, was zu einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis führt.

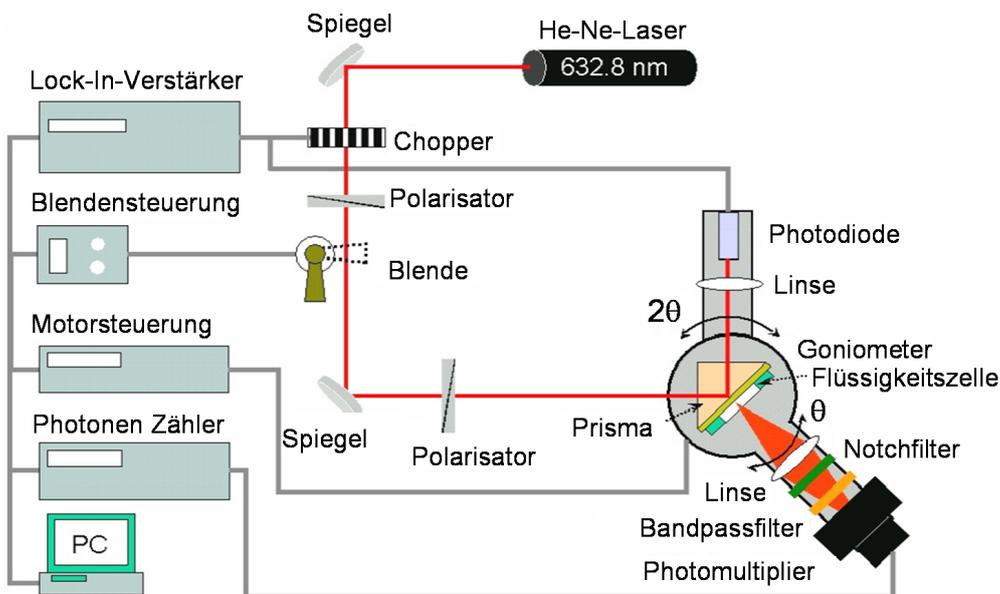


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung eines Standardaufbaus zur Detektion von Oberflächenplasmonen mit Fluoreszenzdetektion.

3.4 Schichtpräparation

In der vorliegenden Arbeit kommen für die Charakterisierung der Poly(NIPAAm)-Filme zwei unterschiedliche Messmethoden zum Einsatz. Als erstes die Wellenleitermodenspektroskopie, die BK7-Substrate ($n=1,525$) mit einer zusätzlichen Wellenleiterschicht ($d_{WL} \approx 160\text{nm}$ und $n_{WL}=2,22$) verwendet und als zweites die kombinierte Plasmonen- und Leckwellenleitermodenspektroskopie (SPR/OWS) die goldbeschichtete LaSFN9-Substrate ($n=1,845$) benutzt.

3.4.1 Beschichtung mit Gold

Auf die SPR/OWS-Substrate wird zunächst mit einer Hochvakuumbedampfungsanlage (Firma Edwards, Modell Auto 306) eine dünne Chrom- und Goldschicht aufgedampft. Vorbereitend dazu wurden die Substrate mit Ethanol (96%) gereinigt und mit Stickstoff getrocknet. Bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$ wird mit einem Strom von ca. 5A das Metall aufgeschmolzen und auf die Substrate abgeschieden. Zur Kontrolle dieses Prozesses dient ein sensitiver Schwingquarz, welcher die auftretenden Massenänderungen registriert und über die Dichte des Metalls die Schichtdicke bestimmt. Damit wird eine Chromschicht von ungefähr 2nm und eine Goldschicht von ungefähr 50nm hergestellt.

3.4.2 Adsorption des Haftvermittlers

Bevor die Hydrogelschicht aufgeschleudert werden kann, ist es notwendig einen Haftvermittler auf der Wellenleiter- bzw. der Goldschicht zu absorbieren. Dies garantiert eine längere Haltbarkeit der Polymerschichten während der Messungen. Die Prozedur dafür unterscheidet sich für Gold- und oxidische Oberflächen etwas. Die Goldsubstrate werden für 24h in eine 5mMol Lösung des Haftvermittlers in abs. Ethanol getaucht.

Oxidische Oberflächen müssen zunächst aktiviert werden. Dafür werden sie fünf Minuten einem Plasma ausgesetzt (Plasma Cleaner, Technics Plasma GmbH, 200-G; 0,1mbar O₂; 0,9mbar Ar; 300Watt). Anschließend werden sie sofort für 24h mit einer 0,1 vol% Lösung eines Haftvermittlers in Bicyclohexyl behandelt. Anschließend werden die oxidischen Oberflächen als auch die Goldsubstrate mit Ethanol abgespült und im Argonstrom getrocknet. Die jeweiligen Haftvermittler sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

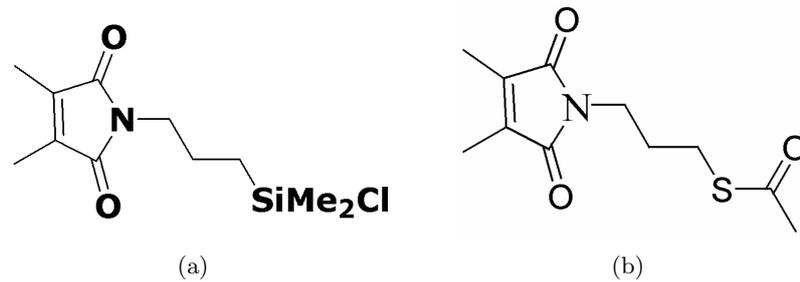


Abbildung 3.8: Haftvermittler für (a) oxidische Oberflächen [34] und (b) Goldoberflächen [30].

3.4.3 Beschichtung der Substrat-Träger

Das Auftragen der Hydrogelschichten erfolgt durch einen Spin Coater (Firma Headway Research Inc.). Die Substrate werden hierfür zunächst gereinigt und anschließend die Filme durch aufschleudern der Lösung hergestellt. Die resultierende Schichtdicke kann man über verschiedene Parameter, wie Gewichtskonzentration des Polymers, verwendete Lösemittel, die Rotationsgeschwindigkeit und Zeit einstellen.

Nach dem Spin-Coating Prozess trocknet man die Proben für 20min bei Raumtemperatur im Vakuum, um noch vorhandene Lösemittelreste zu entfernen.

Anschließend kommen die Proben für eine Stunde in den Crosslinker (Firma UV Stratalinker 2400, Modell Stratagene) mit einer Wellenlänge von $\lambda = 365nm$ und können danach charakterisiert werden. Eine schematische Darstellung der Schichtpräparation ist für oxidische Oberflächen in Abbildung 3.9 dargestellt.

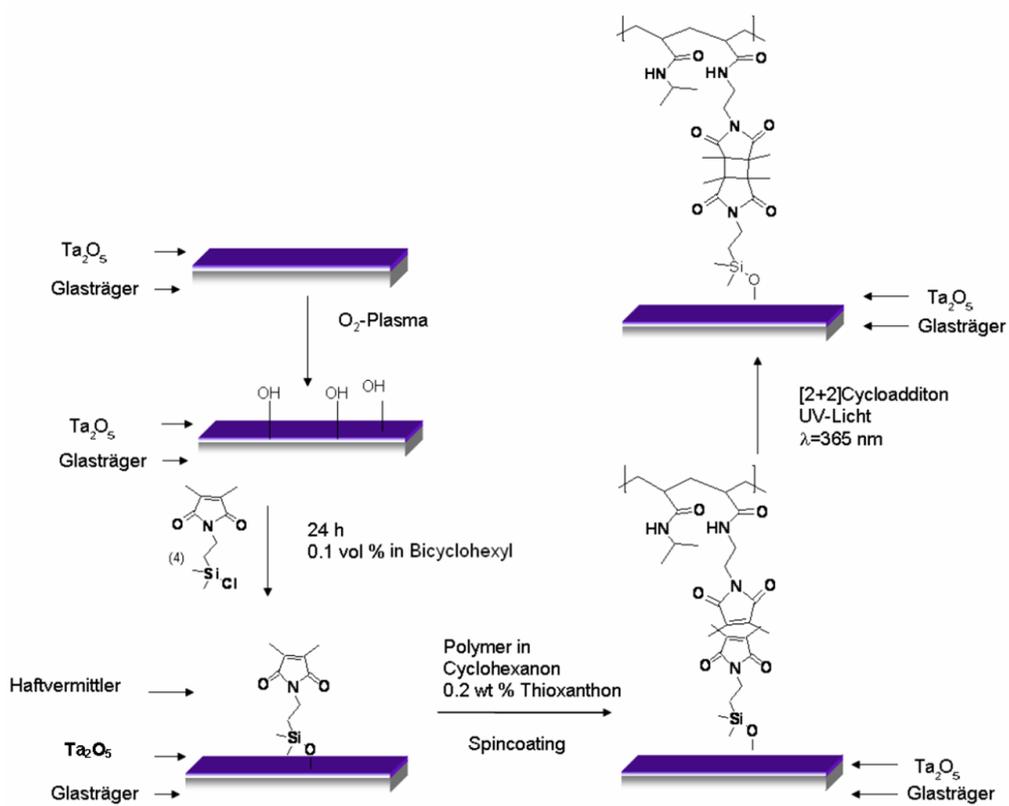


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Substratpräparation.

4 Experimente

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Charakterisierung dünner Poly(NIPAAm)-Schichten im Schichtdickenbereich $d \leq 100 \text{ nm}$. Die Schichten werden mit unterschiedlichen Photovernetzeranteilen präpariert. Die hier aufgeführten Experimente sollen Aufschluß über das Quellverhalten und die Temperaturabhängigkeit dünner Schichten liefern.

Im nachfolgenden werden Fluoreszenzexperimente an dickeren Filmen, im Bereich einiger μm Trockenschichtdicke, durchgeführt. Mit Hilfe dieser Messungen soll das Modell der relativen Photonendichte (vgl. Gleichung (4.1)) überprüft werden [19].

4.1 Experimente zur Dünnschichtanomalie

Zunächst wird ein Polymersystem mit Hilfe eines Multimodewellenleiter (Führung von zwei TE- und zwei TM-Moden) charakterisiert. Der Multimodewellenleiter hat den Vorteil, dass vier Moden angeregt werden können, zwei TE- und zwei TM-Moden. Hierdurch ist eine anisotrope Charakterisierung der Hydrogelschicht möglich. In [10, 9] wird über eine Dünnschichtanomalie von Hydrogelschichten kleiner 250nm berichtet. Sollte sich diese Dünnschichtanomalie z.B. in einem anisotropen Brechungsindex widerspiegeln, wäre eine isotrope Auswertung der WaMS-Messungen (Kapitel 3.1) nicht möglich. Die Standardsensoren (vgl. System I Tabelle 3.1) für WaMS-Messungen können nur zwei Moden (TE₀ und TM₀) führen und dadurch sind nur zwei Parameter unabhängig bestimmbar (isotroper Brechungsindex und Schichtdicke).

Im zweiten Abschnitt werden dünne Poly(NIPAAm)-Filme, mit Hilfe der in Kapitel 2.6.1 vorgestellten Methoden, charakterisiert.

Tabelle 4.1: Übersicht der untersuchten Polymersysteme auf Ta₂O₅-Wellenleitersensoren.

Bezeichnung	Polymer	Photovernetzer	Trockenschichtdicke [nm]
CCPR610	NIPPAm	2,5% DMIAAm	36,2
CCPR609	NIPPAm	5% DMIAAm	30,5
CCPR608	NIPPAm	10% DMIAAm	30,2

4.1.1 Untersuchung der Anisotropie dünner Filme ($d \leq 100\text{nm}$)

Für diese Messungen erfolgt die Präparation der Schichten wie in Abschnitt 3.4.3 beschrieben. Anschließend nimmt man jeweils ein Modenspektrum vor und nach der Extraktion in Wasser auf. Unter der Extraktion versteht man das Herauslösen nicht vernetzter Polymerketten. Hierzu wird die Probe für eine Stunde in MilliQ-Wasser gelegt.

Vergleicht man die Werte der Schichtdicke vor und nach der Extraktion in Wasser (Tabelle 4.2), stellt man eine Abnahme der Schichtdicke des Poly(NIPAAm)-Films fest. Diese Abnahme ist damit zu erklären, dass bei dem ersten Quellen der Schicht nicht vernetzte Polymerketten aus dem Film herausgelöst werden. Des Weiteren ist aus der Abbildung 4.1 ersichtlich, dass die trockene Poly(NIPAAm)-Schicht im Rahmen der Fehlertoleranzen keine optische Anisotropie zeigt.

Im nachfolgendem wurde diese Schicht im gequollenen und kollabierten Zu-

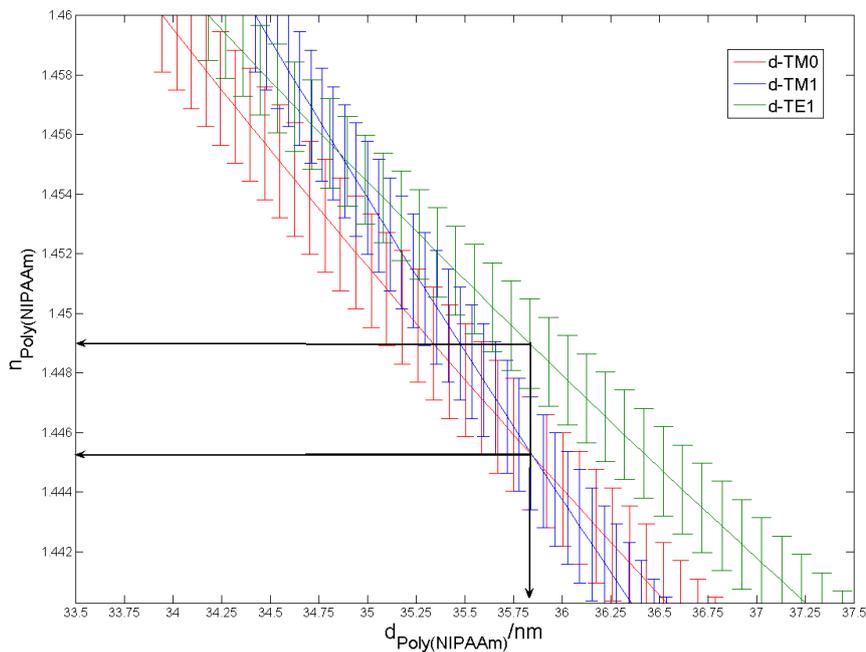


Abbildung 4.1: Graphische Lösung der Dispersionsrelation zur Bestimmung der Schichtdicke und des Brechungsindex eines Poly(NIPAAm)-Films mit einem Photovernetzeranteil von 5% vor der Extraktion in Wasser.

stand auf eine mögliche Anisotropie untersucht. Hierzu wird die Probe in eine Flüssigkeitszelle eingebaut und nach einer Wartezeit von 30min bei der jeweiligen Temperatur ein Modenspektrum aufgenommen. Wie aus der Tabelle 4.2

Tabelle 4.2: Vergleich der Brechungsindizes und der Schichtdicke eines Poly(NIPAAm)-Films mit einem Photovernetzeranteil von 5% gegen Luft vor und nach der Extraktion und gegen Wasser im gequollenen ($T=20^\circ\text{C}$) und kollabierten ($T=45^\circ\text{C}$) Zustand.

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Umgebung	Brechungsindex		Schichtdicke [nm]
		TE	TM	
20 vor Extraktion	Luft	$1,4488\pm 0,0013$	$1,4451\pm 0,0019$	$35,86\pm 0,15$
20 nach Extraktion	Luft	$1,4435\pm 0,0016$	$1,4432\pm 0,0022$	$30,49\pm 0,15$
20	Wasser	$1,3769\pm 0,0003$	$1,3777\pm 0,0007$	$139,46\pm 5,05$
45	Wasser	$1,4157\pm 0,0002$	$1,4160\pm 0,0005$	$103,00\pm 0,90$

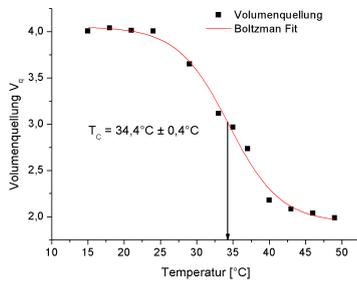
zu entnehmen ist, zeigen der kollabierte und gequollene Zustand kein anisotropes Verhalten. Aus der Abbildung 4.1 und der Tabelle 4.2 ist ersichtlich, dass dünne Poly(NIPAAm)-Filme keine optische Anisotropie zeigen. Aufgrund dieser Tatsache ist es möglich Ta_2O_5 -Wellenleitersensoren zu verwenden, die zwei Moden (TE_0 und TM_0) führen können, und diese mit dem sogenannten Box-Modell auszuwerten. Das Box-Modell setzt homogene, isotrope Schichten zur Auswertung voraus.

4.1.2 Quelleigenschaften dünner Poly(NIPAAm)-Schichten

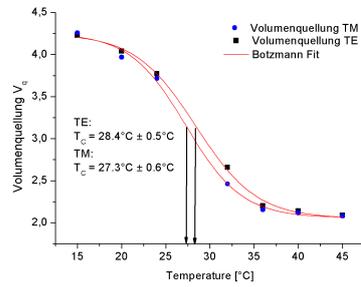
In diesem Abschnitt geht es um die Charakterisierung dünner Poly(NIPAAm)-Schichten, deren Trockenschichtdicke im Bereich von d_0 ca. 30nm liegen. Untersucht werden Systeme mit unterschiedlichen Konzentrationen des Photovernetzer DMIAAm (2,5%, 5% und 10%). Hierbei wird der Einfluss des Photovernetzers auf die Übergangstemperatur T_C sowie auf die Volumenquellung der Schichten untersucht. Zu diesen Systemen existieren bereits zahlreiche Messungen an dickeren Filmen ($d > 500\text{nm}$) [35, 30].

Des Weiteren wurde die Beeinflussung der Trockenschichtdicke auf die Übergangstemperatur T_C ermittelt. Hierzu wurde eine Probe mit einem Vernetzeranteil von 5% mit einer Trockenschichtdicke von $d_0=20\text{nm}$ hergestellt.

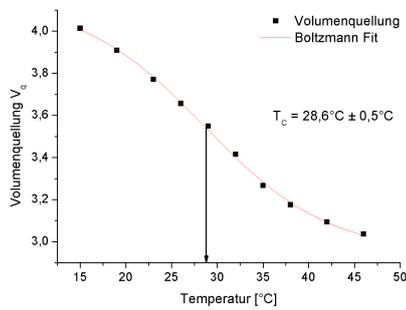
Für die Messungen werden die Filme wie in Kapitel 3.4.3 auf Ta_2O_5 -Wellenleitersensoren (System I Tab. 3.1) präpariert. Nach der Probenpräparation bestimmt man die Trockenschichtdicke d_0 und den Brechungsindex. Anschließend wird das Temperaturverhalten der Schichten in wässriger Umgebung ermittelt. Dazu werden die Proben in eine Flüssigkeitszelle eingebaut und bei den jeweiligen Temperaturen ein Modenspektrum (siehe Abschnitt 3.1.2)



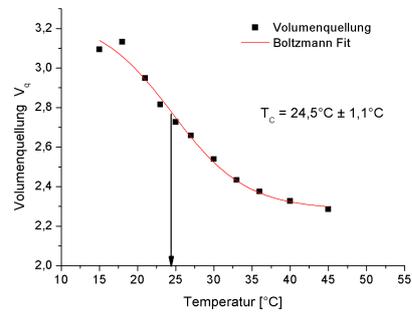
(a) 2,5% Vernetzeranteil



(b) 5% Vernetzeranteil



(c) 5% Vernetzeranteil



(d) 10% Vernetzeranteil

Abbildung 4.2: Dargestellt ist die Volumenquellung V_q von Poly(NIPAAm)-Filmen mit verschiedenen Vernetzeranteile von 2,5%, 5% und 10% in Abhängigkeit der Temperatur.

gemessen. Es ist darauf zu achten, dass bei den Messungen sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet. Um die ermittelten Messdaten besser mit vorangegangenen Messungen vergleichen zu können, wird eine Wartezeit von 25min, bei einer Temperaturerhöhung um 2°C , eingehalten [36].

Die Darstellung der Messdaten erfolgt über die temperaturabhängige Volumenquellung (vgl. 2.66). Die Darstellung wurde aufgrund der besseren Vergleichbarkeit mit schon vorhanden Daten gewählt [30, 35]. In Abbildung 4.2 ist das Temperaturverhalten der Polymersysteme mit verschiedenen Photovernetzerkonzentrationen aufgetragen. Der Temperaturverlauf in Abbildung 4.2 (b) ist mit dem Multimodewellenleiter aufgenommen. Deutlich zu erkennen ist das unterschiedliche Verhalten der TE- und TM-Polarisation im Bereich der Übergangstemperatur. Dieses Verhalten deutet auf ein inhomogenes Kollabieren bzw. Quellen der Schicht hin. Im vollständig gequollenen und kollabierten Zustand zeigt die Schicht jedoch ein homogenes Verhalten.

Der Einfluss der Trockenschichtdicke auf die Übergangstemperatur und die

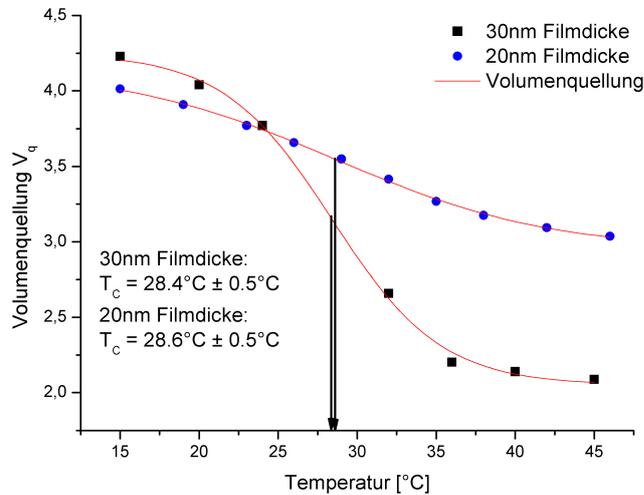


Abbildung 4.3: Dargestellt ist die Volumenquellung V_q von Poly(NIPAAm)-Filme mit einer Vernetzerkonzentration von 5% und einer Trockenschichtdicke von 20nm und 30nm in Abhängigkeit der Temperatur.

Volumenquellung ist in Abb. 4.3 dargestellt. Hierbei wurde ein Poly(NIPAAm)-Film mit einer Photovernetzerkonzentration von 5% ausgewählt und mit einer Trockenschichtdicken von $d_0=20\text{nm}$ und $d_0=30\text{nm}$ hergestellt. Wie man aus dem Diagramm entnehmen kann, unterscheidet sich die Übergangstemperatur der zwei Schichten nicht signifikant. Jedoch ist deutlich zu erkennen, dass die 20nm-Schicht eine geringere Volumenquellung zeigt. Auch ist der Wassergehalt im kollabierten Zustand dieses Films größer als bei der 30nm-Schicht. Daraus lässt sich schliessen, dass die Trockenschichtdicke, in dem hier untersuchten Schichtdickenbereich, keinen signifikanten Einfluss auf die Übergangstemperatur hat. Einen Einfluss auf die Volumenquellung ist jedoch feststellbar.

In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse der WaMS-Messungen an dünnen Poly(NIPAAm)-Schichten zusammengefasst. Deutlich ist der Einfluss der Photovernetzerkonzentration auf die Übergangstemperatur feststellbar. Bei steigendem Vernetzeranteil sinkt die Übergangstemperatur von $T_C=34,5^\circ\text{C}$ bei einem Anteil von 2,5% auf $T_C=24,5^\circ\text{C}$ bei einem Anteil von 10%. Dabei liegt die Übergangstemperatur bei allen Systemen um ca. 2°C höher als im Vergleich zu Untersuchungen mit der OWS/SPR-Methode an dickeren Filmen, im Schichtdickenbereich von $0,5\mu\text{m}$ bis $1,0\mu\text{m}$ [30, 35]. Die Verschiebung der Übergangstemperatur hin zu höheren Werten, ist auf die erhöhte Substrat-

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der ermittelten Übergangstemperaturen T_C und Volumenquellungen V_q von Poly(NIPAAm)-Filmen mit verschiedenen Vernetzeranteilen auf Ta_2O_5 -Wellenleitersensoren.

Vernetzeranteil [%]	Trockenschichtdicke [nm]	Übergangstemperatur T_C [°C]	Volumenquellung V_q
2,5%	36,2	$34,5 \pm 0,9$	4,40
5%	30,5	$28,4 \pm 0,5$	4,23
5%	30,5	$27,3 \pm 0,6$	4,26
5%	19,1	$28,6 \pm 0,5$	4,02
10%	30,2	$24,5 \pm 1,1$	3,13

Film-Wechselwirkung bei dünnen Filmen und auf die hohe Belegungsichte des Haftvermittlers direkt auf der Wellenleiteroberfläche, zurückzuführen. So spiegelt sich die höhere Belegungsichte des Haftvermittlers auch in der Volumenquellung der Filme wieder. Somit konnte bestätigt werden, dass dünne Filme eine Anomalie aufweisen, wobei sich diese Anomalie in einer Verschiebung der Übergangstemperatur und einer geringeren Volumenquellung ausdrückt.

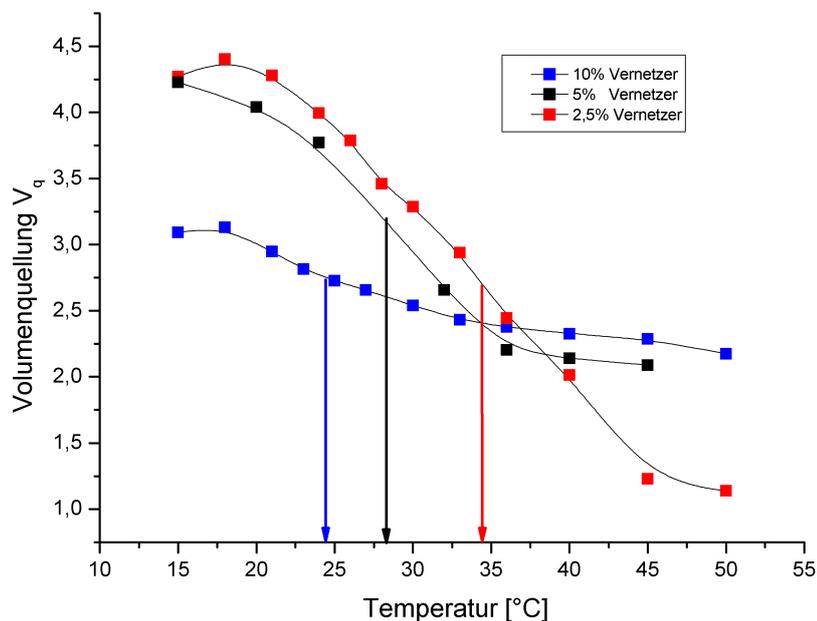


Abbildung 4.4: Vergleich der verschiedenen Vernetzeranteile von Poly(NIPAAm)-Filmen auf Ta_2O_5 -Wellenleitersensoren.

4.1.3 Diskussion der Messergebnisse zur Dünnschichtanomalie

Ziel dieses Abschnitts war die Charakterisierung dünner, im Schichtdickenbereich von $d_0 \approx 30\text{nm}$, Poly(NIPAAm)-Filme. Die dünnen Poly(NIPAAm)-Filme wurden auf ihre Quelleigenschaften und die Übergangstemperatur untersucht. Zunächst wurden die Filme auf eine optische Anisotropie hin untersucht. Dieses Experiment erfolgte mit einem Multimodewellenleiter. Dieser Wellenleiter hat die Eigenschaft mehrere Moden einer Polarisation gleichzeitig zu führen und somit eine anisotrope Auswertung zu ermöglichen. Die Untersuchung zeigte, dass dünne Poly(NIPAAm)-Filme keine optische Anisotropie zeigen und somit mit den Wellenleitersensoren, die zwei Moden führen, ausgewertet werden können. Im folgendem wurde der Einfluss der Photovernetzerkonzentration auf die Übergangstemperatur und das Quellverhalten dünner Poly(NIPAAm)-Filme überprüft. Die Trockenschichtdicken dieser Filme lagen im Bereich von $d_0=30\text{nm}$. Die Untersuchungen zeigten, dass die Übergangstemperatur bei steigender Photovernetzerkonzentration sinkt. Dies ist damit zu erklären, dass der Photovernetzer hydrophob ist und hydrophobe Komponenten zu einer Absenkung der Übergangstemperatur führen [37]. Es ergab sich eine Übergangstemperatur von $T_C=34,5^\circ\text{C}$ bei einer Konzentration von 2,5%. Bei einer Konzentration von 10% hatten die Poly(NIPAAm)-Schichten noch eine Übergangstemperatur von $24,5^\circ\text{C}$ (vgl. Tabelle 4.3).

Dabei liegt die Übergangstemperatur bei allen Systemen um ca. 2°C höher als im Vergleich zu Untersuchungen mit der OWS/SPR-Methode an dickeren Filmen, im Schichtdickenbereich von $0,5\mu\text{m}$ bis $1,0\mu\text{m}$ [30, 35]. Die Verschiebung der Übergangstemperatur hin zu höheren Werten, ist auf die erhöhte Substrat-Film-Wechselwirkung bei dünnen Filmen und auf die hohe Belegungsichte des Haftvermittlers direkt auf der Wellenleiteroberfläche, zurückzuführen. Die Relation zwischen der Trockenschichtdicke und der Übergangstemperatur wurde ebenfalls an einem System überprüft. Hierzu wurde eine Probe mit einer Trockenschichtdicke von $d_0=20\text{nm}$ und eine mit $d_0=30\text{nm}$ präpariert. Es zeigte sich, dass die Trockenschichtdicke, in dem hier untersuchten Bereich, keinen signifikanten Einfluss auf die Übergangstemperatur hat. Eine Änderung der Volumenquellung konnte jedoch festgestellt werden. So zeigte der 20nm-Film eine weniger starke Quellung und der Wassergehalt im kollabierten Zustand war bei dieser Probe höher als bei dem 30nm-Film (vgl. Abb. 4.3).

4.2 Evaneszente Fluoreszenz-Spektroskopie

In diesem Abschnitt werden die Fluoreszenzmessungen an Poly(NIPAAm)-Filmen, mit einer Vernetzerkonzentration von 5%, dargestellt. Diese Filme wurden schon bei der Synthese mit Farbstoffmolekülen² versehen. Die Messungen werden wie in Abschnitt 3.3 beschrieben durchgeführt. Bei diesen Experimenten geht es nicht um die nähere Charakterisierung der Quelleigenschaften von dicken Poly(NIPAAm)-Filmen, sondern um reine Fluoreszenzmessungen an diesen. Dabei fließen die gewonnenen Erkenntnisse der Versuche zur Dünnschichtanomalie (Kapt. 4.1) mit ein. So werden die Messungen nur im gequollenen und kollabierten Zustand durchgeführt und diese Fluoreszenzsignale miteinander verglichen. Abschließend wird das Modell der relativen Photonendichte [19] mit den gemessenen Fluoreszenzsignalen verglichen.

4.2.1 Fluoreszenzanregung durch Leckwellenleitermoden

Bestimmung der Chromophorendichte Das nachfolgende Experiment dient zur Überprüfung der Chromophorenverteilung (Chromophore: Alexa Fluor[®] 647 cadaverine) im Film. Da die Chromophore schon bei der Synthese dem Polymer zugefügt werden, kann man davon ausgehen, dass sich diese statistisch im Film verteilen.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurde das Fluoreszenzsignal während der Plasmonenanregung sowohl im gequollenen als auch im kollabierten Zustand gemessen. Die Anzahl der Chromophore die im Film enthalten sind, ist nicht vom Zustand (gequollen oder kollabiert) abhängig. Jedoch ändert sich die Chromophorendichte je nach Zustand des Films. Dies ist leicht verständlich, da sich die Chromophore im gequollenen Zustand auf einen viel dickeren Film verteilen müssen wie im kollabierten Zustand. In Tabelle 4.4 sind die Maximalwerte des Fluoreszenzsignals und die Filmdicken aufgeführt. Bei den Fluoreszenzsignalen wurde das Untergrundsignal subtrahiert.

Tabelle 4.4: Vergleich des Fluoreszenzsignal im gequollen und kollabierten Zustand, der Untergrund des Fluoreszenzsignals wurde subtrahiert.

Zustand	Fluoreszenzsignal [cps]	Filmdicke [nm]
gequollen	3222	4707
kollabiert	5973	2706

²Alexa Fluor[®] 647 cadaverine

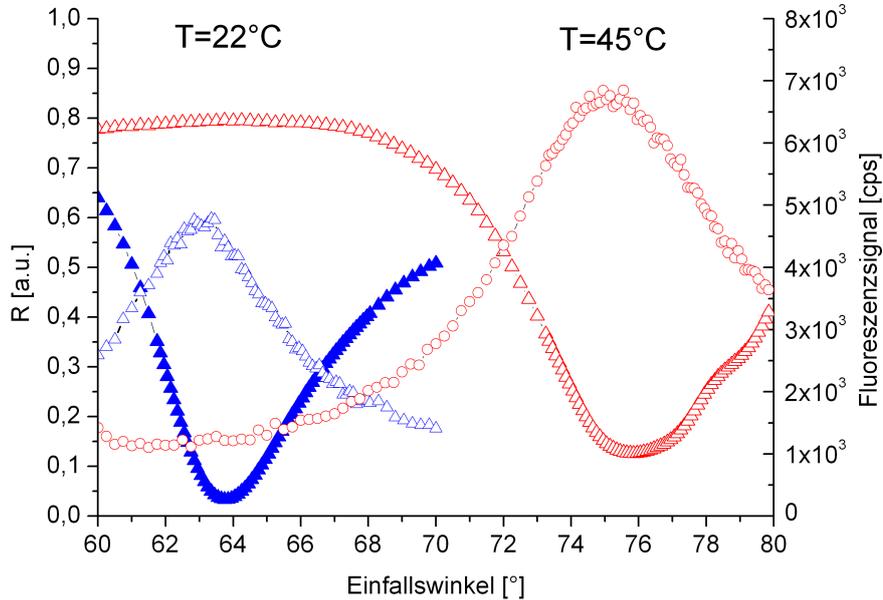


Abbildung 4.5: Vergleich des Fluoreszenzsignals des Plasmon im gequollenen und kollabierten Zustand.

Bildet man den Quotient aus Fluoreszenzsignal kollabiert und gequollen und den Quotient aus Filmdicke gequollen und kollabiert, sollten sich die Quotienten, bei einer homogenen Chromophorenverteilung, nicht unterscheiden.

$$Quotient_{Fluoreszenz} = \frac{kollabiert}{gequollen} = 1,85$$

$$Quotient_{Filmdicke} = \frac{gequollen}{kollabiert} = 1,74$$

Wie man erkennen kann stimmen die zwei Quotienten gut überein. Folglich kann man sagen, dass sich die Chromophore gleichmäßig im Film verteilt haben und nicht aufgrund irgendwelcher Mechanismen nur in bestimmten Bereichen des Films sind.

Luftmessungen Zunächst werden Fluoreszenzmessungen der Poly(NIPAAm)-Schichten gegen Luft durchgeführt. Die Schichten werden wie in Kapitel 3 beschriebenen auf den Goldsubstraten präpariert. Bei der Herstellung ist darauf zu achten, dass die Trockenschichtdicke im Bereich $1\mu m$ bis $2\mu m$ liegt, damit auch Leckwellenleitermoden im Film angeregt werden können.

In Abbildung 4.6 ist das Reflexionsspektrum einer trocknen Poly(NIPAAm)-

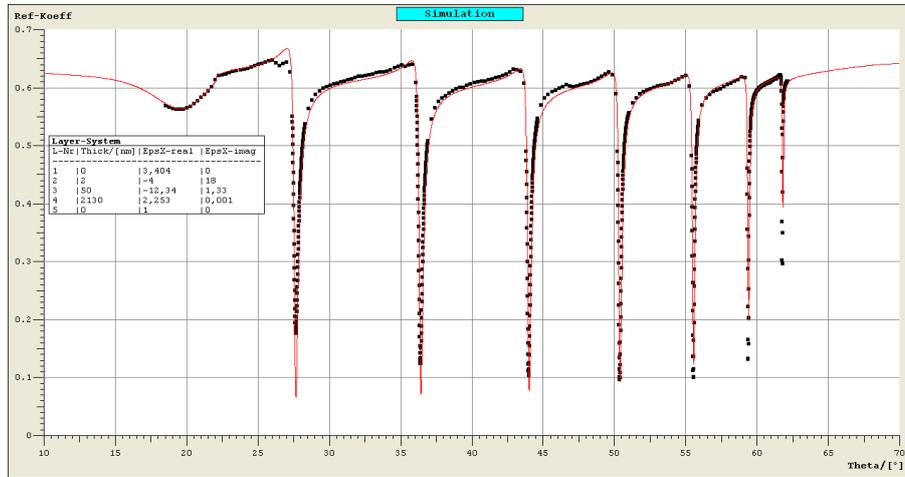


Abbildung 4.6: Messdaten und Simulation mit Winspall (vgl. Abschnitt 2.7) eines trocknen Poly(NIPAAm)-Films mit 5% Vernetzer.

Schicht dargestellt. Zur Auswertung der Filme kann man sich folgende Eigenschaften der Leckwellenleitermode zu nutzen machen. Die Leckwellenleitermode der niedrigsten Modennummer, die TM_1 -Mode, mit dem größten Einfallswinkel, ist am empfindlichsten auf Veränderungen des Brechungsindex im Film, wohingegen die Mode mit der höchsten Modennummer, mit dem Reflexionsminima beim niedrigsten Einfallswinkel, am sensitivsten auf Änderungen der Schichtdicke des Films reagiert. Dieser Sensitivitätsunterschied liegt in der Feldverteilung der Moden im Film begründet. Welcher am höchsten in der Mitte der Schicht bei der TM_1 -Mode ist, wohingegen die höheren Moden zunehmend höhere Feldintensitäten an beiden Grenzflächen des Hydrogelfilms mit dem Substrat bzw. der Umgebung (Luft oder Wasserphase) aufweisen. Für ein besseres Verständnis dieses Phänomens ist in Abbildung 4.7 eine Simulation (ATSOS) der Feldverteilung in diesem Film dargestellt. Für die Simulation wurden die ermittelnden Parameter aus dem Winspall-Fit (Abb. 4.6) übernommen. Die ausgeprägten Reflexionsminima und die gute Übereinstimmung mit dem Winspall-Fit, lassen auf eine sehr homogene Schicht schließen. In Abbildung 4.8 ist das Fluoreszenzsignal und die zugehörigen Koppelwinkeln aufgetragen. Eine Abnahme des Fluoreszenzsignal bei steigender Modennummer ist eindeutig zu erkennen. Dieses Verhalten ist leicht verständlich, da bei steigender Modennummer die geführte Energie im Film immer geringer wird. Mit dieser Messung sollte der Einfluss der Polarisation auf das Fluoreszenzsignal untersucht werden. Wie man aus den Abbildungen 4.8 und 4.9 erkennen kann, liegen die Signale bei beiden Polari-

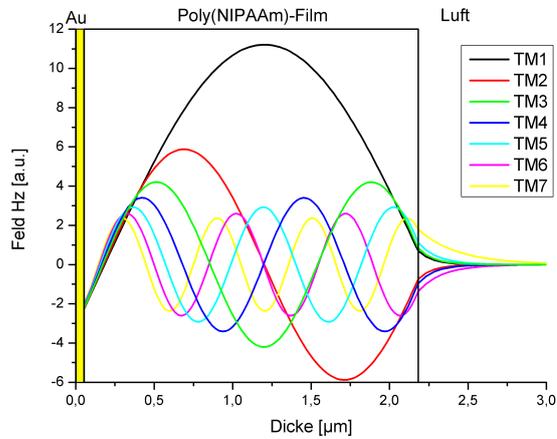


Abbildung 4.7: Dargestellt ist die Feldverteilung der einzelnen TM-Moden im Poly(NIPAAm)-Film. Die Parameter der Simulation sind der Abb. 4.6 zu entnehmen. Die Simulation wurde in ATSSOS mit einer Wellenlänge von $\lambda=632,8\text{nm}$ durchgeführt.

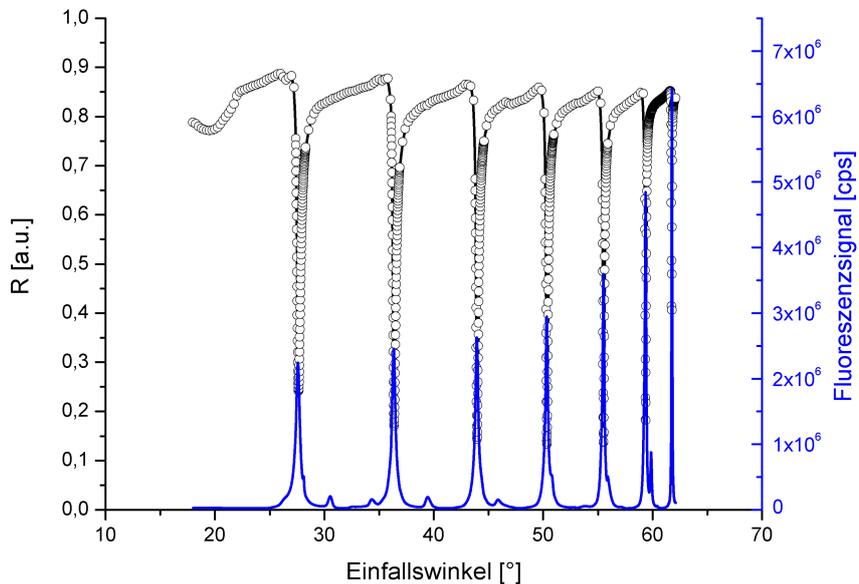


Abbildung 4.8: Vergleich der Reflektivität mit dem Fluoreszenzsignal der TM-Polarisation eines Poly(NIPAAm)-Films mit einer Schichtdicke von $2,13\mu\text{m}$ in Kretschmann-Konfiguration. Für die Detektion des Fluoreszenzsignal wurde ein Bandpassfilter ($\lambda = 670\text{nm}$, $\Delta\lambda = 10\text{nm}$) und ein Notchfilter ($\lambda = 632,8\text{nm}$, $\text{OD}6$) verwendet.

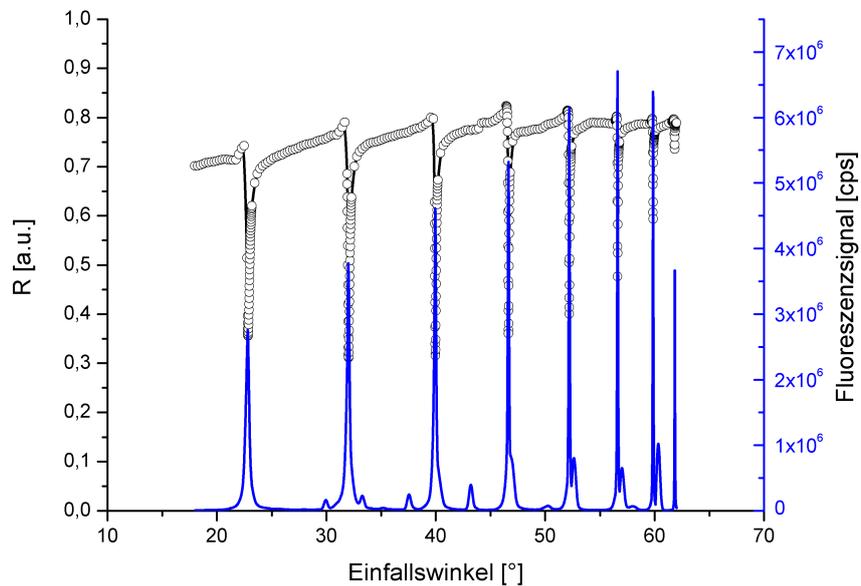


Abbildung 4.9: Vergleich der Reflektivität mit dem Fluoreszenzsignal der TE-Polarisation eines Poly(NIPAAm)-Films mit einer Schichtdicke von $2,13\mu\text{m}$ in Kretschmann-Konfiguration. Für die Detektion des Fluoreszenzsignal wurde ein Bandpassfilter ($\lambda = 670\text{nm}$, $\Delta\lambda = 10\text{nm}$) und ein Notchfilter ($\lambda = 632,8\text{nm}$, $\text{OD}6$) verwendet.

Tabelle 4.5: Vergleich der Fluoreszenzsignale in TE- und TM-Polarisation mit der Berücksichtigung der Koppeleffizienzen der einzelnen Moden. Werte aus den Fluoreszenzspektren Abb. 4.8 und 4.9 entnommen.

Mode	Fluoreszenzmesswerte		Normierte Werte	
	TE	TM	TE	TM
1	$3,7 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^6$
2	$6,5 \cdot 10^6$	$4,9 \cdot 10^6$	$3,9 \cdot 10^6$	$8,8 \cdot 10^5$
3	$6,8 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^6$	$4,9 \cdot 10^5$
4	$6,2 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^6$	$3,9 \cdot 10^5$
5	$5,3 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^5$
6	$4,6 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$	$4,2 \cdot 10^5$
7	$3,8 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$	$5,5 \cdot 10^5$

sationsrichtungen in der gleichen Größenordnung. Jedoch ist die Kopplung der TE-Moden weniger stark ausgeprägt. Bei Berücksichtigung der Koppeleffizienz (vgl. Tabelle 4.5), weisen die TE-Moden ein stärkeres Fluoreszenzsignal auf. Dies liegt in der geringeren Wechselwirkung der TE-Polarisation mit der Goldoberfläche begründet. Durch die geringere Wechselwirkung wird eine höhere Feldverstärkung bei dieser Polarisation erreicht, da diese nicht an die plasmonischen Oberflächenschwingungen koppeln kann.

Bei näherer Betrachtung des Fluoreszenzsignals stellt man fest, dass das Maximum des Fluoreszenzsignals nicht mit dem Reflexionsminima identisch ist (siehe Abb. 4.10). Es findet eine Verschiebung hin zu kleineren Winkeln statt. Dies ist damit zu erklären, dass die Reflektivitätskurve in der Kretschmann-Konfiguration als eine kohärente Überlagerung des direkt reflektierten Laserlichts und der Abstrahlung der Moden zu verstehen ist. Das Reflexionsminimum entsteht jedoch wenn die zwei Strahlungen genau eine Phasenverschiebung von 180° aufweisen [16].

Auf weitere Auswertungen der Messdaten (Abb. 4.8 und 4.9) wird an dieser Stelle verzichtet, da der Photomultiplier nicht mehr im linearen Bereich betrieben wurde (vgl. Datenblatt Photomultiplier S. 63).

Messungen im gequollenen und kollabierten Zustand Nachfolgend werden Fluoreszenzmessungen im gequollenen und kollabierten Zustand der Poly(NIPAAm)-Filme vorgestellt. Hierfür wird die Probe in eine Flüssigkeitszelle eingebaut. Die Probe wird nun auf eine Temperatur von 22°C erwärmt und nach einer Wartezeit von 30min eine Scanmessung durchgeführt. Anschließend wiederholt man die Prozedur bei 45°C .

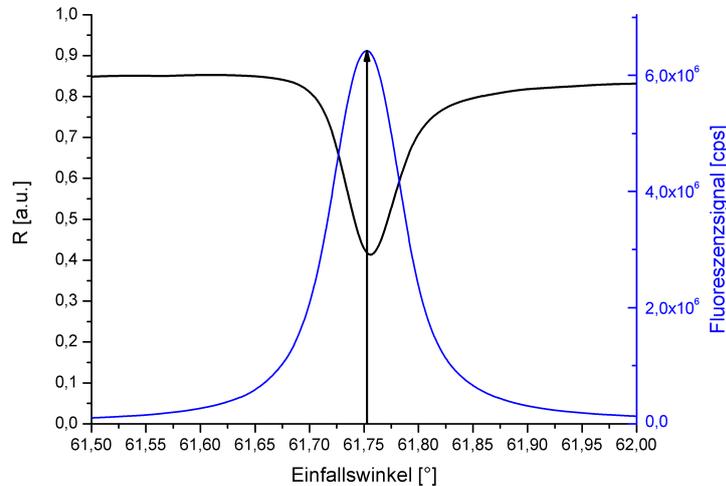


Abbildung 4.10: Verschiebung des Fluoreszenzmaxima gegenüber dem Reflexionsminima der TM_1 -Mode eines Poly(NIPAAm)-Films mit einer Schichtdicke von $2,13\mu\text{m}$ in Kretschmann-Konfiguration. Für die Detektion des Fluoreszenzsignal wurde ein Bandpassfilter ($\lambda = 670\text{nm}$, $\Delta\lambda = 10\text{nm}$) und ein Notchfilter ($\lambda = 632,8\text{nm} > \text{OD}6$) verwendet.

In Abbildung 4.11 ist das Fluoreszenzspektrum im kollabierten Zustand dargestellt. Man kann erkennen, dass die Fluoreszenzverstärkung bei der TM_1 -Mode am größten ist und mit zunehmender Modennummer abnimmt. Das Fluoreszenzsignal des Oberflächenplasmons ist im Vergleich zu den Leckwellenleitermoden nicht sehr ausgeprägt. Dies liegt darin begründet, dass das elektrische Feld des Oberflächenplasmons nur einige 100nm in den Film hineinreicht und nur dort Chromophore anregen kann. Das elektrische Feld der Leckwellenleitermoden verteilt sich hingegen über den kompletten Film und somit können wesentlich mehr Chromophore angeregt werden.

In Abbildung 4.12 ist der Vergleich eines Wigners-Fits mit den zugehörigen Messdaten eines Poly(NIPAAm)-Films im gequollenen Zustand dargestellt. Gut zu erkennen, ist eine Abweichung des Fits von den Messdaten. Diese Abweichung lässt auf eine inhomogene Schicht, mit einem Gradientenbrechungsindex schließen [38]. Mit Hilfe der sogenannten WKB-Methode [38, 39] ist es möglich den Brechungsindexverlauf einer Gradientenschicht zu bestimmen.

In Abbildung 4.12 (b) ist der Gradientenindexverlauf der gequollenen Poly(NIPAAm)-Schicht dargestellt. Die roten Punkte in der Abbildung verdeutlichen die effektiven Schichtdicken, die die einzelnen Moden verspüren. In Abbildung 4.13 ist das Fluoreszenzspektrum einer gequollenen Poly(NIPAAm)-

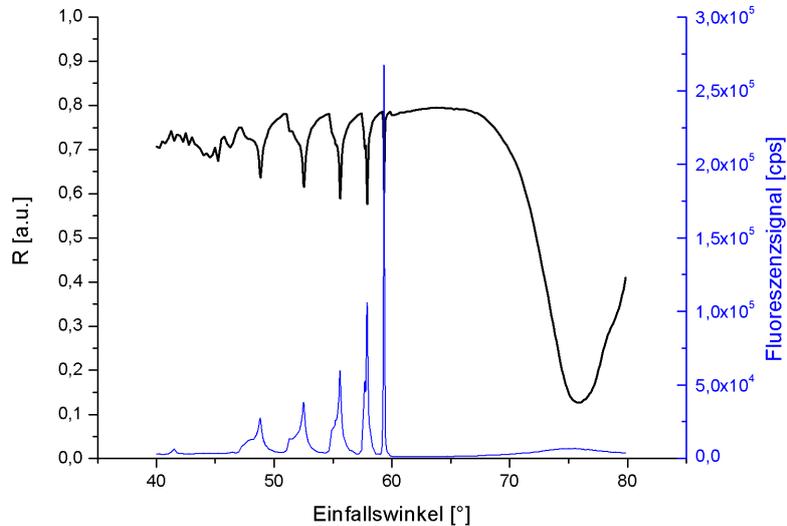
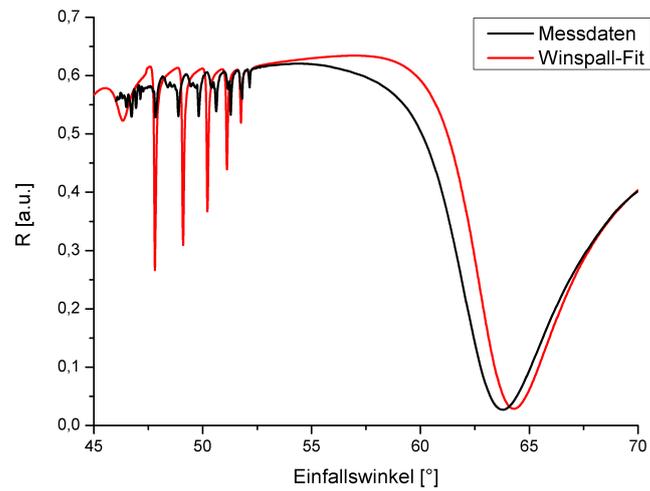


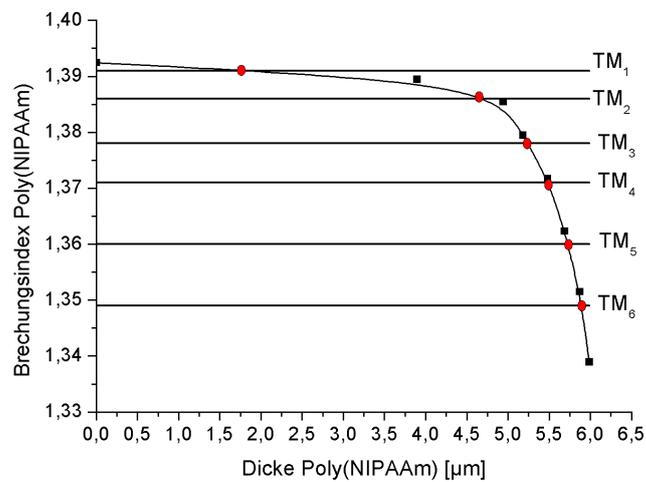
Abbildung 4.11: Fluoreszenzspektrum eines Poly(NIPAAm)-Films mit 5% Photovernetzerkonzentration bei $T=45^{\circ}\text{C}$ im kollabierten Zustand für TM-polarisiertes Licht.

Schicht dargestellt. Sehr gut kann man die viel höheren Fluoreszenzsignale der Leckwellenleitermoden gegenüber dem Oberflächenplasmon erkennen. Dies liegt darin begründet, dass das Feld des Oberflächenplasmons nur einige 100nm in den Film hineinreicht und nur dort Chromophore anregen kann. Das Feld der Leckwellenleitermoden verteilt sich hingegen über den kompletten Film und somit können wesentlich mehr Chromophore angeregt werden.

Aus den Fluoreszenzspektrum (Abb. 4.13) ist ersichtlich, dass nicht die TM_1 -Mode sondern die TM_3 -Mode das höchste Fluoreszenzsignal liefert. Dies liegt darin begründet, dass der Poly(NIPAAm)-Film keinen homogenen Brechungsindex über die gesamte Schichtdicke aufweist, sondern einen Gradientenindex hat (vgl. Abb. 4.12 (b)). Aufgrund des Gradienten den dieser Film hat, verspüren alle Moden eine andere effektive Schichtdicke. Dabei hat die TM_3 -Mode die größte Feldverstärkung und liefert somit das größte Fluoreszenzsignal.



(a)



(b)

Abbildung 4.12: (a) Vergleich der Messdaten eines gequollenen Poly(NIPAAm)-Films mit dem Winspall-Fit. (b) Gradientenindexverlauf eines gequollenen Poly(NIPAAm)-Films. Die Berechnung des Gradienten erfolgte mit Hilfe der WKB-Methode. Die roten Punkte deuten die effektiven Schichtdicken an, die die einzelnen Moden verspüren.

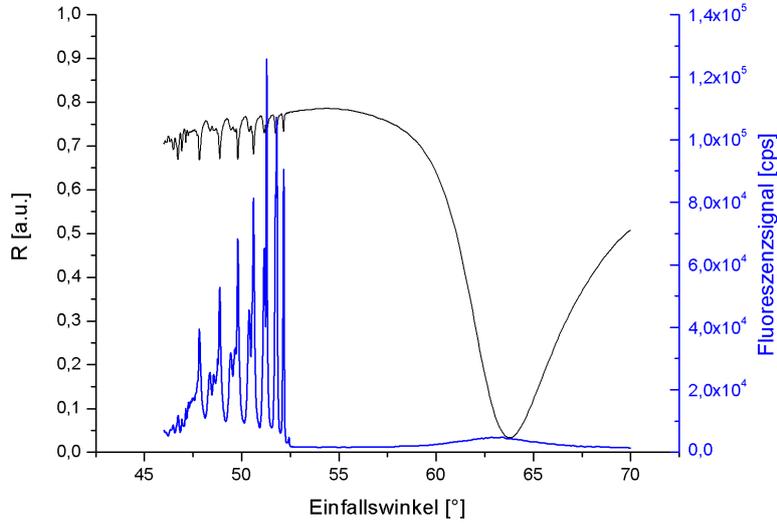


Abbildung 4.13: Fluoreszenzspektrum eines Poly(NIPAAm)-Films mit 5% Photovernetzerkonzentration bei $T=22^\circ\text{C}$ im gequollenen Zustand für TM-polarisiertes Licht.

4.2.2 Auswertung der Fluoreszenzsignale mit dem Modell der relativen Photonendichte

In diesem Abschnitt geht es um den Vergleich der in Kapitel 4.2.1 dargestellten Fluoreszenzsignalen mit dem Modell der relativen Photonendichte. Dieses Modell wurde von Zong et al. [19] eingeführt und in [17, 40] erfolgreich angewendet.

$$\rho \propto \alpha \Re\{N_{eff}\} \frac{1}{\Im\{N_{eff}\}} \kappa \quad (4.1)$$

α entspricht dem Anteil des optischen Feldes der zur Fluoreszenzanregung genutzt wird, also ohne die evaneszenten Anteile des Feldes und repräsentiert somit den Bereich in dem die Chromophore angeregt werden können. Unter $\Re\{N_{eff}\}$ und $\Im\{N_{eff}\}$ versteht man die Real- und Imaginärteile des effektiven Brechungsindex. Diese spiegeln somit die Phasengeschwindigkeit beziehungsweise die Dämpfung der jeweiligen Moden wieder. Anhand der Größe des Imaginärteils lassen sich quantitative Aussagen über die Dissipation angeregter Moden machen. Über den Parameter „Kopplungseffizienz“ $\kappa = (1 - R_{min})$ wird das Modell den experimentellen Bedingungen angepasst. So führen Rauigkeiten des Films, Dicken- und Brechungsindexfluktuationen zu verminderter Kopplungseffizienz. Die Berechnung der Real- bzw. Imaginärteilen des effektiven Brechungsindex und die Simulation der Feldverteilungen im Film wurden mit der kommerziell erhältlichen Software „ATSOS“ durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.7) [26].

In der Tabelle 4.6 ist die Berechnung der relativen Photonendichte für einen

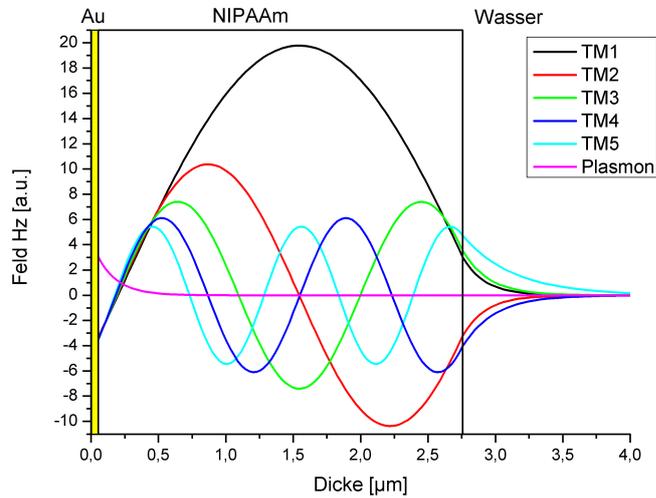


Abbildung 4.14: Dargestellt ist die Feldverteilung der einzelnen TM-Moden im Poly(NIPAAm)-Film. Die Simulation wurde in ATSOS mit einer Wellenlänge von $\lambda=632,8\text{nm}$ durchgeführt.

kollabierten Poly(NIPAAm)-Film mit einer Vernetzerkonzentration von 5% dargestellt. Eine gute Übereinstimmung der errechneten und gemessenen Werte ist zu erkennen.

In den nachfolgenden Tabelle (Tab. 4.7) ist die Berechnung der relativen Photonendichte für einen gequollenen Poly(NIPAAm)-Film mit einer Vernetzerkonzentration von 5% dargestellt. Die effektiven Brechungsindizes und die Feldverteilungen der Leckwellenleitermoden wurden mit der Simulationssoftware ATSOS ermittelt. Eine gute Übereinstimmung der errechneten und gemessenen Werte ist zu erkennen.

Tabelle 4.6: Anwendung des Modells der relativen Photonendichte auf die Fluoreszenzsignale eines Poly(NIPAAm)-Films mit einer Schichtdicke von $2,7\mu\text{m}$ im kollabierten Zustand.

Mode	$\text{Re}\{N_{eff}\}$	$\text{Im}\{N_{eff}\}$	α [%]	κ	ρ (PD) normiert	Fluoreszenz [cps] normiert
TM ₁	1,467	$2,5 \cdot 10^{-4}$	68	0,40	2590 1	$2,5 \cdot 10^{+5}$ 1
TM ₂	1,453	$3,0 \cdot 10^{-4}$	66	0,42	1341 0,52	$1,1 \cdot 10^{+5}$ 0,41
TM ₃	1,429	$5,0 \cdot 10^{-4}$	64	0,41	750 0,29	$0,6 \cdot 10^{+5}$ 0,22
TM ₄	1,397	$7,1 \cdot 10^{-4}$	59	0,38	440 0,17	$0,4 \cdot 10^{+5}$ 0,15
TM ₅	1,356	$8,8 \cdot 10^{-4}$	48	0,36	268 0,10	$0,3 \cdot 10^{+5}$ 0,11

Tabelle 4.7: Anwendung des Modells der relativen Photonendichte auf die Fluoreszenzsignale eines Poly(NIPAAm)-Films mit einer Schichtdicke von $6,0\mu\text{m}$ im gequollenen Zustand. Die Schichtdicke wurde über die WKB-Methode bestimmt. Der Gradientenindexverlauf wurde ebenfalls in der ATSS-Modellierung berücksichtigt.

Mode	$\text{Re}\{N_{eff}\}$	$\text{Im}\{N_{eff}\}$	α [%]	κ	ρ (PD) normiert	Fluoreszenz [cps] normiert
TM ₁	1,391	$3,0 \cdot 10^{-4}$	81	0,27	1225 0,73	$0,9 \cdot 10^{+5}$ 0,72
TM ₂	1,386	$2,9 \cdot 10^{-4}$	79	0,29	1323 0,79	$1,1 \cdot 10^{+5}$ 0,85
TM ₃	1,378	$2,5 \cdot 10^{-4}$	75	0,33	1673 1	$1,3 \cdot 10^{+5}$ 1
TM ₄	1,371	$3,5 \cdot 10^{-4}$	72	0,32	1306 0,78	$0,8 \cdot 10^{+5}$ 0,64
TM ₅	1,360	$3,5 \cdot 10^{-4}$	66	0,33	1035 0,62	$0,7 \cdot 10^{+5}$ 0,54
TM ₆	1,349	$3,4 \cdot 10^{-4}$	58	0,33	939 0,56	$0,5 \cdot 10^{+5}$ 0,42

4.2.3 Diskussion der Messergebnisse zur evaneszenten Fluoreszenz-Spektroskopie

In diesem Abschnitt wurden Fluoreszenzmessungen an Poly(NIPAAm)-Schichten, mit einer Trockenschichtdicke von $d \approx 2 \mu\text{m}$, durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss der Feldverstärkung der angeregten Leckwellenleitermoden auf das Fluoreszenzsignal untersucht. Auf eine ausführliche Untersuchung der Temperaturabhängigkeit und der Volumenquellung wurde verzichtet. Anhand der bereits ermittelten Übergangstemperaturen, wurden Fluoreszenzmessungen nur noch im gequollenen und kollabierten Zustand durchgeführt.

Mit Hilfe der Plasmonenanregung im gequollenen und kollabierten Zustand wurde die Chromophorenverteilung im Film überprüft. Dabei zeigte es sich, dass diese gleichmässig im Film verteilt sind.

Die Fluoreszenzanregungen der Leckwellenleitermoden liefern vielfach höhere Signale als das Oberflächenplasmon. Das erhöhte Signal der Leckwellenleitermoden ist darauf zurückzuführen, dass das Feld der Moden sich über den ganzen Film erstreckt, während das Feld des Oberflächenplasmons nur im Bereich einiger 100nm Chromophore anregen kann (siehe auch Abb. 4.14).

Bei polarisationsabhängigen Fluoreszenzmessungen wurde ein höheres Signal mit der TE-Polarisation erzielt. Dies liegt in der geringeren Wechselwirkung dieser Polarisation mit der Goldoberfläche begründet. Durch die geringere Wechselwirkung wird eine höhere Feldverstärkung bei dieser Polarisation erreicht, da diese nicht an die plasmonischen Oberflächenschwingungen koppeln kann.

Fluoreszenzmessungen wurden sowohl im kollabierten wie auch im gequollenen Zustand durchgeführt.

Abschließend wurde eine Überprüfung der Korrelation zwischen den gemessenen Fluoreszenzsignalen und den berechneten Feldverstärkungen der Leckwellenleitermoden durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Berechnungen mit Hilfe des Modells der relativen Photonendichte gute Übereinstimmungen mit den Messergebnissen liefern.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden temperatursensitive Poly(NIPAAm)-Filme mit den optischen Verfahren der Wellenleitermoden- (WaMS) und der Optischen Wellenleiter Fluoreszenz Spektroskopie (OWFS) untersucht.

Mit der WaMS-Methode wurden dünne Poly(NIPAAm)-Filme, im Trockenschichtdickenbereich von $d_0=30\text{nm}$, untersucht. Diese wurden zunächst mit einem Multimodewellenleiter auf eine optische Anisotropie hin untersucht. Dabei zeigte sich, dass keine signifikante Anisotropie der Filme feststellbar ist und somit die Experimente mit dem Box-Modell ausgewertet werden können.

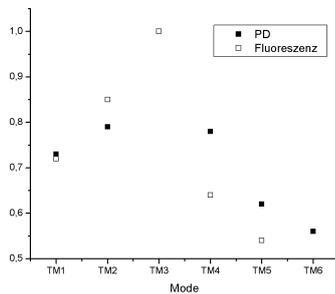
Im Anschluss erfolgte die Charakterisierung der Übergangstemperatur und der Volumenquellung der Poly(NIPAAm)-Filme. Eine Relation zwischen der Photovernetzerkonzentration und der Übergangstemperatur konnte bestätigt werden. Eine steigende Photovernetzerkonzentration führt zu einer Abnahme der Übergangstemperatur. Im allgemeinen lagen die Übergangstemperaturen jedoch um ca. 2°C höher als im Vergleich zu SPR/OWS-Messungen an dickeren Filmen. Dieses Phänomen lässt sich auf die erhöhte Substrat-Film-Wechselwirkung und auf die hohe Belegungsdichte des Haftvermittlers direkt auf der Wellenleiteroberfläche, bei dünnen Filmen zurückführen. Die Beziehung zwischen der Trockenschichtdicke und der Übergangstemperatur wurde ebenfalls an einem System überprüft. Hier wurde eine Probe präpariert, die eine Trockenschichtdicke von $d_0=20\text{nm}$ aufweist, es konnte jedoch keine Relation zwischen Trockenschichtdicke und der Übergangstemperatur in diesem Schichtdickenbereich bestimmt werden.

Fluoreszenzuntersuchungen an Poly(NIPAAm)-Filme, im Trockenschichtdickenbereich von $d_0 \approx 2\mu\text{m}$, wurden mit der OWFS-Methode durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss der Feldverstärkung der angeregten Leckwellenleitermoden auf das Fluoreszenzsignal untersucht.

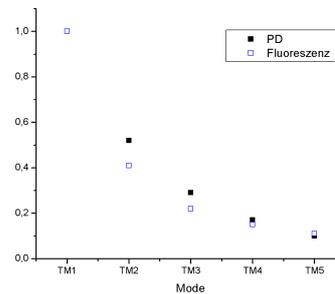
Durch das Auswerten der SPR-Messungen konnte eine gleichmässige Verteilung der Chromophore festgestellt werden.

Im Anschluss wurden Fluoreszenzmessungen gegen Luft und Wasser durchgeführt. Die Messungen gegen Luft dienten der Bestimmung der polarisationsabhängigen Fluoreszenzanregung. Hierbei wurde ein höheres Signal mit der TE-Polarisation erzielt. Dies liegt in der geringeren Wechselwirkung dieser Polarisation mit der Goldoberfläche begründet. Durch die geringere Wechselwirkung wird eine höhere Feldverstärkung bei dieser Polarisation erreicht, da diese Polarisation nicht an die plasmonischen Oberflächenschwingungen koppeln kann. Nachfolgend wurden das Fluoreszenzverhalten im kollabierten und

gequollenen Zustand überprüft. Abschließend wurde eine Korrelation zwischen dem gemessenen Fluoreszenzsignal und der relativen Photonendichte der Leckwellenleitermoden überprüft. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich die Berechnungen für den kollabierten und gequollenen Zustand sehr gut mit den zugehörigen Fluoreszenzmessungen decken. Mit der Berücksichtigung eines Gradienten im gequollenen Zustand wurde eindeutig bessere Übereinstimmungen erzielt.



(a) Gequollen $T=22^{\circ}\text{C}$



(b) Kollabiert $T=45^{\circ}\text{C}$

Abbildung 5.1: Dargestellt ist der Vergleich der normierten Werte der Fluoreszenzmessungen und der Berechnungen mit dem Modell der relativen Photonendichte.

Ausblick

Im Laufe dieser Masterthesis ergaben sich noch eine Reihe weiterer Fragenstellungen zu diesem Themengebiet. Leider war es mir nicht möglich diese neue Aspekte noch in die Thesis mit aufzunehmen. Aus meiner Sicht ergeben sich noch folgende Punkte:

- Eine systematische Untersuchung der Dünnschichtanomalie, zur Bestimmung der kritischen Schichtdicke die keinen Einfluss mehr auf die Übergangstemperatur hat.
- Überprüfung des Polarisationsinflusses auf die Fluoreszenzsignale.
- Fluoreszenzexperimente in dünnen Filmen mit der WaMS-Methode.

Literatur

- [1] N. Nath and A. Chilkoti. Creating „smart“ surfaces using stimuli responsive polymers. *Advanced Materials*, 14(17):1243–1247, 2002.
- [2] Liang-Chang Dong and Allan S. Hoffman. Synthesis and application of thermally reversible heterogels for drug delivery. *Journal of Controlled Release*, 13(1):21–31, July 1990.
- [3] Dietrich Saatweber and Bettina Vogt-Birnbrich. Microgels in organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 28(1):33–41, May 1996.
- [4] A Kuentz, HG Riess, and A Meybeck. Stable microdispersions and microgels based on acrylic polymers, method for obtaining them and compositions, particularly cosmetic compositions, containing them, January 1998.
- [5] H. G. Schild. Poly(n-isopropylacrylamide): experiment, theory and application. *Progress in Polymer Science*, 17(2):163–249, 1992.
- [6] Marianne E. Harmon, Mary Tang, and Curtis W. Frank. A microfluidic actuator based on thermoresponsive hydrogels. *Polymer*, 44(16):4547–4556, July 2003.
- [7] J. Zachary Hilt, Amit K. Gupta, Rashid Bashir, and Nicholas A. Peppas. Ultrasensitive biomems sensors based on microcantilevers patterned with environmentally responsive hydrogels. *Biomedical Microdevices*, 5(3):177–184, September 2003.
- [8] HJ Linden, S Herber, W Olthuis, and P Bergveld. Stimulus-sensitive hydrogels and their applications in chemical (micro) analysis. *The Analyst*, 128(4):325–331, 2003.
- [9] M.E. Harmon, D. Kuckling, P. Pareek, and C.W. Frank. Photo-cross-linkable pnipaam copolymers. 4. effects of copolymerization and cross-linking on the volume-phase transition in constrained hydrogel layers. *Langmuir*, 19(26):10947–10956, 2003.
- [10] ME Harmon, D Kuckling, and CW Frank. Photo-cross-linkable pnipaam copolymers. 2. effects of constraint on temperature and ph-responsive hydrogel layers. *Macromolecules*, 36(1):162–172, 2003.
- [11] JA Forrest, K Dalnoki-Veress, JR Stevens, and JR Dutcher. Effect of free surfaces on the glass transition temperature of thin polymer films. *Physical Review Letters*, 77(10):2002–2005, 1996.

- [12] K Dalnoki-Veress, JA Forrest, PG de Gennes, and JR Dutcher. Glass transition reductions in thin freely-standing polymer films: A scaling analysis of chain confinement effects. *J. Phys. IV*, 10:221–226, 2000.
- [13] JA Forrest, K Dalnoki-Veress, and JR Dutcher. Interface and chain confinement effects on the glass transition temperature of thin polymer films. *Physical Review E*, 56(5):5705–5716, 1997.
- [14] Silvia Mittler and Bernhard Menges. *Evanescent Waves as Nanoprobes for Surfaces and Interfaces: From Waveguide Technology to Sensor Application*. Springer Series in Optical Sciences, 2007.
- [15] M.T. van Os, B. Menges, R. Foerch, G.J. Vancso, and W. Knoll. Characterization of plasma-polymerized allylamine using waveguide mode spectroscopy. *Chem. Mater.*, 11(11):3252–3257, 1999.
- [16] Thorsten Liebermann and Wolfgang Knoll. Surface-plasmon field-enhanced fluorescence spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 171(1-3):115–130, October 2000.
- [17] Bernhard Menges, Akihiro Sato, and Wolfgang Knoll. Evanescent optical fluorescence excitation: the role of photonic mode density. volume 6556, page 65560G. SPIE, 2007.
- [18] E Kretschmann and H. Raether. Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light (surface plasma waves excitation by light and decay into photons applied to nonradiative modes). *Zeitschrift für Naturforschung*, 23A:2135, 2136, 1968.
- [19] Yun Zong, Bernhard Menges, and Wolfgang Knoll. Azobenzene-containing polyamic acid with excellent langmuir - blodgett - kuhn film formation behavior suitable for all-optical switching. *Langmuir*, 21:7036–7043, 2005.
- [20] W. Karthe and R.Müller. *Integrierte Optik*. Akademischer Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., 1991.
- [21] Pochi Yeh. *Optical Waves in Layered Media*. John Wiley & Sons, Inc., 1988.
- [22] Wolfgang Knoll. Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves. *Annual Review of Physical Chemistry*, 49(1):569–638, 1998.

- [23] H.Schmidt, W.Bausch, F.Pedrotti, and L.Pedrotti. *Optik für Ingenieure*. Springer Verlag Berlin, 2002.
- [24] William L. Barnes, Alain Dereux, and Thomas W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424(6950):824–830, August 2003.
- [25] Heinz Raether. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer Verlag, 1986.
- [26] U. Langbein, U. Trutschel, and A. Unger. Design & optimization of optical systems, 2007. Tabarz, Germany.
- [27] J.R. Lakowicz. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- [28] WL Barnes. Fluorescence near interfaces: The role of photonic mode density. *Journal of Modern Optics*, 45(4):661–699, 1998.
- [29] V Stoy, O Wichterle, and A Stoy. Soft contact lens from a macromolecular block copolymer, June 1978.
- [30] Cathrin Corten. Synthese und charakterisierung von sensitiven hydrogelen mit zylinder-morphologie, 2005.
- [31] S. Hirotsu, I. Yamamoto, A. Matsuo, T. Yamamoto, T. Okajama, and H. Furukawa. Brillouin scattering study of the volume phase transition in poly-n-isopropylacrylamide gels. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 64:2898, 1995.
- [32] Katja Kretschmer. *Dünne, Multi-Sensitive Hydrogelschichten aus photovernetzbaeren Blockcopolymeren*. PhD thesis, TU Dresden, 2005.
- [33] Wolfgang Knoll. <http://www.mpip-mainz.mpg.de/knoll/soft/index.html>.
- [34] Dirk Kuckling, Jan Hoffmann, Matthias Plotner, Dirk Ferse, Katja Kretschmer, Hans-Jurgen P. Adler, Karl-Friedrich Arndt, and Rudolf Reichelt. Photo cross-linkable poly(n-isopropylacrylamide) copolymers iii: micro-fabricated temperature responsive hydrogels. *Polymer*, 44(16):4455–4462, July 2003.
- [35] Andreas Unger. Charakterisierung dünner hydrogelschichten unter verwendung neuronaler netz-algorithmen, 2007.
- [36] Cathrin Corten, 2007. private Kommunikation.

- [37] D Kuckling, ME Harmon, and CW Frank. Photo-cross-linkable pnipaaam copolymers. 1. synthesis and characterization of constrained temperature-responsive hydrogel layers. *Macromolecules*, 35(16):6377–6383, 2002.
- [38] P.W. Beines, I. Klosterkamp, B. Menges, U. Jonas, and W. Knoll. Responsive thin hydrogel layers from photo-cross-linkable poly(n-isopropylacrylamide) terpolymers. *Langmuir*, 23(4):2231–2238, 2007.
- [39] Michael Weisser, Frank Thoma, Bernhard Menges, Uwe Langbein, and Silvia Mittler-Neher. Fluorescence in ion exchanged bk7 glass slab waveguides and its use for scattering free loss measurements. *Optics Communications*, 153(1-3):27–31, July 1998.
- [40] M. Durr, B. Menges, W. Knoll, A. Yasuda, and G. Nelles. Direct measurement of increased light intensity in optical waveguides coupled to a surface plasmon spectroscopy setup. *Applied Physics Letters*, 91(2):021113, 2007.

Danksagung

All denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt mein Dank.

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Uwe Langbein für die Betreuung und die freundliche Unterstützung bei meiner Masterthesis bedanken.

Für die freundliche Betreuung und die gute Zusammenarbeit seitens des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung danke ich meinem Korreferenten Bernhard Menges.

Ich danke Prof. Wolfgang Knoll für die Möglichkeit, meine Masterthesis am MPI-P zu absolvieren.

Ich danke Dipl. Chem. Cathrin Corten für die Bereitstellung der Polymerproben.

Ich bedanke mich bei der gesamten Knoll-Gruppe für die herzliche Aufnahme und das angenehme, internationale Arbeitsklima. Hier fand ich vielseitige Unterstützung bei meiner Arbeit.

Mein herzlichster Dank gilt meinen Eltern. Ihre Finanzierung ermöglichte mir das Studium. Meiner gesamten Familie und meiner Freundin danke ich für die viele aufbauende Unterstützung.

Datenblätter

- Bandpassfilter „670FS10-25“
Seite 62
- Photomultiplier „H6240-01“
Seite 63
- Photodiode „OEC Pin-220D“
Seite 65
- Lock-In-Verstärker „Modell 7265“
Seite 67

Andover Corporation

[Online Store](#)[Home](#)[Catalog
Index](#)[Search](#)[Your
Cart](#)[Company
Info](#)[Contact
Us](#)

Product details:

Part Number:	670FS10-25
Center Wavelength:	670.0 +3/-0nm
Bandwidth:	10.0+2/-2nm
Transmission:	55%min.
Blocking:	FIR-Xray 10-4 Density
Size:	25.0 Ø +0/-0.25mm
Thickness:	7.0 +0/-nommm

Pricing

1 piece:	\$ 154.00
2-9 pieces:	\$ 130.90 15% discount
10+ pieces:	\$ 107.80 30% discount

Quantity in stock:	45
Est. delivery:	2 days

Quantity desired:

[Continue Shopping](#)



[\[Top of Page\]](#) [\[Table of Contents\]](#) [\[Index\]](#) [\[Home\]](#)

Andover Corporation (www.andovercorp.com)

Toll Free (US): 1-888-893-9992

International: +1-603-893-6888

Compact / TTL Output, Integrated Photon Counting Circuit, with Low Noise Photomultiplier Tube and Power Supply

H6240 Series are photon counting heads incorporating a PMT, high speed amplifier/discriminator/high voltage power supply circuits in a housing. They have unique features of ready to use and low power consumption.

Optimum adjustment is already done to obtain best S/N ratio.

FEATURES

- No adjustments required
- High voltage power supply incorporated
- Requires only +5 Vdc source
- Compact and lightweight

APPLICATIONS

- Chemiluminescence detection
- Bioluminescence & fluorescence detection
- Other low level light detection

SPECIFICATIONS

● MAXIMUM RATINGS

Parameter	Description/Value	Unit
Supply Voltage	+6	Vdc Max.
Operating Temperature	+5 to +40	°C
Storage Temperature	-20 to +50	°C

● SPECIFICATIONS (at 25°C)

Parameter	Description/Value	Unit	
Effective Area	H6240, -01	4 × 20	mm Min.
	H6240-02	4 × 6	mm Min.
Spectral Response Range	H6240	185 to 680	nm
	H6240-01	185 to 850	nm
	H6240-02	185 to 950	nm
Dark Count	H6240	30 Typ. / 80 Max.	cps
	H6240-01	80 Typ. / 200 Max.	cps
	H6240-02	400 Typ. / 800 Max.	cps
Counting Linearity *	2.5	Mcps	
Pulse Pair Resolution	35	ns	
Output Pulse Width	30	ns	
Output Logic	TTL, Positive	-	
Input Voltage	4.5 to 5.5	Vdc	
Input Current at 2.5 Mcps Output	90 Max.	mA	

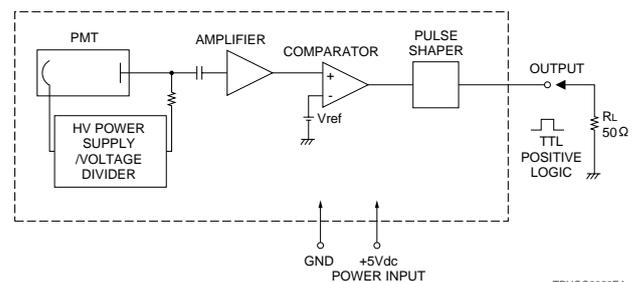
* at -10% deviation from linear output.

True count rate over this range is calculated by $n_{\text{True}} = \frac{n'}{1 - n't}$
t: Pulse Pair Resolution n': measured count



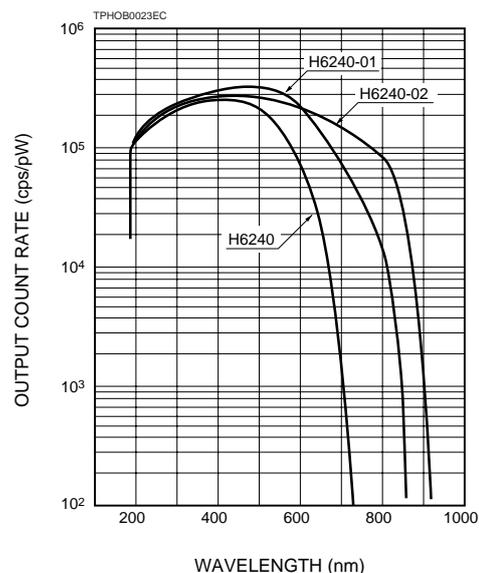
TPHOF0084

Figure 1: Internal Diagram



TPHOC0023EA

Figure 2: Typical Spectral Counting Characteristics



SIDE-ON PHOTON COUNTING HEADS Built-in High Voltage Power Supply H6240 SERIES

Figure 3: Typical Dark Counts vs. Temperature

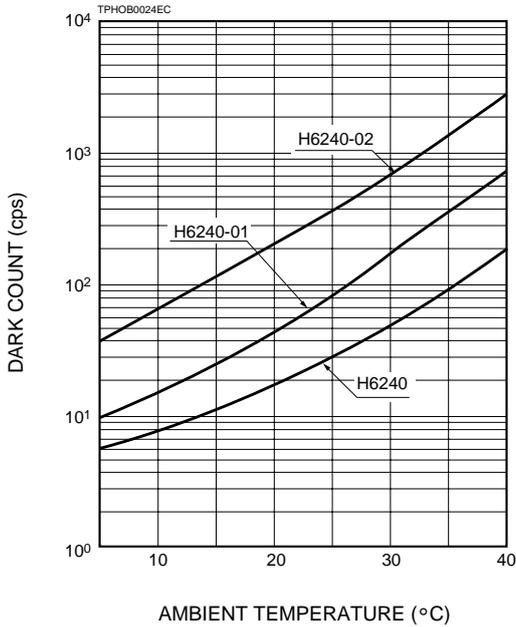


Figure 4: Linearity (Dynamic Range)

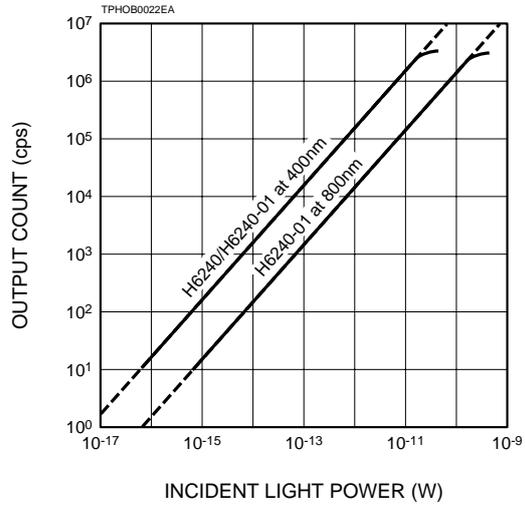
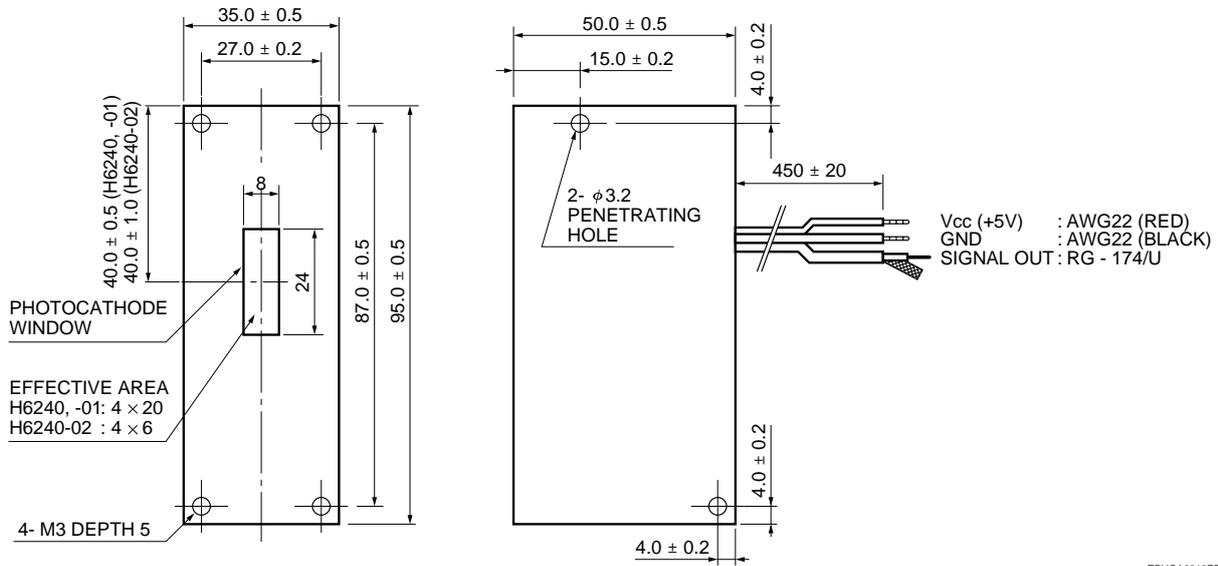


Figure 5: Dimensional Outline (Unit: mm)



NOTE: When connecting this side-on photon counting head H6240 series with a commercial available counter of TTL input, use a 50 ohm termination resistor or a 50 ohm feed-through termination (ex. TEKTRONIX 011-0049-01 etc.). Please refer the notebook of the technical information about photon counting for more information.

※ PATENT PENDING: JAPAN 1, USA 1

HAMAMATSU

HAMAMATSU PHOTONICS K.K., Electoron Tube Center
314-5, Shimokanzo, Toyooka-village, Iwata-gun, Shizuoka-ken, 438-0193, Japan, Telephone: (81)539/62-5248, Fax: (81)539/62-2205

U.S.A.: Hamamatsu Corporation: 360 Foothill Road, Bridgewater, N.J. 08807-0910, U.S.A., Telephone: (1)908-231-0960, Fax: (1)908-231-1218

Germany: Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH: Arzbergerstr. 10, D-82211 Herrsching am Ammersee, Germany, Telephone: (49)8152-375-0, Fax: (49)8152-2658

France: Hamamatsu Photonics France S.A.R.L.: 8, Rue du Saule Trapu, Parc du Moulin de Massy, 91882 Massy Cedex, France, Telephone: (33)1 69 53 71 00, Fax: (33)1 69 53 71 10

United Kingdom: Hamamatsu Photonics UK Limited: Lough Point, 2 Gladbeck Way, Windmill Hill, Enfield, Middlesex EN2 7JA, United Kingdom, Telephone: (44)181-367-3560, Fax: (44)181-367-6384

North Europe: Hamamatsu Photonics Norden AB: Färögatan 7, S-164-40 Kista Sweden, Telephone: (46)8-703-29-50, Fax: (46)8-750-58-95

Italy: Hamamatsu Photonics Italia: S.R.L.: Via Della Moia, 1/E, 20020 Arese, (Milano), Italy, Telephone: (39)2-935 81 733, Fax: (39)2-935 81 741

TPHO1007E06
JUN. 1997 Si (9703)
Printed in Japan



Photoconductive detectors

Planar diffused

Type

D-Series

Packages

Metal / Plastic

Applications

- Pulse Detectors
- Optical Communications
- Bar Code Readers
- Optical Remote Control
- Medical Equipment
- High Speed Photometry

Features

- High Speed Response
- Low Capacitance
- Low Dark Current
- Wide Dynamic Range
- High Responsivity

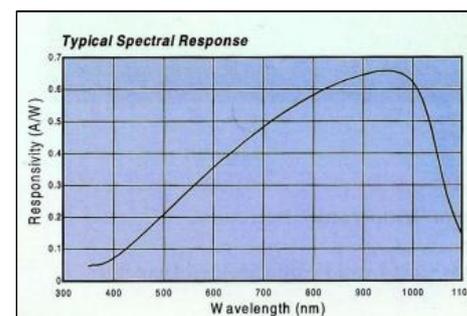
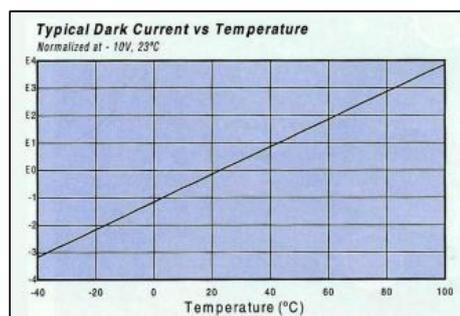
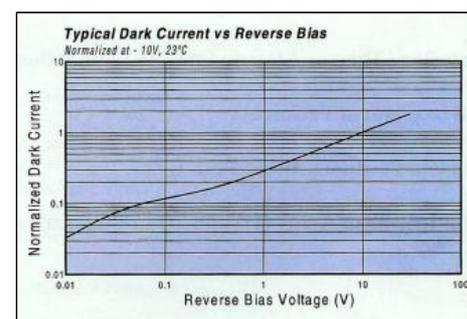
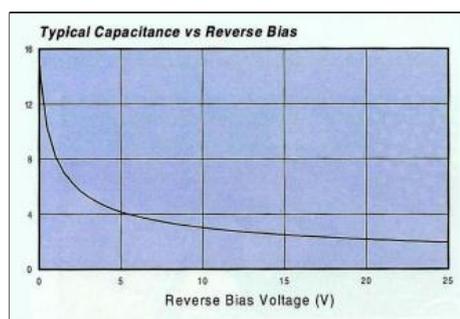
Characteristics

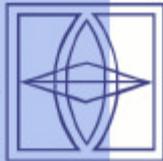
The Photoconductive Detector Series are suitable for high speed and high sensitivity applications. The spectral range extends from 350 to 1100 nm, making these photodiodes ideal for visible and near IR applications, including such AC applications as detection of pulsed LASER sources, LEDs, or chopped light. To achieve high speeds, these detectors should be reverse biased. Typical response times from 10 ns to 250 ns can be achieved with a 10V reverse bias, for example. When a reverse bias is applied, capacitance decreases (as seen in the figure below) corresponding directly to an increase in speed.

As indicated in the specification table, the reverse bias should not exceed 30 volts. Higher bias voltages will result in permanent damage to the detector.

Since a reverse bias generates additional dark current, the noise in the device will also increase with applied bias. For lower noise detectors, the Photovoltaic Series should be considered.

Refer to the Photoconductive Mode (PC) paragraph in the Photodiode Characteristics section of this catalog for detailed information on electronics set up.





Typical Electro-Optical Specifications at $T_A=23\text{ }^\circ\text{C}$

Model No.	Active Area		Responsivity (A/W)						Capacitance (pF)		Dark Current (nA)		NEP (W/Hz ^{1/2})	Rev. Volt. (V)	Rise Time ns	Temp Range °C		Package Style									
	Area (mm ²)	Dimension (mm)	400 nm		632 nm		970 nm		0 V	-10 V	-10 V		-10V 970 nm		-10V 632 nm 50	Operating	Storage										
			min	typ	min	typ	min	typ	typ	typ	typ	max	typ		typ												
D Series, Metal Package (PIN)																											
020A	.20	0.51 ϕ	.07	.12	.33	.40	.60	.65	4	1	.01	.15	2.8 e -15	30	26	-40 - +10 0	-55 - +125	1/TO-18									
040A	.81	1.02 ϕ							8	2	.05	.50	6.2 e -15		24			4/TO-18									
2DI ¹	1.1	.81 x 1.37							25	5	.10	1.0	8.7 e -15		13			7/TO-18									
3CDI	3.2	1.27 x 2.54							45	12	.15	2	1.1 e -14		12			2/TO-5									
3CD									85	15	.25	3	1.4 e -14		5/TO-5												
5DI	5.1	2.54 ϕ							225	40	.35	6	1.6 e -14		14			2/TO-5									
5D									330	60	.5	10	1.9 e -14		5/TO-5												
13DI	13	3.6sq							700	130	1	15	2.8 e -14		17			3/TO-8									
13D									44	6.6sq	44DI	44	6.6sq		700			130	1	15	2.8 e -14	24	6/TO-8				
6DI	16.4	4.57 ϕ							1500	300	2				25			3.9 e -14	43	10/Lo-Prof							
6D									10DI	100	11.28 ϕ	3200	600		5			100	6.2e-14	75	11/BNC						
44DI	44	6.6sq							25D			613	27.9 ϕ									250	-10 - +60	-20 - +70	12/BNC		
44D																											
D SERIES, PLASTIC PACKAGE² (FIL)																											
3C	3.2	1.27 x 2.54							.08	.12	.33	.40	.60		.65			45	12	.15	2	1.1e-14	30	13	-10 - +60	-20 - +70	14/Plastic
5C	5.1	2.54 ϕ	85	15	.25	3	1.4e-14	12						15/Plastic													
20C	16.4	4.57 ϕ	330	60	.5	10	1.9e-14	17						26/Plastic													
44C	44	6.6 sq	700	130	1	15	2.8e-14	24																			
100C	100	11.28 ϕ	1500	300	2	25	3.9e-14	43																			
220D	200	10 x 20	3200	600	5	100	6.2e-14	75																			

- ¹ The I suffix on the model number is indicative of the photodiode chip being isolated from the package by an additional pin connected to the case.
- ² The photodiode chips in FIL series are isolated in a low profile plastic package. They have a large field of view as well as in line pins.

Model 7265

DSP Lock-in Amplifier

SIGNAL RECOVERY



FEATURES

- ◆ 0.001 Hz to 250 kHz operation
- ◆ Voltage and current mode inputs
- ◆ Direct digital demodulation without down-conversion
- ◆ 10 μ s to 100 ks output time constants
- ◆ Quartz crystal stabilized internal oscillator
- ◆ Synchronous oscillator output for input offset reduction
- ◆ Harmonic measurements to 65,536F
- ◆ Dual reference, Dual Harmonic and Virtual Reference modes
- ◆ Spectral display mode
- ◆ Built-in experiments

APPLICATIONS

- ◆ Scanned probe microscopy
- ◆ Optical measurements
- ◆ Audio studies
- ◆ AC impedance studies
- ◆ Atomic force microscopy

DESCRIPTION

The **SIGNAL RECOVERY** model 7265 uses the latest digital signal processing (DSP) technology to extend the operating capabilities of the lock-in amplifier to provide the researcher with a very versatile unit suitable both for measurement and control of experiments. At the same time due consideration has been given to the needs of those users wishing only to make a simple measurement quickly and easily.

Operating over a frequency range of 1 mHz to 250 kHz, the model 7265 offers full-scale voltage sensitivities down to 2 nV and current sensitivities to 2 fA. The instrument has a choice of operating modes, signal recovery or vector voltmeter, for optimum measurement accuracy under different conditions, and the use of DSP techniques ensures exceptional performance.

The instrument performs all of the normal measurements of a dual phase lock-in amplifier, measuring the in-phase and quadrature components, vector magnitude, phase angle and noise of the input signal.

Several novel modes of operation are also included to give greater levels of versatility than ever before, for example:

◆ Virtual Reference™

Under suitable conditions, this mode allows measurements to be made in the absence of a reference signal

◆ Dual Reference

In this mode the instrument can make simultaneous measurements on two signals at different reference frequencies, which is ideal, for example, for use in source compensated optical experiments

◆ Spectral Display

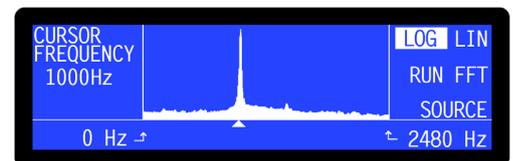
This allows the spectrum of the signals present at the input to be calculated and displayed, which can help when choosing the reference frequency

◆ Transient Recorder

In this mode, the auxiliary ADC inputs can be used as a 40 kSa/s (25 μ s/point) transient recorder, with the captured transient being displayed graphically

◆ Frequency Response

This built-in experiment allows the internal oscillator frequency to be swept between preset frequencies, while simultaneously measuring the input signal magnitude and phase. The mode is ideal for determining the frequency and phase response of external networks

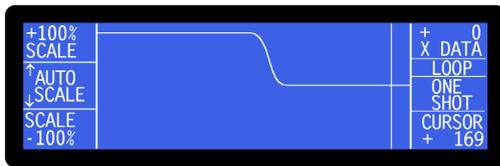


Spectral Display

♦ Harmonic Analysis

Most lock-in amplifiers will measure signals at the applied reference frequency or its second harmonic. In the 7265, operation is possible at harmonics up the 65,536th, and in Dual Harmonic mode, simultaneous measurements can be made on two harmonics

Three auxiliary ADC inputs, one of which is a special integrating converter, four DAC outputs and eight output logic lines are provided. These can be used to record the magnitude of external signals associated with the experiment, such as temperature or pressure, or to generate voltages to control or switch other equipment. Information from the ADCs together with the lock-in amplifier's output data can be stored in the 32k point buffer memory, and even displayed graphically on screen.



Graphical Display

The model 7265 is extremely easy to use. All instrument controls are adjusted using soft-touch, front panel push-buttons, with the present settings and measured outputs being displayed on the centrally located, cold fluorescent backlit dot-matrix LCD. A particularly convenient feature is the pop-up keypad which is



Pop-up Keypad to set Controls

used when setting controls that need adjusting to a large number of significant figures.

Control selection and adjustment is aided by the logical structure of on-screen menus and sub-menus, supported by a series of context-sensitive help screens. A number of built-in automatic functions are also provided to simplify instrument operation.

External control of the unit is via either the RS232 or GPIB interfaces, using simple mnemonic-type ASCII commands. A second RS232 port allows up to sixteen 7265 or compatible instruments to be operated from a single RS232 computer port by connecting them in a "daisy-chain" configuration.

Compatible software is available in the form of a LabVIEW driver supporting all instrument functions, and the Acquire lock-in amplifier applications software. The driver and a free demonstration version of the software, DemoAcquire, are available for download from our website at www.signalrecovery.com

Specifications

General

Dual-phase DSP lock-in amplifier operating over a reference frequency range of 0.001 Hz to 250 kHz.

Wide range of extended measuring modes and auxiliary inputs and outputs.

User-upgradeable firmware.

Measurement Modes

The instrument can simultaneously show any four of these outputs on the front panel display:

- X In-phase
- Y Quadrature
- R Magnitude
- θ Phase Angle
- Noise

Harmonic $nF, n \leq 65,536$

Dual Harmonic

Simultaneously measures the signal at two different harmonics F_1 and F_2 of the reference frequency

Dual Reference

Simultaneously measures the signal at two different reference frequencies, F_1 and F_2 where F_1 is the external and F_2 the internal reference

Frequency Range for Dual Harmonic and Dual Reference Modes: F_1 and $F_2 \leq 20$ kHz

Virtual Reference

Locks to and detects a signal without a reference ($100 \text{ Hz} \leq F \leq 250 \text{ kHz}$)

Noise

Measures noise in a given bandwidth centered at the reference frequency F

Spectral Display

Gives a visual indication of the spectral power distribution of the input signal in a user-selected frequency range lying between 1 Hz and 60 kHz. Note that although the display is calibrated in terms of frequency, it is not calibrated for amplitude. Hence it is only intended to assist in choosing the optimum reference frequency

Display

240 × 64 pixel cold fluorescent backlit LCD panel giving digital, analog bar-graph and graphical indication of measured signals. Menu system with dynamic key function allocation. On-screen context sensitive help

Signal Channel

Voltage Input

Modes A only, -B only or Differential (A-B)

Full-scale Sensitivity 2 nV to 1 V in a 1-2-5 sequence

Max. Dynamic Reserve > 100 dB

Impedance

FET Input 10 MΩ // 30 pF

Bipolar Input 10 kΩ // 30 pF

Maximum Safe Input 20 V pk-pk

Voltage Noise

FET Input 5 nV/√Hz @ 1 kHz

Bipolar Input 2 nV/√Hz @ 1 kHz

C.M.R.R. > 100 dB @ 1 kHz

Frequency Response	0.001 Hz to 250 kHz
Gain Accuracy	±0.2% typ
Distortion	-90 dB THD (60 dB AC gain, 1 kHz)
Line Filter	attenuates 50, 60, 100, 120 Hz
Grounding	BNC shields can be grounded or floated via 1 kΩ to ground

Current Input

Mode	Low Noise or Wide Bandwidth
Full-scale Sensitivity	
Low Noise	2 fA to 10 nA in a 1-2-5 sequence
Wide Bandwidth	2 fA to 1 μA in a 1-2-5 sequence
Max. Dynamic Reserve	> 100 dB
Frequency Response (-3 dB)	
Low Noise	≥ 500 Hz
Wide Bandwidth	≥ 50 kHz
Impedance	
Low Noise	< 2.5 kΩ @ 100 Hz
Wide Bandwidth	< 250 Ω @ 1 kHz
Noise	
Low Noise	13 fA/√Hz @ 500 Hz
Wide Bandwidth	1.3 pA/√Hz @ 1 kHz
Gain Accuracy	± 0.6% typ, midband
Line Filter	attenuates 50, 60, 100, 120 Hz
Grounding	BNC shield can be grounded or floated via 1 kΩ to ground

Lock-in Amplifiers

Model 7265 Specifications (continued)

Reference Channel

TTL Input (rear panel)	
Frequency Range	0.001 Hz to 250 kHz
Analog Input (front panel)	
Impedance	1 M Ω // 30 pF
Sinusoidal Input	
Level	1.0 V rms*
Frequency Range	0.3 Hz to 250 kHz
Squarewave Input	
Level	250 mV rms*
Frequency Range	2 Hz to 250 kHz

*Note: Lower levels can be used with the analog input at the expense of increased phase errors

Phase Set Resolution	0.001° increments
Phase Noise at 100 ms TC, 12 dB/octave slope	
Internal Reference	< 0.0001° rms
External Reference	< 0.01° rms @ 1 kHz
Orthogonality	90° \pm 0.0001°
Acquisition Time	
Internal Reference	instantaneous acquisition
External Reference	2 cycles + 50 ms
Reference Frequency Meter Resolution	1 ppm or 1 mHz, whichever is the greater

Demodulator and Output Processing

Output Zero Stability	
Digital Outputs	No zero drift on all settings
Displays	No zero drift on all settings
Analog Outputs	< 5 ppm/°C
Harmonic Rejection	-90 dB
Output Filters	
X, Y and R outputs only	
Time Constant	10 μ s to 640 μ s in a binary sequence
Slope (roll-off)	6 dB/octave
All outputs	
Time Constant	5 ms to 100 ks in a 1-2-5 sequence
Slope	6, 12, 18 and 24 dB/octave
Synchronous Filter	Available for F < 20 Hz
Offset	Auto and Manual on X and/or Y: \pm 300% full-scale
Absolute Phase Measurement Accuracy	\leq 0.01°

Oscillator

Frequency	
Range	0.001 Hz to 250 kHz
Setting Resolution	1 mHz
Absolute Accuracy	\pm 50 ppm
Distortion (THD)	-80 dB @ 1 kHz and 100 mV rms

Amplitude (rms)	
Range	1 μ V to 5 V rms
Setting Resolution	
1 μ V to 4 mV	1 μ V
4 mV to 500 mV	125 μ V
500 mV to 2 V	500 μ V
2 V to 5 V	1.25 mV
Accuracy	
> 1 mV	\pm 0.3%, F \leq 60 kHz, \pm 0.5%, F > 60 kHz
100 μ V - 1 mV	\pm 1%, F \leq 60 kHz \pm 3%, F > 60 kHz
Stability	
50 ppm/°C	
Output Impedance	
Sweep	50 Ω
Amplitude Sweep	
Output Range	0.000 to 5.000 V rms
Law	Linear
Step Rate	20 Hz maximum (50 ms/step)
Frequency Sweep	
Output Range	0.001 Hz to 250 kHz
Law	Linear or Logarithmic
Step Rate	20 Hz maximum (50 ms/step)

Auxiliary Inputs

ADC 1 & 2	
Maximum Input	\pm 10 V
Resolution	1 mV
Accuracy	\pm 20 mV
Input Impedance	1 M Ω // 30 pF
Sample Rate	
ADC 1 only	40 kHz max.
ADC 1 and 2	17.8 kHz max.
Trigger Mode	Internal, External or burst
Trigger Input	TTL compatible
ADC 3	
Maximum Input	\pm 10 V
Resolution	12 to 20 bit, depending on sampling time
Input Impedance	1 M Ω // 30 pF
Sampling Time	10 ms to 2 s, variable

Outputs

Fast Outputs	
Function	X and Y or X and Mag
Amplitude	\pm 2.5 V full-scale; linear to \pm 300% full-scale
Impedance	1 k Ω
Update Rate	166 kHz
Main Analog (CH1 and CH2) Outputs	
Function	X, Y, R, θ , Noise, Ratio, Log Ratio and User Equations 1 & 2.
Amplitude	\pm 10.0 V full-scale; linear to \pm 120% full-scale
Impedance	1 k Ω
Update Rate	200 Hz
Signal Monitor	
Amplitude	\pm 10 V FS
Impedance	1 k Ω

Auxiliary D/A Outputs 1, 2, 3 and 4

Maximum Output	\pm 10 V
Resolution	1 mV
Accuracy	\pm 10 mV
Output Impedance	1 k Ω
8-bit Digital Output Port	
8 TTL-compatible lines that can be independently set high or low to activate external equipment	
Reference Output	
Waveform	0 to 5 V rectangular wave
Impedance	TTL-compatible
Power - Low Voltage	\pm 15 V at 100 mA rear panel 5-pin 180° DIN connector for powering SIGNAL RECOVERY preamplifiers

Data Storage Buffer

Size	32k \times 16-bit data points, may be organized as 1 \times 32k, 2 \times 16k, 3 \times 10.6k, 4 \times 8k, etc.
Max Storage Rate	
From LIA	up to 1000 16-bit values per second
From ADC1	up to 40,000 16-bit values per second

User Settings

Up to 8 complete instrument settings can be saved or recalled from non-volatile memory

Interfaces

RS232 and GPIB (IEEE-488). A second RS232 port is provided to allow "daisy-chain" connection and control of up to 16 compatible instruments from a single RS232 computer port

General

Power Requirements	
Voltage	110/120/220/240 VAC
Frequency	50/60 Hz
Power	40 VA max
Dimensions	
Width	13 $\frac{1}{4}$ " (350 mm)
Depth	16 $\frac{1}{2}$ " (415 mm)
Height	
With feet	4 $\frac{1}{4}$ " (105 mm)
Without feet	3 $\frac{1}{2}$ " (90mm)
Weight	18 lb (8.1 kg)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Christoph Hoffmann
Anschrift	Sobernheimer Str. 7 55569 Monzingen
Geburtsdatum/-ort	15.04.1981 in Simmern/Hunsrück
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig

Werdegang

1987 - 1991	Grundschule Oberwesel
1991 - 1997	Heuss Adenauer Realschule Oberwesel Sekundarabschluss I
1997 - 2000	Ausbildung zum Physiklaborant Firma Schott Glas, Mainz
2000 - 2001	Grundwehrdienst als Sanitätssoldat am Standortsanitätszentrum Lahnstein
2001 - 2002	Kerchensteinerschule Wiesbaden Fachhochschulreife

Studium

WS 02/03 - SS06	Physikalische Technik an der FH Wiesbaden Studienschwerpunkt: Physikalische Technik
SS 06	Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz
WS 06/07 bis heute	Master of Science in Angewandte Physik
WS 07/08	Masterthesis am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

Praktika und Tätigkeiten

09/05 - 01/06	Berufpraktisches Semester am Herning Institute of Business Administration and Technology, Dänemark
---------------	---