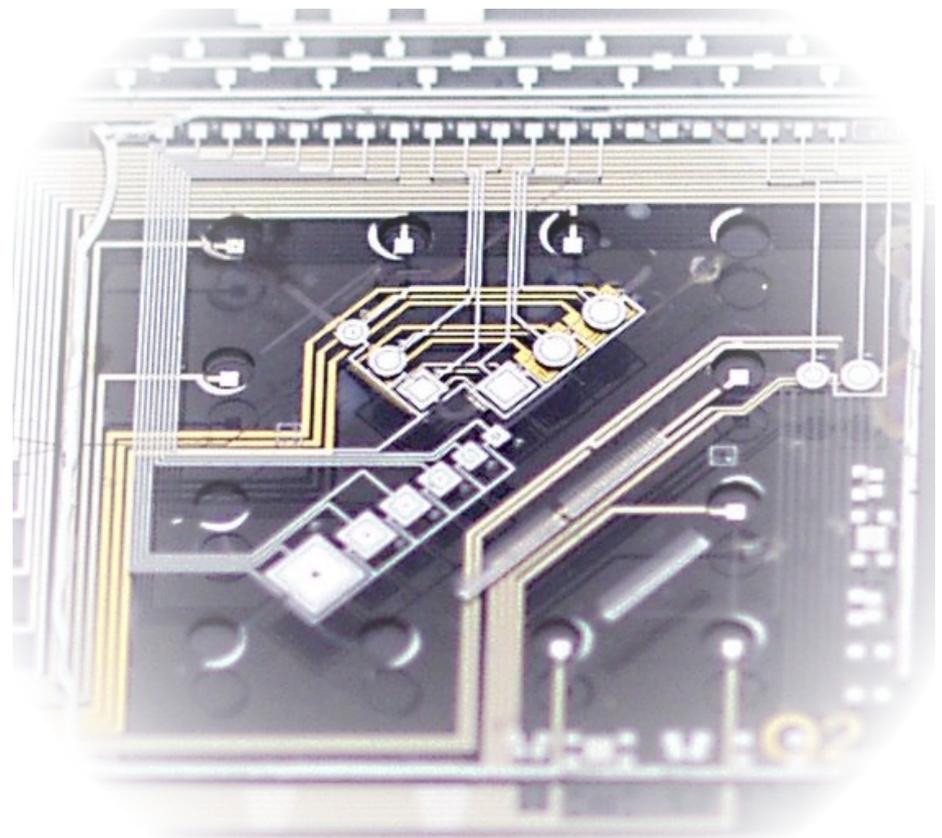


Integrierte optische Detektoren auf Basis amorphem Siliziums und flüssige Lichtwellenleiter für mikrofluidische Anwendungen

HEIKO SCHÄFER



Integrierte optische Detektoren auf Basis amorphem Siliziums und flüssige Lichtwellenleiter für mikrofluidische Anwendungen

**Vom Fachbereich Elektrotechnik und Informatik der
Universität Siegen**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)**

genehmigte Dissertation

von

Diplom-Ingenieur Heiko Schäfer

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Markus Böhm
 2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Peter Haring Bolívar
- Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Rainer Brück

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juli 2008

Diese Arbeit erscheint gleichzeitig in elektronischer Form unter:
http://dokumentix.ub.uni-siegen.de/opus/frontdoor.php?source_opus=363&la=de
urn:nbn:de:hbz:467-3631

gedruckt auf alterungsbeständigem holz- und säurefreiem Papier

Paradies auf Erden - ist nirgens.

entliehen aus *Nimbim* von G. WIEDMANN

Kurzfassung

Während die zunehmende Verkleinerung und Integration elektronischer Bauteile zu hoch komplexen Mikrochips und sehr leistungsfähigen Rechnern geführt hat, steht die Miniaturisierung und Integration von (bio-)chemischen Prozessen noch am Anfang. Hier besteht ein sehr großes Innovations- und Technologiepotential. Im Gegensatz zu bereits erhältlichen einfachen Labchips sieht das als applikationsspezifischer Lab-on-Microchip (ALM) bezeichnete Konzept vor, ein Großteil der für eine Analyse notwendigen Funktionskomponenten monolithisch auf einen applikationsspezifischen integrierten Schaltkreis aufzubringen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und Erprobung optischer Komponenten für den ALM welche aus Kostengründen auf einem Glassubstrat realisiert wurden. Dies sind zum einen monolithisch integrierte planare Lichtwellenleiter mit einem flüssigen Kern und zum anderen strukturierte Dünnschichtdetektoren aus amorphem Silizium, welche hybrid auf das mikrofluidische System aufgebondet werden. Hierzu wurden mehrere Herstellungsprozesse entwickelt. Zu den diskutierten sensorischen Innovationen gehören eine an den vertikalen Flanken mit einem Polymer isolierte pin-Diode mit einem Detektionsabstand von $150\ \mu\text{m}$ und ein flüssiger Lichtwellenleiter, innerhalb des auf SU-8 basierenden fluidischen Netzwerks, um Anregungslicht orthogonal zur Detektionsrichtung des Sensorelements in die Analysekapillare einzustrahlen.

Eine vorgestellte Modellrechnung bezieht sich auf die verwendete Detektor- und Kapillargeometrie zur Abschätzung des fluoreszenten Lichtanteils der auf einen Detektor auftreffenden Photonen und einer Diskussion der auftretenden Verluste. Weiterhin konnte mit Hilfe der Methode der effektiven Brechungsindizes eine weiterentwickelte invertierte Rippenwellenleiterstruktur für das vorgeschlagene Konzept dimensioniert werden.

Die auf Fluoreszenz beruhende Steigerung des Lichtanteils pH -Wert-sensitiver Anthracenderivate konnte mit Hilfe des ALM detektiert werden. Die beiden Spezies der Anthracenderivate wiesen dabei einen STOKES-Shift von beinahe $100\ \text{nm}$ zwischen ihrer unprotonierten (Ox) und ihrer protonierten (Ox - H⁺) Form auf. Die Grenze der minimal detektierbaren Stoffmenge konnte zu $\sim 5,25\ \text{fmol}$ ermittelt werden.

Ein spezielles auf Ruthenium(II) basierendes Sensormolekül kann Metallionen wie Blei, Quecksilber und Kupfer detektieren. Die elektrochemilumineszente Reaktion des Sensormoleküls auf dem ALM fand in einem Messvolumen von $1,2\ \text{nl}$ statt. Die über einen Konzentrationsbereich von drei Größenordnungen durchgeführte Studie zeigt, dass sich das lumineszierende Molekül bis zu einer Konzentration von $\sim 66\ \text{nM}$ nachweisen lässt. Diese Intensität steigt unter Anwesenheit von Quecksilberionen nochmals um den Faktor 8,2. Daher kann für zukünftige Weiterentwicklungen eine Detektionsgrenze unterhalb von $1\ \text{nM}$ erwartet werden.

Abstract

The objective of this thesis was to integrate microoptical components, such as amorphous silicon based pin-diodes and liquid core planar waveguides for luminescence detection in a micro total analysis system. The concept is called **application specific lab-on-microchip (ALM)** and contains microfluidic networks and microoptical components monolithically integrated on top of a standard **application specific integrated circuit (ASIC)**. Glass substrates has been used for the study of the microfluidic networks and microoptical components instead of externally fabricated ASICs .

Several processes for the fabrication has been developed. The processes involved the fabrication of a glass substrate with metal contacts and a polymer layer (SU-8) to realize the microfluidic network. A thinner top plate is used to seal the fluid capillaries. This plate contains the pin-diodes which are manufactured by plasma enhanced chemical vapor deposition. In the concept external generated excitation light is guided towards the fluidic capillaries, filled with a methylene iodide mixture ($\text{CH}_2\text{I}_2:\text{CH}_2\text{Cl}_2$), orthogonally to the active sensor detection direction. No additional fabrication steps are needed to build the liquid core planar waveguides. Furthermore, an inverted liquid core planar rip-waveguide structure has been investigated by numerical calculations.

By bringing the optoelectronic components in such close proximity, the fraction of photons which strike the pin-detector has been discussed analytically and design solutions are proposed. The pin-diode layer stack is isolated by SU-8 and has been integrated with the microfluidic channels to test the sensor sensitivity. While sputtered chromium is used for the rear contact a sputtered ZnO:Al (TCO) with a thickness of 225 nm acts as front contact in the optical path to the microfluidic capillary. Its transmission is approximately 90% for visible and near IR light and the layer resistance is on the order of $30\Omega/\square$. In particular, the dark current density corresponds to $1,3 \cdot 10^{-10}\text{ A/cm}^2$ @ 300 K and rises exponentially with the temperature. The spectral response is ranging from 320 nm to 780 nm and exhibits a quantum efficiency of approximately 70% @ 600 nm at room temperature.

Lab-on-microchip test results demonstrate a significant difference in the normalized intensity spectrum of anthracene derivatives Ox and Ox – H^+ as a consequence of the fluorescence spectrum shift upon protonation by hydrochloric acid from $\text{pH } 7$ to $\text{pH } 2$. The experimental limit of detection has been determined to $\sim 5,25\text{ fmol}$.

An electrochemiluminescence based detection of an azacrown ether appended trisphenanthroline ruthenium(II) complex is a well suited technique since there is no need of excitation light to generate luminescence. The combination of a chemical sensor molecule and an amorphous silicon based optical sensor exhibits a limit of detection of $\sim 66\text{ nM}$ according to a detection volume of $1,2\text{ nl}$, respectively. Furthermore, an electrochemiluminescence enhancement of $I/I_0 = 8.2$ has been observed for Hg^{2+} ions without any shift in the emission spectra. Therefore, it is believed that this technology holds great potential to reach detection limits less than 1 nM and compete against bulk optical approaches.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	V
Abstract	VII
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Projektdarstellung	2
1.2.1 Die ALM-Technologieplattform	2
1.2.2 Ein mikrofluidischer/mikrooptischer Universalmessplatz	5
2 Grundlagen optischer Komponenten für den ALM	7
2.1 Amorphes Silizium	7
2.1.1 Elektronische Eigenschaften von amorphem Silizium	8
2.1.2 Optische Eigenschaften von amorphem Silizium	10
2.2 Grundlagen chemischer Sensorreagenzien	13
2.2.1 Chemilumineszenz	13
2.2.2 Fluoreszenz und Phosphoreszenz	15
2.3 Grundlagen der Lichtwellenleiter	20
2.3.1 Der ideale planare Lichtwellenleiter	21
2.3.2 Flüssige Lichtwellenleiter	27
3 Technologische Herstellung des ALM	29
3.1 Herstellung des Trägersubstrates	29
3.2 Herstellung des Deckglases im 3-Masken-Prozess	31
3.2.1 3-Masken-Prozessablauf	31
3.2.2 Belichtung im 3-Masken-Prozess	34
3.2.3 Layout für den 3-Masken-Prozess	35
3.3 Herstellung des Deckglases im 4-Masken-Prozess	36
3.3.1 Handhabung im 4-Masken-Prozess	39
3.3.2 Belichtung im 4-Masken-Prozess	40
3.4 Integration der flüssigen Lichtwellenleiter	41
3.5 Zusammenfassung	44
4 Modellrechnungen zu Komponenten des ALM	45
4.1 Modellrechnung zur Kapillargeometrie	45
4.1.1 Abschätzung der Flächenverhältnisse	45
4.1.2 Absorption	48
4.1.3 Brechung	49
4.1.4 Unterdrückung der Anregungswellenlänge	50
4.1.5 Fluoreszenzlöschung	51
4.1.6 Molekülbewegung	52
4.1.7 Zusammenfassung	52
4.2 Der invertierte flüssige Rippenwellenleiter	53

4.2.1	Vorbetrachtung zur Effektiv-Index-Methode (EIM)	54
4.2.2	Betrachtung der Längsrichtung des Rippenwellenleiters	56
4.2.3	Betrachtung der Querrichtung des Rippenwellenleiters	60
4.2.4	Zusammenfassung	62
5	Der Dünnschichtdetektor und seine Schichten	65
5.1	Transparentes und leitfähiges Oxid	65
5.1.1	Die Struktur des TCO	65
5.1.2	Die Vier-Punkt-Messmethode	67
5.1.3	Optische Eigenschaften des TCO	68
5.2	Der Brechungsindex von SU-8	69
5.3	Die amorphe pin-Diode im Sperrbetrieb	73
5.3.1	Verlauf der Energiebänder und Ladungsträgerkonzentrationen . . .	73
5.3.2	Strom-Spannungs-Kennlinie	76
5.3.3	Spektrale Empfindlichkeit	78
5.4	Zusammenfassung	79
6	Experimentelle Untersuchungen auf dem ALM	81
6.1	Realisierung des flüssigen Lichtwellenleiters auf dem ALM	81
6.1.1	Inbetriebnahme des flüssigen Lichtwellenleiters	81
6.1.2	Mikroskopische Beobachtungen an der Analysekapillare	83
6.2	Fluoreszenz Detektion <i>pH</i> -Wert sensitiver Anthracenderivate	88
6.2.1	Mikro-Durchflussszytometerstruktur auf dem ALM	88
6.2.2	Chemische Eigenschaften von Anthracenderivaten	89
6.2.3	Messaufbau zur fluoreszenten Detektion	91
6.2.4	Versuchsdurchführung zur fluoreszenten Detektion	92
6.3	ECL-Detektion von Rutheniumkomplexverbindungen	95
6.3.1	ECL-Untersuchungsstruktur auf dem ALM	96
6.3.2	Chemische Eigenschaften von Rutheniumkomplexverbindungen . .	98
6.3.3	Messaufbau zur Detektion von Rutheniumkomplexverbindungen .	102
6.3.4	Ergebnisse zur Detektion von Rutheniumkomplexverbindungen . .	103
6.4	Zusammenfassung	105
7	Zusammenfassung	107
A	Abkürzungsverzeichnis	111
B	Abbildungsverzeichnis	113
C	Tabellenverzeichnis	117
D	Maxwell Gleichungen	119
D.1	Materialgleichungen	119
D.2	Lösung der MAXWELL'schen Gleichungen in Dielektrika	121
D.3	Reflexion und Brechung in verlustbehafteten Medien	126
E	Prozessprotokolle	135
E.1	Herstellung des Trägersubstrates	135
E.2	Prozessprotokoll zum Bonden der Substrate	138
E.3	Herstellung des Deckglases im 3 Masken-Prozess	139
E.4	Herstellung des Deckglases im 4 Masken-Prozess	143

F	Matlab & Simulink Daten	149
F.1	Modellrechnung der Kapillargeometrie	149
F.2	Numerische Berechnungen zu Lichtwellenleitern	150
F.2.1	Moden für Einfallswinkel eines planaren Lichtwellenleiters	150
F.2.2	Moden und effektiver Brechungsindex des flüssigen Rippenwellenleiters	151
F.2.3	Einfallswinkel der ersten Mode des flüssigen Rippenwellenleiters	153
F.2.4	Grenzwinkel des flüssigen Rippenwellenleiters	154
G	Übersicht der Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit	157
G.1	Beiträge zu Fachzeitschriften	157
G.2	Beiträge zu Fachbüchern	157
G.3	Beiträge zu Fachkonferenzen und Fachkolloquien	157
H	Übersicht der betreuten Arbeiten	161
H.1	Diplomarbeiten	161
H.2	Studienarbeiten	161
H.3	Projektgruppenarbeiten	161
I	Literaturverzeichnis	163
J	Danksagung	171

1 Einleitung

1.1 Motivation

Der technologische Fortschritt in den vergangenen hundert Jahren wurde im Wesentlichen durch Triebkräfte aufgrund der Technologiebereiche Atomkraft, Elektronik und Computertechnik dominiert. Besonders bedeutsam war für die Elektronik die Entdeckung des Transistoreffekts. Die Präsentation des ersten funktionierenden Transistors im Dezember 1947, als Bauelement von BARDEEN und BRATTAIN bei den Bell Laboratories erfunden und kurz darauf von SHOCKLEY physikalisch beschrieben¹, kann als Initialzündung der in den folgenden Jahrzehnten rasant einsetzenden Entwicklung der Mikroelektronik angesehen werden.

Hauptsächlich ist die Entwicklung der Mikroelektronik durch die ständige Reduzierung der Strukturmaße (Skalierung) geprägt und erreicht heute industriell Dimensionen von 45 nm für die kleinste Strukturgröße einer integrierten Schaltung. Die Geschwindigkeit mit der sich die Anzahl der Transistoren in integrierten Schaltkreisen verdoppelt wurde 1965 von MOORE beobachtet und als MOORE'sches Gesetz² postuliert [Moo65]. Für integrierte Schaltungen blieb zum größten Teil der Aufbau der Baugruppen sowie der verwendeten Materialien im Laufe der Entwicklung im Wesentlichen nahezu unverändert. Erst mit der zunehmenden Forcierung der Forschung sowie der Anwendung neuartiger Prozesse im Bereich der Nanotechnologie stehen nun Möglichkeiten zur Verfügung, die einen grundlegenden Wandel der Mikroelektronik einleiten können. Vorgestellt wurde das Konzept der Nanotechnologie erstmals anlässlich eines visionären Vortrages mit dem Titel „*There's a Plenty of Room at the Bottom*“ von FEYNMANN³.

Das erste Konzept zur Miniaturisierung von chemischen Analysesystemen wurde bereits vor mehr als 28 Jahren vorgestellt, als TERRY *et al.* die Realisierung eines auf einem Siliziumwafer basierenden Gaschromatographen publizierte [TJA79]. Trotz der Fähigkeit des Demonstrators, auf begrenztem Raum schnell zu separieren, fand die Arbeit wissenschaftlich wenig Beachtung. Erst zu Anfang der 1990er Jahre wurde das Konzept eines miniaturisierten vollständigen Analysesystems μTAS ⁴ von MANZ *et al.* aufgegriffen und unterlag seitdem einer rasanten Evolution, vorangetrieben von einer weltweit stetig wachsenden Anzahl an Forschergruppen [MGW90]. Ein solches Labor auf einem Mikrochip⁵ kann neben elektrischen und fluidischen Funktionseinheiten darüber hinaus auch optische Module enthalten und ist somit in der Lage, eine Vielzahl von (bio-)chemischen Prozessen wie z. B. Probenaufbereitung oder -vervielfältigung, deren Transport sowie die Probenanalyse zu integrieren [PYL⁺05]. Neben den offensichtlichen Vorteilen einer aufgrund der mit der Miniaturisierung einhergehenden Prozessbeschleunigung, einfacherer Parallelisierung und dem verringertem Bedarf an Probenmaterial wird durch den Einsatz

¹Die Erfindung und Beschreibung des ersten Transistors wurde im Jahr 1956 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

²engl. MOORE's Law

³Gehalten im Dezember 1959 bei dem Jahrestreffen der American Physical Society und publiziert in [Fey60].

⁴engl. *miniaturized total chemical analysis system*, oder später *micro total analysis system*

⁵engl. *Lab-on-a-chip*

eines solchen Systems aufwändige Labortechnik ersetzt und das Risiko einer Probenverunreinigung herabgesetzt.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen neben einem über das gesamte naturwissenschaftliche Spektrum verteilte Grundlagenstudium, die technologische Entwicklung des applikationsspezifischen **Lab-on-Microchips (ALMs)**. Es folgen eine analytische Betrachtung und Diskussion zur Sammeleffizienz einer idealisierten Detektor/Kapillar-Anordnung sowie die Ermittlung optimaler Geometrieparameter für invertierte flüssige Rippenwellenleiter mit Hilfe der **Effektiv-Index-Methode (EIM)**. Nach einer Diskussion des verwendeten Dünnschichtdetektors folgt schlussendlich die Beschreibung der experimentellen Untersuchungen zur Demonstration der Analysefähigkeit des entwickelten Labchips.

Die experimentellen Untersuchungen wurden anhand der Fluoreszenz eines *pH*-Wertsensitiven Systems von 2,6-Donor-Akzeptor-substituierten Anthracenderivaten und der **Elektrochemilumineszenz (ECL)** von vernetzten Redox-Sensoren zur Multiionenanalyse mit Azakronenether-substituierten Rutheniumphenanthrolinen durchgeführt. Im Besonderen wurden Metall-Phenanthrolin- und Metallbipyridin-Komplexe zur Detektion von Quecksilberionen (Hg^{2+}) etabliert. Die integrierten flüssigen Lichtwellenleiter sollen es in der nächsten Entwicklungsstufe des **ALM** gemeinsam mit einem integrierten Filter/Detektor-Paket ermöglichen, alle technologischen Komponenten einer miniaturisierten Analyseapplikation mit Ausnahme der Laserlichtquelle selbst auf einem **ALM** zu realisieren. Eine weitere Beschreibung der über den Rahmen dieser Arbeit hinaus geleisteten Beiträge kann aus der folgenden Projektdarstellung entnommen werden.

1.2 Projektdarstellung

1.2.1 Die **ALM**-Technologieplattform

Die Realisierung eines monolithisch integrierten applikationsspezifischen **Lab-on-Microchips (ALMs)** erfordert die Kombination einer integrierten Schaltung **ASIC**⁶ mit einem mikrofluidischen System. Dieses muss mit Prozessschritten realisiert werden, welche für beide funktionalen Komponenten verträglich sind, damit keine Beeinträchtigungen der Teilbereiche auftreten. Der **ASIC** dient als Substrat für die mikrofluidische Schicht, in welcher die (bio-)chemischen Prozesse zur Synthese und Analyse von Reagenzien ablaufen. Dabei werden integrierte Funktionsmodule wie etwa Pumpen, Ventile, Mischer oder Sensoren mit einer integrierten Elektronik, z. B. einer **CMOS**⁷-Schaltung, angesteuert und ausgelesen. Eine Versiegelungsschicht, wählbar aus unterschiedlichen Werkstoffen, wird zum Abschließen der Kanäle sowie als Schutz vor Umwelteinflüssen finalisierend auf die mikrofluidische Schicht aufgebracht.

Es wurde eine Technologieplattform geschaffen, die eine Integration der verschiedenen Komponenten des chemischen Labors auf einem Mikrochip ermöglicht. Abbildung 1.1 zeigt das Prinzipschaubild eines **ALMs** und führt die wichtigsten Argumente zur Realisierung des Gesamtkonzepts auf. Das mikrofluidische System sowie die verwendete Sensorik wird mit den bekannten standardisierten Mikrostrukturierungstechniken in einem so genannten *Back-end Process*⁸ auf den Mikrochip aufgebracht. Die monolithische Integration auf einem **CMOS-ASIC** ermöglicht eine höchst kompakte dreidimensionale

⁶engl. *application specific integrated circuit (ASIC)*

⁷engl. *complementary metal oxide semiconductor (CMOS)*

⁸engl. *The most general meanings concerning the terms front-end and back-end refers to the initial and the end stages of a process flow.*

Anordnung aller funktionalen Komponenten und zugleich, mit der Verwendung einer bedarfsgerecht entworfenen Mikroelektronik auf dem Siliziumchip, eine *On-Chip*-Kontrolle der Flüssigkeitsströmungen in den Mikrokapillaren sowie der elektrischen und optischen Sensorik.

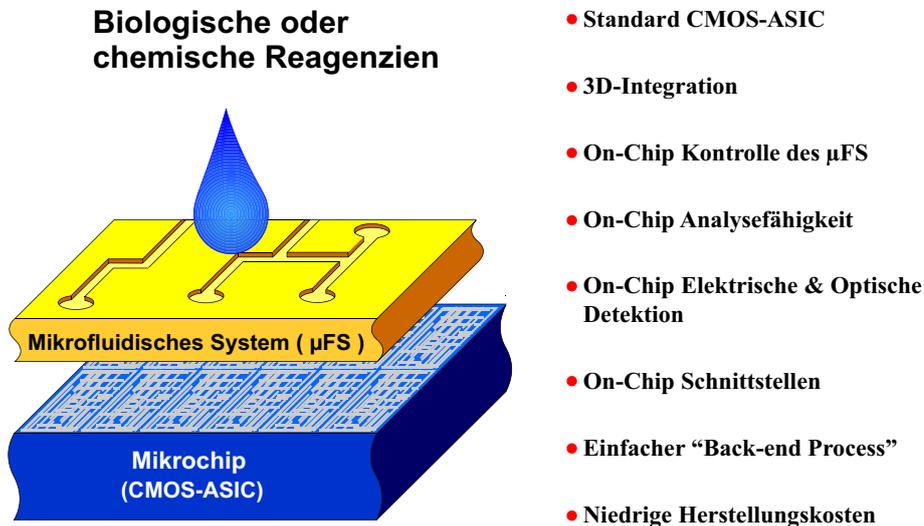


Abb. 1.1: Prinzipschaubild eines applikationsspezifischen *Lab-on-Microchips* (ALMs); aufgeführt sind die wichtigsten Argumente zur Realisierung des Gesamtkonzepts.

Über die vergangenen etwa 15 Jahre hinweg hat sich das Institut für Mikrosystemtechnik (IMT) zu einem erheblichen Teil mit Bildsensoren in TFA⁹-Technologie befasst. Die TFA-Technologie ermöglicht die Realisierung sehr leistungsfähiger CMOS-basierter Bildsensorensysteme *On-Chip*, wobei im TFA-Back-end Prozess kundenspezifische ASICs mit einem flächendeckenden optischen Sensor auf Basis amorphes Siliziums im PECVD¹⁰-Verfahren beschichtet werden. Dadurch steht die komplette Pixelfläche sowohl für die Pixelelektronik als auch für das photoempfindliche Bauelement zur Verfügung. Zu den Highlights der Entwicklungen gehören die Multispektraldiode und ein lokalautoadaptiver Bildsensor mit einem Dynamikbereich von über 120 dB [ZCS⁺98, LBK⁺00, LSB99, LWV⁺00, BLS⁺00]. Obwohl die Herstellungskosten von monolithisch integrierten Systemen auf halbleiterbasierenden Substraten aus heutiger Sicht in der Regel nicht den extremen Erfordernissen vieler *Low-Cost* Anwendungen genügen, sind sie für viele hochwertige Anwendungen, bei denen chemische Beständigkeit, Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit gefordert sind, das Mittel der Wahl. Darüber hinaus sinken die Herstellungskosten für sehr hohe Stückzahlen extrem ab.

Die Arbeiten am IMT zur Realisierung eines chemischen Labors auf dem Mikrochip zielen auf eine substanzielle Erweiterung der möglichen Funktionsmodule für einen ALM ab [CSS⁺03, SCS⁺03, SCK⁺04]. Dies beinhaltet die erforderliche Anpassung und Erweiterung der entwickelten Technologieplattform sowie die Erprobung und Qualifizierung von Modulen und Technologien an Hand von Kooperationen mit den Fachkollegen des Forschungszentrum für Mikro- und Nanochemie und -Technologie (C μ) [BBF⁺02, Wai05, SHB⁺06, Lin07]. Erste Schwerpunkte bildeten sich hierbei am IMT

⁹engl. *thin film on ASIC* (TFA)

¹⁰engl. *plasma enhanced chemical vapor deposition* (PECVD)

im Bereich der Entwicklung und Optimierung elektroosmotischer Mikropumpen, der Integration einer Mikrokapillarelektrophorese sowie der Integration verschiedener optischer Komponenten auf dem ALM aus. Weiterhin wurde ein mikrofluidischer/mikrooptischer Universalmessplatz zur Erprobung der Funktionsmodule konzipiert. Im Einzelnen werden diese Schwerpunkte nun kurz erläutert.

Die Realisierung einer programmierbaren Mikropumpe als Herzstück für das ALM-Fluidsystem wurde untersucht, und es sind Pumpen- [SSW⁺05b, Sch05] und Massensensorkonzepte [Lan04, Sch04, SLS⁺05] erarbeitet worden, um im nächsten Entwicklungsschritt die Rückkopplung zwischen gemessenem Durchflussvolumen und Pumpenantrieb über eine integrierte Mikroelektronik herzustellen. Generell gilt für miniaturisierte mechanische Pumpen, also Pumpen mit beweglichen Teilen, dass sie aufgrund ihrer großen Abmessungen und komplizierten Konstruktionen nur mit großem Aufwand in Planartechnik integrierbar sind. Von den nichtmechanischen Mikropumpen mit elektrischem Antrieb sind nur solche, die auf dem elektroosmotischen Effekt beruhen, von Bedeutung, da nach diesem Funktionsprinzip wässrige Lösungen mit sehr unterschiedlichen Leitfähigkeiten und *pH*-Werten gepumpt werden können [LS04]. Die AC¹¹ elektrokinetische Mikropumpe, bestehend aus einem auf dem Boden einer Mikrokapillare angeordneten asymmetrischen Elektrodenmuster, ist einfach herzustellen, hat aber den wesentlichen Nachteil, dass sie keinen hohen Arbeitsdruck erzeugen kann [SSK⁺03]. Eine effektive Pumpenwirkung beobachtet man nur kurze Zeit nach dem Druckausgleich im Kanal. Aus diesem Grunde wurde die Entwicklung auf DC¹² elektroosmotische Mikropumpen konzentriert [SSS⁺07a]. Zur Messung der Flussrate und damit zur Steuerung der DC elektroosmotischen Mikropumpe wurde, wie vorab erwähnt, ein monolithisch integrierter Massenflusssensor entworfen, realisiert und getestet.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit lag in der Trennung und Detektion chemischer Reagenzien auf dem Mikrochip. Beachtenswerte Ergebnisse zur Elektrophorese in Glaskapillaren wurden von JORGENSEN *et al.* [JL81] im Jahre 1981 veröffentlicht. EFFENHAUSER *et al.* [EMW93] integrierte das Konzept im Jahre 1993 als einer der ersten erfolgreich in einen Mikrochip aus Glas. Als Teil des Gesamt-ALMs wurde eine *On-Chip* elektrophoretische Separationsstrecke mit integrierter Leitfähigkeitsdetektion in einem monolithischen Aufbau realisiert [SWS⁺07]. Zur Abschätzung der elektrischen Eigenschaften, im Hinblick auf eine spätere Implementierung der Steuerungs- und Ausleseelektronik in Form eines ASICs, sowie zur Gewährleistung optimaler Separationseigenschaften wurden umfangreiche 3D-Simulationen mit dem Programm CFDR¹³ durchgeführt. Der CFD¹⁴-Code wird für die Berechnung verschiedener strömungsmechanischer Probleme herangezogen. Die Ergebnisse zeigen die Möglichkeiten und Grenzen des Analyseverfahrens sowie Optimierungsvorschläge, um die Trenneffizienz zu steigern. Selbst bei hohen Betriebsspannungen der Trennstrecke treten keine störenden Feldeffekte im Silizium auf. Die Steuerungs- und Ausleseelektronik wird somit nicht beeinflusst. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in [Sto06, SSW⁺07, SSS⁺07b] zusammengefasst.

Der in dieser Arbeit dargestellte wesentliche Teilschwerpunkt der Implementierung optischer Komponenten für den ALM gehörte mit zu den ersten am IMT verfolgten Sensorkonzepten. Ziel ist es beispielsweise fluoreszenzmarkierte chemische Substanzen im Fluidsystem zu detektieren. Dazu sind speziell für fluidische Anwendungen hochempfindliche integrierbare Photodetektoren auf Basis amorphem Siliziums entwickelt worden

¹¹engl. *alternate current* (AC)

¹²engl. *direct current* (DC)

¹³engl. *computational fluid dynamics research cooperation* (CFDR)

¹⁴engl. *computational fluid dynamics* (CFD)

[SSW+04, SSW+05a, SSW+05b, SSSB07b, SSSB07a, SLSB07a]. Die Strukturierung der im PECVD-Verfahren abgeschiedenen Dünnschichtdetektoren mit Kontaktierungs- und Isolationschichten aus transparentem Siliziumnitrid (Si_3N_4) und Zinkoxid (ZnO) wurde auf mit zwölf Reservoirbohrungen versehenen $150\ \mu\text{m}$ dünnen Deckglassubstraten zuerst in einem 3-Masken-Prozess erfolgreich realisiert. Die leitfähigen Zinkoxidschichten dienen dabei zum einen als elektrischer Frontkontakt des Dünnschichtdetektorstapels und zum anderen zur Abschirmung möglicher elektrischer Felder aus dem Fluid. Darüber hinaus bilden die durch das Siliziumnitrid getrennten Zinkoxidschichten ein einfaches optisches Filter dessen Transmission/Reflexion untersucht wurde. Die Isolation der vertikalen Flanken des Dünnschichtdetektorstapels konnte erfolgreich mit dem Polymer SU-8 in einem 4-Masken-Prozess demonstriert werden. Auf die Integration optischer Filterfunktionalitäten wurde hierbei verzichtet. Parallel zu der Entwicklung dünnschichtbasierender Halbleiterstrukturen auf den verwendeten Deckgläsern wurde auf dem Substrat die Strukturierung mikrofluidischer Elemente zur hydrodynamischen Fokussierung laminarer Strömungen entwickelt, numerisch simuliert und getestet.

1.2.2 Ein mikrofluidischer/mikrooptischer Universalmessplatz

Zur Charakterisierung der Dünnschichtdetektoren und anderer Funktionsmodule auf dem ALM wurde zuerst ein vorhandener spektraler Messplatz entsprechend erweitert. Darüber hinaus konnte im Rahmen einer Diplomarbeit, unter Verwendung vorhandener Komponenten aus Altgeräten im Anschaffungswert von einigen 100.000 € sowie mit ca. 10.000 € Neuinvestition, ein multifunktionaler Messplatz aufgebaut werden [Spi05].

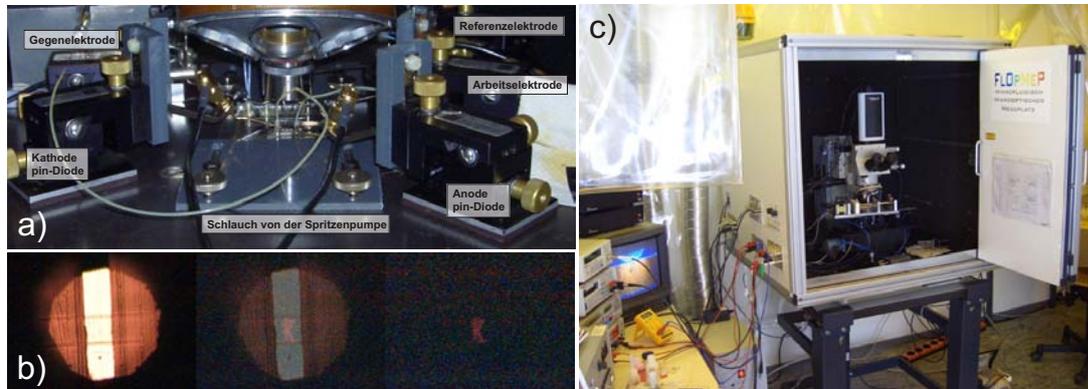


Abb. 1.2: a) Photographie des experimentellen ECL-Aufbaus innerhalb der Messbox mit Mikroskop und dem darunterliegenden ALM. b) zeigt in der Mitte die Überlagerung der rechten und linken mikroskopischen Aufnahme einer ECL Reaktion in einem Mikrokanal des ALM. c) Photographie der gesamten Messeinrichtung innerhalb einer Reinraumflowbox mit Mess- und Schnittstellenequipment.

Der Messplatz bietet einen Abluftanschluss, so dass innerhalb des Gehäuses entstehende Abwärme von beispielsweise der Mikroskopbeleuchtung abgeführt wird und innerhalb der Messbox eine ähnlich konstante Temperatur herrscht wie in der klimatisierten Umgebung. Weiterhin werden eventuell entstehende Dämpfe abgesaugt. Unter der weißen Außenwand befinden sich Metallplatten, die für eine elektromagnetische Abschirmung sorgen, und schwarze Dämmmatten, um Außenlicht abzuschirmen und innen auftretende Reflexionen zu absorbieren. Auch wurden alle Zuleitungen so angelegt, dass

kein Außenlicht in das Gehäuse eindringen kann. Der gesamte Beobachtungsplatz ist auf einem gasfederten Tisch montiert. Mit der Möglichkeit, die verschiedenen Komponenten fernzusteuern, kann somit erschütterungsfrei gearbeitet werden.

Abbildung 1.2a) zeigt eine Photographie des experimentellen ECL-Aufbaus innerhalb der Messbox mit Mikroskop und dem darunterliegenden ALM. Die nötigen elektrischen Kontakte zum Chip sind mit Hilfe magnetischer Messnadeln realisiert und die fluidische Kontaktierung erfolgt über ein Schlauchsystem von einer externen Spritzenpumpe zu den Reservoirs des Chips. In Abbildung 1.2b) wird in der Mitte die Überlagerung der rechten und linken mikroskopischen Aufnahme einer ECL Reaktion in einem Mikrokanal des ALM gezeigt. Eine Photographie der gesamten Messeinrichtung innerhalb einer Reinraumflowbox mit Mess- und Schnittstellenequipement ist in Abbildung 1.2c) dargestellt.

2 Grundlagen optischer Komponenten für den ALM

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen der für den applikationsspezifischer Lab-on-Microchip (ALM) realisierten optischen Komponenten dargestellt. Dazu gehören an erster Stelle die verwendeten Detektoren auf Basis amorphes Siliziums mit deren elektrischen und optischen Eigenschaften. Weiterhin werden die Zusammenhänge chemischer Sensorreagenzien im Hinblick auf deren optischer Anwendung in einem ALM betrachtet. Im dritten und letzten Abschnitt wird auf die Grundlagen der Lichtwellenleiter unter dem besonderen Gesichtspunkt der Nutzung eines flüssigen Lichtleiterkerns eingegangen.

2.1 Amorphes Silizium

Mit den Untersuchungen von CHITTICK *et al.* 1969 [CAS69] konnte entgegen der vorherrschenden allgemeinen Vorstellung gezeigt werden, dass amorphes Silizium dotierbar ist. Zu diesem Zeitpunkt begann die Nutzung von amorphem Silizium als Material für die Halbleiterelektronik, also knapp zwei Jahrzehnte später als die des kristallinen Siliziums. Amorphes Silizium weist keine Fernordnung in seiner atomaren Struktur auf. Folglich sind die Ansätze zur Beschreibung der elektronischen Struktur eines Materials, die sich im kristallinen Aufbau bewährt haben, wie z. B. das Theorem vom BLOCH [Kit06], nicht ohne weiteres auf das amorphe Material zu übertragen. Es existiert aber eine Nahordnung in der atomaren Struktur, die für die elektronische und optische Struktur eines Halbleiters maßgeblich ist. Im Mittel sind die Siliziumatome kovalent gebunden und die unmittelbare Umgebung eines Atoms entspricht derjenigen im kristallinen Silizium. Messungen der optischen Absorption und der temperaturaktivierten Leitfähigkeit am amorphen Silizium haben gezeigt, dass es sinnvoll ist, das Konzept des Bändermodells zur Beschreibung der elektronischen und optischen Eigenschaften beizubehalten. Zu beachten bleibt, dass eine Berechnung der Bandstrukturen amorpher Halbleiter im mathematischen Sinne erheblich komplexer im Vergleich zu kristallinen Materialien ist, da die amorphen Halbleiter in ihrer Struktur und energetischen Zustandsverteilung ein hohes Maß an Unordnung aufweisen.

Während kristallines Silizium als diskretes Merkmal eine scharfe Bandstruktur mit eindeutig definierter Bandlücke aufweist, stellt man bei Messungen an amorphen Siliziumstrukturen ein Verschmieren der Bandkanten fest. Aufgrund der fehlenden Fernordnung in der atomaren Struktur kommt es zu energetischen Fluktuationen im Verlauf der Bandkanten, was zu einer Verbreiterung der besetzbaren energetischen Zustände führt. In Abbildung 2.1 ist die schematische Darstellung einer bzgl. der Fermienergie symmetrischen dreidimensionalen Bandstruktur amorphes Siliziums dargestellt. Antisymmetrische Fluktuationen der Energie, welche entgegengesetzte Verschiebungen der Lage des Valenz- und Leitungsbandes verursachen würden, werden meist vernachlässigt (aus [Ell84]). Eine zweidimensionale Darstellung der Zustandsdichte an den Grenzen der konzipierten Bandkanten wird auf der linken Seite gezeigt (aus [Fri73]). Zum besseren Verständnis sei bemerkt, dass sich international die Bezeichnung E für Energie

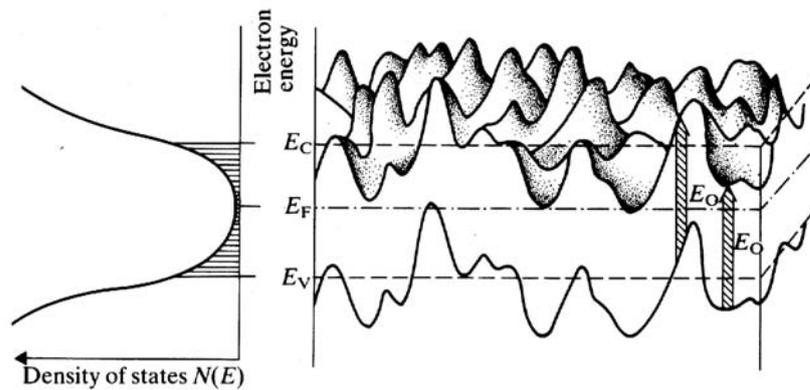


Abb. 2.1: Schematische Darstellung einer bzgl. der Fermienergie symmetrischen dreidimensionalen Bandstruktur amorpher Siliziums. Eine zweidimensionale Darstellung der Zustandsdichte an den Grenzen der konzipierten Bandkanten wird auf der linken Seite gezeigt (aus [Fri73]).

durchgesetzt hat. Im deutschen Sprachraum jedoch, speziell im Ingenieurbereich, hat die Bezeichnung W für die Energie zur Vermeidung der Verwechslung mit der elektrischen Feldstärke eine lange Tradition. In dieser Arbeit wird daher mit der Bezeichnung W für die Energie gearbeitet. In Abbildung 2.1 aus [Fri73] bezeichnet jedoch E_0 die optische Bandlücke, während $E_{V,C}$ die dem Konzept des Bändermodells entsprechenden Ladungsträgerenergien repräsentiert. Die Zustandsdichte DOS¹ beschreibt die Ladungsträgerzahl pro Energiezustand in Relation zur energetischen Lage derselben.

2.1.1 Elektronische Eigenschaften von amorphem Silizium

Als Folge der Bindungsunregelmäßigkeiten existieren im Material lokalisierte, also auf den Ort der Störstelle begrenzte, Zustände, die zwar von Ladungsträgern besetzt werden können, in denen sie aber nur eine sehr geringe Beweglichkeit aufweisen. Diese Zustände werden *Tail States*² genannt und bestimmen im Wesentlichen die Transporteigenschaften der Ladungsträger in den Bändern (*Trapping*³). Darüber hinaus existieren im Material als Folge der Bindungsunregelmäßigkeiten noch freie Valenzen der Siliziumatome, die keinen Bindungspartner gefunden haben und daher nicht abgesättigt sind. Diese Valenzen werden als *Dangling Bonds*⁴ bezeichnet und sind energetisch in der Mitte der Bandlücke angesiedelt. Sie können entweder mit einem oder zwei Elektronen besetzt sein oder aber vollständig unbesetzt bleiben und wirken sich wegen ihrer exponierten energetischen Lage bestimmend auf das Rekombinationsverhalten und die Lebensdauer der Ladungsträger aus.

Eine Nutzung des amorphen Siliziums als Material für die Halbleiterelektronik wird nach SPEAR *et al.* [SL75] erst möglich, wenn die Dichte der vorab beschriebenen *Dangling Bonds* auf ein erträgliches Maß reduziert wird, so dass, wie in Abbildung 2.2 zu sehen, eine um mehrere Größenordnungen niedrigere Zustandsdichte in der, dem Konzept des Bändermodells entsprechenden, Bandlücke $\Delta W = W_L - W_V$ entsteht. Erreicht

¹engl. **density of states (DOS)**: frei übersetzt „Zustandsdichte“

²engl. *tail states*: frei übersetzt „Randzustände“

³engl. *trapping center*: frei übersetzt „Einfangzentrum“

⁴engl. *dangling bonds*: frei übersetzt „Baumelnde Bindungen“, besser „tiefe Defektzustände“

wird dies, indem man die freien Valenzen durch Anlagerung von Wasserstoffatomen während der Deposition des amorphen Materials absättigt. Die Herstellung des nunmehr hydrogenisierten amorphen Siliziums ($a\text{-Si:H}$) erfolgt in einem PECVD-Prozess aus Silan (SiH_4) bei Temperaturen von ca. $200 - 300^\circ\text{C}$, bei dem das Ausgangsgas Silan thermisch zersetzt wird und auf einem Trägersubstrat kondensiert. Die *Dangling Bond*-Zustände sind wegen der Unordnung im amorphen Netzwerk energetisch in der Mitte der Bandlücke. Außerdem hängt die Energie eines Defektzustandes auch von seinem Ladungszustand bzw. von seiner Besetzung ab und ist damit an die Lage des (Quasi-)Fermiveneaus nach der Neutralitätsbedingung gekoppelt. So befinden sich die einfach besetzten, neutralen Defektzustände D^0 und die unbesetzten, positiv geladenen Defektzustände D^+ bei der gleichen Energie und besitzen Donatorcharakter. Die doppelt besetzten, negativ geladenen Defektzustände D^- sind um die so genannte Korrelationsenergie verschoben und besitzen Akzeptorcharakter. Ein Elektron im Zustand D^- benötigt somit aufgrund elektrostatischer Kräfte weniger Energie für den Wechsel ins Leitungsband.

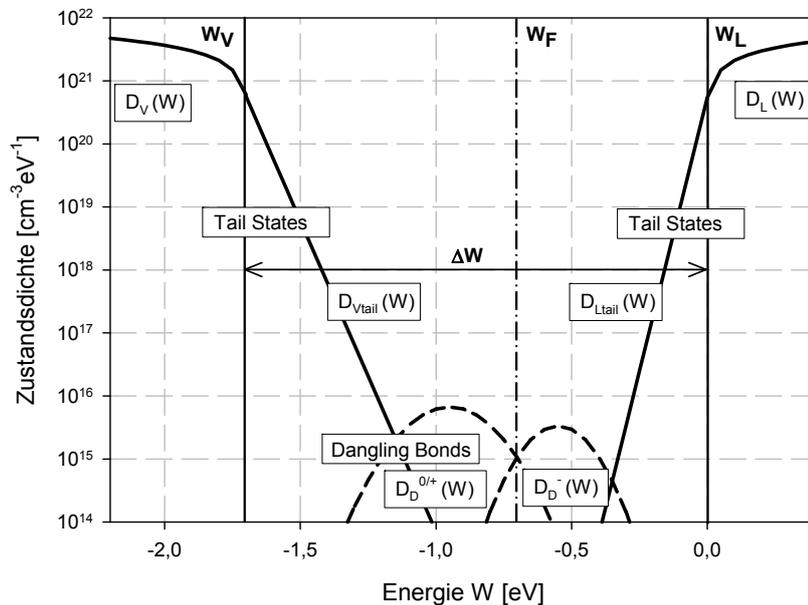


Abb. 2.2: Schematischer Verlauf der Zustandsdichteverteilung im Bereich der Bandlücke für intrinsisches $a\text{-Si:H}$ nach dem Standardmodell von MOTT [MD79, Str91].

Abbildung 2.2 zeigt den vorab beschriebenen schematischen Verlauf der Zustandsdichteverteilung im Bereich der Bandlücke für intrinsisches $a\text{-Si:H}$ nach dem Standardmodell von MOTT [MD79, Str91] mit den im folgenden Text angegebenen Parametern. Für die Zustandsdichten D_L, D_V lässt sich der folgende Zusammenhang nach [Ric00] herleiten :

$$D_V(W) \propto N_V \cdot \sqrt{W - W_V} \quad (2.1)$$

$$D_L(W) \propto N_L \cdot \sqrt{W_L - W} \quad (2.2)$$

Im Folgenden wird der Verlauf aus Abbildung 2.2 dargestellt und eingehender betrachtet. Die ausgedehnten Zustände im Bereich des Leitungs- und des Valenzbandes verlaufen, wie die Gleichungen 2.1 und 2.2 zeigen, wurzelförmig über der Energie. Die Ausgangswerte der Zustandsdichten $N_{V,L} = 6,7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} (\text{eV})^{-1}$ in den Bändern sowie die in den folgenden Gleichungen verwendeten Parameter wurden für die modellhafte

Darstellung, hier für eine intrinsische a-Si:H Schicht, mit Hilfe der aus der Subbandspektroskopie bekannten CPM⁵-Messmethode extrahiert oder aber aus der Literatur [Ley98] entliehen.

Zur Definition der Bandlücke kann wegen des Verschmierens der Bandkanten nicht einfach die Lage der Zustandsdichten herangezogen werden. Daher wird bei amorphen Halbleitern der Übergang zwischen den ausgedehnten Zuständen in den Bändern und den lokalisiert auftretenden Defektzuständen an den Bandkanten zur Definition einer sogenannten Beweglichkeitslücke⁶ zwischen den Bändern genutzt. In Abbildung 2.2 wurden die Valenz- und Leitungsbandenergien $W_{V_{Tail}} = -1,725 \text{ eV}$ und $W_{L_{Tail}} = 0,0125 \text{ eV}$ zugeordnet, so dass der Verlauf der *Tail States* von den Bandkanten, wie in den Gleichungen 2.3 und 2.4 angegeben, exponentiell abfällt und eine Bandlücke von $\Delta W = 1,7 \text{ eV}$ definiert. Die weiteren Parameter sind $N_{0V_{Tail}} = 10^{21} \text{ cm}^{-3}(\text{eV})^{-1}$, $N_{0L_{Tail}} = 9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}(\text{eV})^{-1}$ sowie $W_{0V} = 44 \text{ meV}$ und $W_{0L} = 25 \text{ meV}$.

$$D_{V_{Tail}}(W) \propto N_{0V_{Tail}} \cdot \exp\left(\frac{W_{V_{Tail}} - W}{W_{0V}}\right) \quad (2.3)$$

$$D_{L_{Tail}}(W) \propto N_{0L_{Tail}} \cdot \exp\left(\frac{W - W_{L_{Tail}}}{W_{0L}}\right) \quad (2.4)$$

Eine Beschreibung der *Dangling Bonds* erfolgt nach dem Standardmodell von MOTT [MD79, Str91] in den Gleichungen 2.5 und 2.6. Hierin sind die energetischen Positionen der unterschiedlichen Ladungsträgerzustände $D^{+/0/-}$ zu je zwei gaußförmig angenäherten Dichteverteilungen in der Bandlücke zugeordnet. Dominierend sind die Elektronenübergänge vom Valenzband (bzw. Valenzband-Tail) ins Leitungsband (bzw. Leitungsband-Tail) sowie die Übergänge von einfach und doppelt besetzten Defektzentren in das Leitungsband [Gie96]. Darüber hinaus sind weiterhin noch Übergänge vom Valenzband (bzw. Valenzband-Tail) zu nicht besetzten oder einfach besetzten Defekten in der Bandmitte möglich. Die Defektdichten sind aus CPM-Messungen mit $N_{0D}^{0/+} = 6,66 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}(\text{eV})^{-1}$, $N_{0D}^- = 3,33 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}(\text{eV})^{-1}$ bestimmt. Üblicherweise werden in der Literatur [Ley98] für die Schwerpunkte der energetischen Lage der jeweiligen Defekte bei einem Bandabstand von $\Delta W = 1,7 \text{ eV}$ die Werte $W_D^{0/+} = -0,95 \pm 0,13 \text{ eV}$ und $W_D^- = -0,55 \pm 0,1 \text{ eV}$ angenommen.

$$D_D^{0/+}(W) \propto N_{0D}^{0/+} \cdot \exp\left(\frac{-\left(W - W_D^{0/+}\right)^2}{2 \cdot (0,13 \text{ eV})^2}\right) \quad (2.5)$$

$$D_D^-(W) \propto N_{0D}^- \cdot \exp\left(\frac{-\left(W - W_D^-\right)^2}{2 \cdot (0,1 \text{ eV})^2}\right) \quad (2.6)$$

2.1.2 Optische Eigenschaften von amorphem Silizium

Die optischen Eigenschaften amorpher Festkörper sind deutlich verschieden von denen kristalliner Festkörper. Allgemein wird der Einfluss von Materie auf eine elektromagnetische Welle mit Hilfe des komplexen Brechungsindex $N(\lambda)$ beschrieben.

$$N(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda) \quad (2.7)$$

⁵engl. constant photocurrent measurement (CPM): übersetzt „Konstante Photostrom Messung“

⁶engl. mobility gap

Der Realteil des komplexen Brechungsindex beschreibt das Verhältnis der Vakuumlichtgeschwindigkeit zur Ausbreitungsgeschwindigkeit der Lichtwelle im Material, während der Imaginärteil - auch Extinktionskoeffizient $k(\lambda)$ genannt - ein Maß für die Dämpfung der Welle ist. Für die optische Absorption und den Extinktionskoeffizient gilt nach [BW99] der Zusammenhang:

$$\alpha = \frac{4\pi \cdot k}{\lambda} \quad (2.8)$$

Für amorphes Siliziums wird ein gegenüber kristallinem Silizium etwa 20fach höherer optischer Absorptionskoeffizient festgestellt [ZWC77], was insbesondere auf den Umstand zurückzuführen ist, dass a-Si:H sich, im Gegensatz zu kristallinem Silizium, wie ein direkter Halbleiter verhält. Vom UV⁷- bis in den NIR⁸-Bereich des Spektrums ist die Absorption von elektronischen Übergängen bestimmt, die in Kapitel 2.1.1 beschrieben werden. Nach [TGV66, Cod84] erfolgt aus der Betrachtung der Absorptionswahrscheinlichkeit eines Photons der Energie $h\nu$ die Bestimmung des spektralen Verlaufs des Absorptionskoeffizienten nach dem Superpositionsprinzip. Demnach ist gemäß des Prinzips der Energieerhaltung die Absorption eines Photons mit der Anregung eines Ladungsträgers aus einem besetzten energetischen Zustand in einen freien Zustand eines höheren Energieniveaus verknüpft.

$$\alpha(h\nu) \propto \frac{P^2(h\nu)}{h\nu} \cdot \int D_V(W) f^n(W) \cdot D_L(W + h\nu) (1 - f^n(W + h\nu)) dW \quad (2.9)$$

Gleichung 2.9, nach [Rie00], beschreibt die Absorption eines Photons der Energie $h\nu$ die proportional zum Energieintegral der Produkte aus den jeweiligen Zustandsdichten und deren Besetzungsstatistik ist. Neben den Zustandsdichten in Valenz- und Leitungsband bezeichnet $f^n(W)$ die Fermifunktion, welche die Besetzung der Zustände regelt. Weiterhin ist $P^2(h\nu)$ das so genannte mittlere Impuls-Matrixelement, welches die Impulserhaltung berücksichtigt, um z. B. bei indirekten Halbleitern, die Anregung von Ladungsträgern über eine Differenz des Impulsvektors hinweg mit Hilfe von Gitterschwingungen (Phononen) beschreiben zu können. Da die Erhaltung des Impulses für das a-Si:H nach [JKT⁺85] als gesichert angesehen werden kann, wird $P^2(h\nu)$ üblicherweise als konstant angenommen.

Zur Diskussion der Lösungen des Integrals in Gleichung 2.9 werden im Weiteren die in Abbildung 2.3 dargestellten Bereiche gesondert betrachtet. Dargestellt ist der optische Absorptionskoeffizient von a-Si:H aufgetragen über der Energie bzw. der Wellenlänge nach Daten entliehen aus [Cod84]. In dem Bereich A aus Abbildung 2.3 wird Absorption den Übergängen von *Dangling Bonds* aus der Bandmitte hin zum Leitungsband zugeordnet. Das bei niedrigen Energien im infraroten Spektralbereich erkennbare Plateau wird als Defektschulter bezeichnet und ist ein Maß für die Ermittlung der absoluten Anzahl der Defekte. Bereich B zeigt eine exponentielle Abhängigkeit der Absorption über einen im Vergleich zu kristallinen Halbleitern relativ großen Energiebereich. Dieses Verhalten beruht auf Übergängen vom Valenzband-*Tailstate* zum Leitungsband-*Tailstate*. Die als Urbachenergie W_U bezeichnete reziproke Steigung des Absorptionskoeffizienten ist mit der Steigung des Valenzband-*Tails* verknüpft und kann als ein Maß für die Unordnung der amorphen Struktur herangezogen werden. Der Absorptionskoeffizient im Bereich B kann dabei wie folgt beschrieben werden:

$$\alpha_{\text{Urbach}}(h\nu) \propto \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{h\nu}{W_U}\right) \cdot \quad (2.10)$$

⁷engl. ultraviolet (UV): übersetzt „Ultraviolet“

⁸engl. near infrared (NIR): übersetzt „Nahinfrarot“

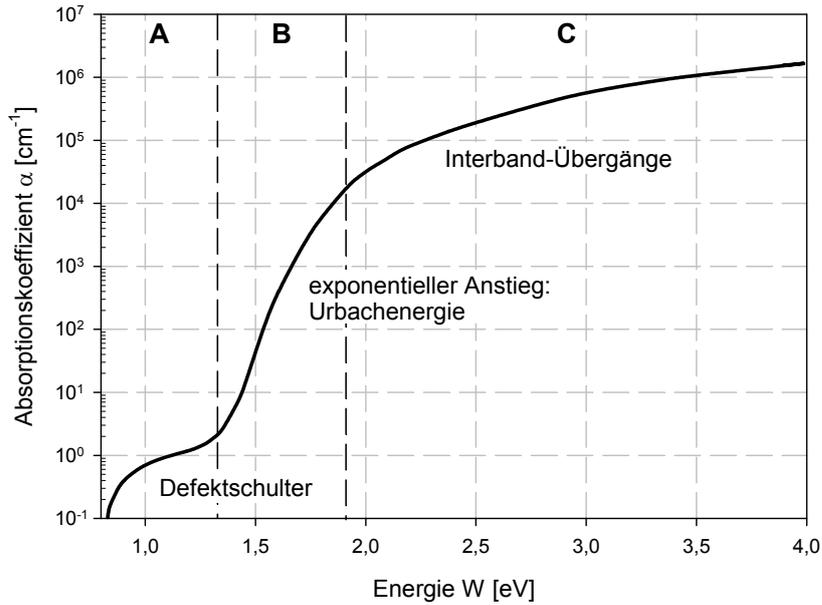


Abb. 2.3: Optischer Absorptionskoeffizient von *a-Si:H* aufgetragen über der Energie bzw. der Wellenlänge nach Daten entliehen aus [Cod84].

Da die Zustandsdichte an den definierten Bandkanten nicht völlig verschwindet, verschwindet auch der Absorptionskoeffizient nicht an dieser Stelle. Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen, wird eine weitere wichtige Kenngröße, der optische Bandabstand W_0 , eingeführt [TGV66]. Trägt man den Verlauf von $\sqrt{\alpha(h\nu)} \cdot h\nu$ über der Energie $h\nu$ auf, so ergibt sich bei Extrapolation des Verlaufs mit den Energiewerten jenseits der Fundamentalabsorption eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der Energieachse den optischen Bandabstand definiert. Im Vergleich zur definierten Beweglichkeitsbandlücke ist der optische Bandabstand geringfügig kleiner [WLHK89].

Die Absorption im Bereich C erfolgt hauptsächlich durch Interbandübergänge zwischen Valenz- und Leitungsband. Analog zu den kristallinen Halbleitern entspricht die Vorgehensweise zur Ermittlung des Absorptionskoeffizienten dem Abzählen der diskreten Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung [Sze81]. Außerdem wird im Rahmen der so genannten 0K-Näherung angenommen, dass alle Valenzbandzustände besetzt sowie alle Leitungsbandzustände unbesetzt sind, so dass die Fermifunktion entweder eine 0 oder aber eine 1 als Beitrag liefert. Der Verlauf folgt, wie in Gleichung 2.11 beschrieben, einem Potenzgesetz⁹ unter Annahme der Zustandsdichten nach Gleichung 2.1 und 2.2.

$$\alpha(h\nu) \propto \frac{1}{h\nu} \cdot (h\nu - (W_L - W_V))^2 \quad (2.11)$$

Das amorphe Silizium wird häufig in so genannten Dünnschichtsystemen eingesetzt. Dies sind im Besonderen großflächige Anwendungen, wie z. B. Solarzellen, welche auf unterschiedlichsten Substraten realisiert werden oder Bildaufnahme- sowie Bildwiedergabesysteme. Die guten Absorptionseigenschaften des Materials werden durch die mäßigen elektrischen Transporteigenschaften relativiert. So ist z. B. die freie Beweglichkeit der

⁹Für kristalline Halbleiter ist die Erhaltung der Quantenzahlen zu berücksichtigen, d.h. indirekte Ladungsträgerübergänge benötigen den Beitrag eines Phonons. In diesem Fall kann der Exponent in Gleichung 2.11 z. B. 0,5 oder 1,5 sein. Im Fall amorpher Halbleiter wird nach [MD79] nur die Energieerhaltung berücksichtigt, so dass der Exponent in Gleichung 2.11 zwei ist.

Elektronen in **a-Si:H** etwa um den Faktor 100 kleiner als in kristallinem Silizium [MS88]. Aufgrund der kleinen ambipolaren Diffusionslänge ($< 180\text{nm}$) [FFK⁺95] des amorphen Materials sind Strukturen notwendig, die nicht die Diffusion der photogenerierten Ladungsträger ausnutzen, sondern ein elektrisches Feld zur Trennung der generierten Ladungsträger verwenden, wie z. B. für Photodioden bei pin- oder nip-Strukturen [Cra81]. Grundsätzlich eignen sich sowohl Schottky- als auch pin-Dioden als schwarz/weiß Detektoren. Bei Schottky-Dioden ist jedoch eine größere Abhängigkeit des Dunkelstromes von Temperaturschwankungen vorhanden und man sieht ein um etwa eine Größenordnung langsames Einschwingverhalten. Besonders beachtenswert ist die Eigenschaft, dass der Bandabstand durch Zugabe von Germanium verringert bzw. durch Zugabe von Kohlenstoff vergrößert werden kann. Dies eröffnet die Möglichkeit, Dünnschichtbauelemente aus **a-Si:H** herzustellen, deren Bandabstand gezielt veränderbar ist [Rie00].

2.2 Grundlagen chemischer Sensorreagenzien

Die Energieabsorption durch Materie kann zur Reemission von elektromagnetischer Strahlung führen. Bewirkt die aufgenommene Energie nach [vBW87] nicht nur eine Erhöhung des Wärmeverrats der Materie, sondern auch die Bildung von angeregten Zuständen, so bezeichnet man deren strahlenden Zerfall allgemein als Lumineszenz. Weiterhin kann die Lumineszenz einerseits noch in die beiden Fälle Fluoreszenz und Phosphoreszenz, siehe Kapitel 2.2.2, andererseits auch nach der Art der Energiezufuhr unterteilt werden.

- Photolumineszenz: Lumineszenz als Ergebnis einer Absorption von elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten, sichtbaren oder im nahen infraroten Bereich.
- Elektrolumineszenz: Die Emission von Licht wird durch Anlegen eines elektrischen Feldes hervorgerufen.
- Thermolumineszenz: Erhöhung des Energiegehalts eines Elektrons durch thermische Einwirkung.
- Radiolumineszenz: Hervorgerufen durch Teilchenbeschuss, z. B. Elektronen oder α -Teilchen. Die einfallende Strahlung führt dann zur Lumineszenz.
- Chemilumineszenz: Bei dieser Form der Lumineszenz liefert eine chemische Reaktion die Energie, um ein Elektron in einen höheren Energiezustand zu heben. Die Reaktion kann zwischenmolekular oder innermolekular stattfinden.
- Biolumineszenz: Sichtbare Chemilumineszenz von lebenden Organismen.
- Fluoreszenz: Photolumineszenz eines Singulett/Singulett/Einzeltteilchens im elektronisch angeregten Zustand, welches nach sehr kurzer Lebensdauer wieder in den Grundzustand zurückkehrt.
- Phosphoreszenz: Photolumineszenz eines Elektrons von einem Triplettzustand, welcher langlebiger ist, bevor es wieder in den Grundzustand zurückkehrt.

2.2.1 Chemilumineszenz

Unter Chemilumineszenz versteht man einen wohldefinierten Ausschnitt aus der Vielzahl bekannter Lumineszenzerscheinungen, bei der die Emission von Licht in kausalem Zusammenhang mit einer bestimmten chemischen Reaktion steht. Die Wurzeln der Chemilumineszenz reichen bis in die Zeit der Alchimisten zurück. 1669 entdeckte der Hamburger Alchimist und Apotheker H. H. BRAND die Chemilumineszenz des weißen Phosphors durch das Eindampfen menschlichen Harns. Das Ergebnis der Entdeckung enthielt

einen festen, gelblichen Rückstand. Diesen erhitzte er und beobachtete dabei ein fahlweißes Schimmern. Dieser leuchtende Stoff bekam den Namen *Phosphorus mirabilis*¹⁰. Wie man erst sehr viel später herausfand, wird im Urin Ammoniumdihydrogenphosphat ($[\text{NH}_4]\text{H}_2\text{PO}_4$) zu Natriummetaphosphat ($[\text{NaPO}_3]_n$) pyrolysiert und anschließend zu Phosphor reduziert. Phosphor selbst reagiert mit Sauerstoff unter Lichtemission. Das Leuchten des Phosphors ist jedoch keine Phosphoreszenz, sondern Chemilumineszenz. Erst 100 Jahre später konnte der Chemiker SCHEELE dieses Phänomen erklären, indem er erstmals durch eine gezielte, künstliche Synthese von Knochenasche und Magnesiumpulver Phosphor herstellte [Ste88]. E. MITSCHERLICH (1794 -1863) entwickelte erstmals ein Verfahren, mit dem Phosphorvergiftungen schnell und zuverlässig nachgewiesen werden konnten. Der Mageninhalt des Opfers wurde eingedampft. Lag eine Vergiftung mit weißem Phosphor vor, konnte man eine grünelbe Chemilumineszenz feststellen [Ste88].

Bei der Chemilumineszenz spricht man vom Ausstrahlen von „kaltem Licht“ auf Grund chemischer Reaktionen. Kaltes Licht meint einen Oxidationsprozess, bei dem die Reaktionsenergie nicht in Form von Wärme, sondern ausschließlich als Lichtenergie abgegeben wird. Dies bedeutet, dass die von einer chemilumineszierenden Substanz ausgesandte Strahlung in einem bestimmten Spektralbereich eine größere Intensität besitzt als sie ein schwarzer Körper von gleicher Temperatur aussenden würde. Chemilumineszenz kann vom UV-, VIS- bis hin zum IR-Spektralbereich auftreten und wurde in ihrer bis heute bekannten Form von RADZISZEWSKI 1877 beschrieben¹¹.

Nach [Atk93] erfordert im sichtbaren Spektralbereich die Emission von Lumineszenzlicht eine Anregungsenergie von $14000 - 25000 \text{ cm}^{-1}$, was $160 - 300 \text{ kJ/mol}$ entspricht. Zur Lumineszenz kommen daher nur solche Stoffsysteme in Betracht, bei denen entsprechend hohe Reaktionsenthalpien in einem einzigen Schritt freigesetzt werden. Chemilumineszenz erfolgt von einem angeregten Singulett-Zustand aus, so dass die Emission des angeregten Moleküls mit dessen Fluoreszenz identisch ist. Zur Aufklärung des Chemismus und der Kinetik von Chemilumineszenzreaktionen dient die Ermittlung der emittierenden Spezies sowie der Quantenausbeute¹². Im Allgemeinen ist diese bei der Chemilumineszenz sehr klein, z. B. 0,05 beim Luminol¹³. Häufig wird bei der Chemilumineszenz die freigesetzte Reaktionsenthalpie auf ein Aktivatormolekül übertragen, dessen Fluoreszenz dann beobachtet wird. Dieses Molekül nimmt jedoch nicht an der eigentlichen Reaktion teil [Atk93]. Es gibt essenziell vier Punkte, welche chemilumineszierende Reaktionen klassifizieren:

- Die Leuchtkraft der Lichtemission. Einige sehr undeutliche Emissionen sind klassifiziert als ultra schwache Chemilumineszenz¹⁴.
- Der Zustand, in dem die chemilumineszierende Reaktion abläuft. Ob z. B. ein angeregter Zustand emittiert, die Reaktion die Emission verursacht oder aber bei welchem Aggregatzustand diese auftritt (im gasförmigen, flüssigen oder auch in Mischzuständen von gasförmig-flüssigen, gasförmig-festen, flüssig-flüssigen oder flüssig-festen Zuständen).
- Nach der Art der chemilumineszenten Reaktion, d. h. ob organisch oder anorganisch.

¹⁰Wird ins Deutsche mit „Stein des Lichtes“ übersetzt [Ste88].

¹¹Beobachtet wurde die Umsetzung von einfachen organischen Verbindungen, z. B. die Oxidation von Sauerstoff mit einer alkalischen Lösung, die kaltes Licht emittiert.

¹²Die Anzahl der Photonen, die pro umgesetztem Molekül bei der Chemilumineszenzreaktion abgestrahlt werden.

¹³3-Amino-Phthalsäurehydrazid ($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$), welches Verwendung bei der Spurensicherung zum Nachweis von Blutresten findet.

¹⁴engl. ultraweak chemiluminescence

- Und nach dem Bedarf einer Akzeptorsubstanz, auf welche die Energie von dem anfänglich angeregten Produkt der chemilumineszierenden Reaktion übertragen wird, um dann zum eigentlichen Lichtemitter zu werden.

Ausführlich sei zum zuletzt aufgeführten Punkt bemerkt, dass man zwei Typen von chemilumineszierenden Reaktionen unterscheidet, nämlich die direkten und die indirekten Reaktionen. Der direkte Typ generiert aus seiner Reaktion den angeregten Molekülzustand, welcher verantwortlich für die Lichtemission ist. Im Gegensatz dazu ist im indirekten Typ das angeregte Produkt der Reaktion nicht der tatsächliche Lichtemitter, aber es transformiert seine Energie auf einen Akzeptor, welcher dann Licht emittiert.

Zur Charakterisierung von Chemilumineszenzen dienen maßgeblich folgende Parameter:

- Die Intensität des ausgesandten Lichts.
- Die Energie der ausgesandten Strahlung.
- Die Geschwindigkeit der Lichtintensitätszu- und abnahme während des Chemismus.
- Die Polarisation des Lichts, falls vorhanden.

Weiterhin gilt für chemilumineszente Reaktionen, dass ausreichend Energie in der Reaktion vorhanden sein muss, um entsprechende Photonen zu erzeugen. Zweitens muss die Bildung des angeregten chemischen Produktes mit den Grundgesetzen der Quantenmechanik übereinstimmen. Die Moleküle müssen sich also nicht nur im elektronisch angeregten Zustand befinden, sondern auch in der Lage sein, Photonen direkt zu emittieren oder deren Energie auf entsprechende Moleküle zu transferieren.

Eine detaillierte Beschreibung dieser Vorgänge erfordert ein ausführliches Studium der quantenmechanischen und thermodynamischen Gesetze, wie sie z. B. in [Cam88] beschrieben werden. Maßgeblich für die physiko-chemischen Vorgänge ist die so genannte Freie Enthalpie:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.12)$$

wobei ΔG die Freie Enthalpie¹⁵, ΔH die Enthalpieänderung und ΔS die Entropieänderung bezeichnet.

Im Rahmen dieser Arbeit wird vor allem auf die Kombination von Elektro- und Chemilumineszenz eingegangen. Bei der Chemilumineszenz wird chemische Energie in elektronische oder seltener in Schwingungsenergie umgesetzt. Dabei wird vorausgesetzt, dass diese Energiefreisetzung in einem Schritt, d. h. nicht in zahlreichen Stufen erfolgt. Der Vollständigkeit halber sei bemerkt, dass Chemilumineszenz häufig bei chemischen Prozessen auftritt, in denen energiereiche, instabile Zwischenstufen entstehen und sofort wieder zerfallen. Obwohl die Aufklärung dieses Reaktionsmechanismus vieler Chemilumineszenz-Reaktionen nach [Ste88] nicht endgültig abgeschlossen ist, wurde das Konzept der Bildung so genannter energiereicher Vierringsysteme (Dioxetane) in vielen Fällen experimentell bestätigt.

2.2.2 Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Die Fluoreszenz wie auch die Phosphoreszenz sind Teilgebiete der Lumineszenz. Die Anregung fluoreszenter bzw. phosphoreszenter Stoffe kann auf vielfältige Weise geschehen. In diesem Kapitel wird aber davon ausgegangen, dass sie durch Lichteinstrahlung vonstatten geht, wobei die eingestrahlenen Photonen durch das Molekül absorbiert wurden. Die

¹⁵Wird auch als GIBBS'sche Freie Energie bezeichnet.

beiden in diesem Kapitel beschriebenen Phänomene werden sehr häufig in der Diagnostik und in der optischen Spektroskopieanalyse zur Anwendung gebracht. Das Phänomen der Fluoreszenz wurde im Jahre 1565 an Flussspat beobachtet und die ersten Phosphoreszenzmessungen wurden 1858 von E. BECQUEREL durchgeführt. Er setzte damit die ersten Beobachtungen von P. HEINRICH (1758-1825) fort, der zeigen konnte, dass alle Alkalien und die alkalischen Erden mit ihren Salzen nach Lichtinduktion phosphoreszieren [Ste88].

Der Mechanismus von Fluoreszenz und Phosphoreszenz lässt sich anhand eines Atoms oder Moleküls erklären, welches nach Energieabsorption eines Photons von einer elektromagnetischen Welle angeregt ist. Die Absorption eines Photons hebt ein Elektron eines Moleküls vom LUMO¹⁶ auf das HOMO¹⁷, es findet eine Anregung des Moleküls statt. Voraussetzung hierfür ist, dass die Frequenz der eingestrahlten Photonen mindestens der Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand, Singulett- oder Triplettzustand, entspricht.

Elektronenpaare in einem Orbital haben aufgrund des PAULI-Prinzips einen entgegengesetzten *Spin*¹⁸. Wird nun ein Elektron auf ein energetisch höheres Orbital angeregt, so muss es seinen *Spin* beibehalten. Jedoch existieren auch Zustände, in denen die Elektronen ihren *Spin* ändern und damit den gleichen *Spin* zu ihrem vorherigen Partner aufweisen, die so genannten Triplettzustände. Nach den Regeln der Quantenmechanik sind Übergänge von einem Singulett- zu einem Triplettzustand aufgrund der *Spin*erhaltung ausgeschlossen. Liegt jedoch ein Triplettzustand energetisch nahe an einem Singulettzustand, so kann die Paarung des Elektronenspins unter Einwirkung eines externen Moments aufgehoben werden. Dies passiert z. B. bei Molekülen mit schweren Elementen, deren Kerne starke Magnetfelder ausüben und dadurch die *Spins* umkehren können [Atk96].

Diese Systemübergänge¹⁹ definieren den Unterschied zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz und laufen wie folgt beschrieben ab. In Abbildung 2.4 ist der Singulettzustand und der Triplettzustand mit S_1 und T_1 bezeichnet. Wurde ein Stoff in einen energetisch höher liegenden Zustand als den ersten angeregten Singulettzustand gebracht, so relaxiert er strahlungslos innerhalb von ca. 10^{-14} sec in den S_1 -Zustand. Von dort fällt der angeregte Zustand in seinen energetischen Grundzustand S_0 , indem er die Energiedifferenz unter Aussendung eines Lichtquants abgibt. Dieser Vorgang dauert in der Regel ca. 10^{-9} sec . Das Phänomen der Fluoreszenz beobachtet man meist bei Molekülen, die in ihrem Aufbau recht starr sind, während es den elastischeren Molekülen gelingt, die überschüssige Energie über Stöße an ihre Umgebung abzugeben.

In der Regel treten Absorptionsbanden von Molekülen in Lösung oder als Festkörper nicht direkt als scharfe Energielinien auf, sondern erstrecken sich häufig über einen gewissen Frequenzbereich, da die elektronische Anregung von Schwingungs- und Rotationszuständen (v_0 - v_3) begleitet ist. Dies kann durch das FRANK-CONDON-Prinzip [Sch00] beschrieben werden, welches in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt ist.

Im ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 besitzt ein Molekül infolge der Verschiebung von Elektronen aus bindenden oder nichtbindenden in antibindende Orbitale eine vom Grundzustand S_0 verschiedene Geometrie. Der elektronische Übergang geht so schnell vonstatten, dass die viel schwereren Kerne hierauf nicht schnell genug reagieren

¹⁶engl. *lowest occupied molecular orbital (LUMO)*

¹⁷engl. *highest occupied molecular orbital (HOMO)*

¹⁸engl. Drall

¹⁹engl. intersystem crossing

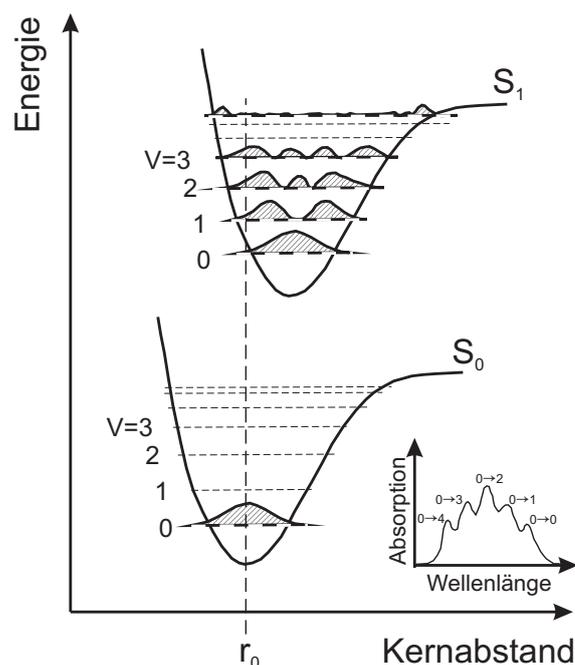


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Energiezustände als Funktion des Kernabstandes nach dem FRANK-CONDON-Prinzip [Sch00].

können. Daher findet der Übergang vom elektronischen Grundzustand in einen angeregten elektronischen Zustand mit der größtmöglichen Intensität statt. Außerdem lässt sich mit Hilfe der Verschiebung der energetischen Potentialtöpfe mit ihren Elektronenkonzentrationen aus der Wellenfunktion ermitteln, welcher Übergang am wahrscheinlichsten und damit bzgl. der Emission am intensivsten ist. Aus den energetischen Abständen lassen sich JABLONSKI-Diagramme ableiten (Abbildung 2.5), die wiederum die Wellenlängen liefern ($\Delta W = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{\Delta W}hc$). Damit hat man alle nötigen Informationen, um das Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektrum herzuleiten.

Wie in Abbildung 2.5 dargestellt, führen die meisten Anregungsübergänge zu Energieniveaus, die höher liegen als die Unterkante des ersten angeregten Zustandes. In diesem Fall fällt der Stoff zu der energetischen Unterkante, indem er die überschüssige Energie strahlungslos an die molekulare Umgebung abgibt. Dieser Energieverlust führt zu der bekannten STOKES-Verschiebung, welche die Differenz der Wellenlängen zwischen dem Absorptions- und dem Fluoreszenzmaximum angibt. Da nach der Anregung durch Absorption immer Energie verloren geht, ist das Fluoreszenz- (bzw. Phosphoreszenz-) Spektrum immer zu größeren Wellenlängen hin verschoben.

In der Anwendung lassen sich heute feinste Unterschiede in dieser Verschiebung detektieren, wodurch man mehrere gleichzeitig verwendete Farbstoffe unterscheiden, aber auch auf den energetischen Zustand des Moleküls und seiner Umgebung schließen kann. Ebenso lässt sich erkennen, warum viele Absorptions- und Emissionsspektren auf der Wellenlängenachse eine Spiegelsymmetrie aufweisen. Die Übergänge zu den verschiedenen angeregten Zuständen erfolgen bei der Emission in umgekehrter Reihenfolge als bei der Anregung.

$$f(\lambda) = 8\pi\varepsilon(\lambda) \cdot \lambda^{-4} \cdot \exp\left(\frac{hc}{kT\lambda}\right) \quad (2.13)$$

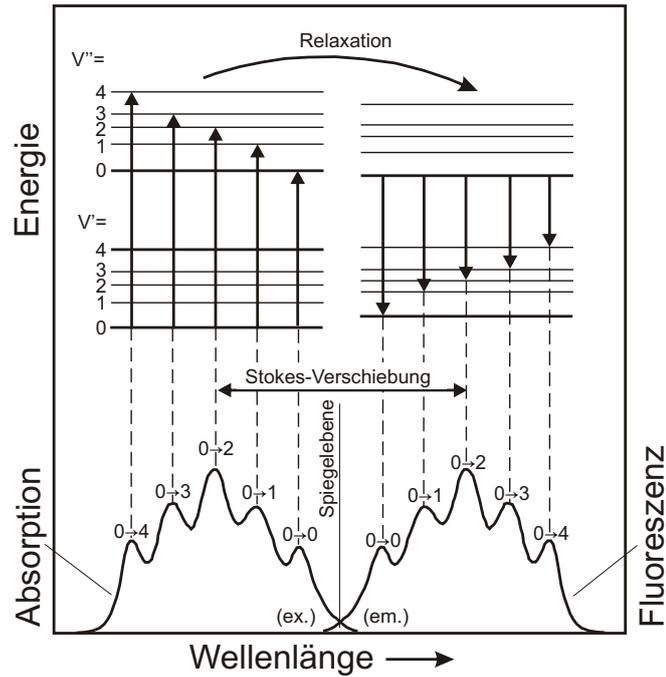


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des JABLONSKI-Diagramms mit zugeordneten Spektren nach [Sch00].

Diese Spiegelsymmetrie legt nahe, dass sich das Fluoreszenzspektrum $f(\lambda)$ nach Gleichung 2.13 aus dem Absorptionsspektrum des ersten elektronisch angeregten Zustands berechnen lässt. Hierbei bezeichnet $\varepsilon(\lambda)$ das dekadische Absorptionsspektrum, h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Vakuumlichtgeschwindigkeit, T die absolute Temperatur und k die Boltzmann-Konstante.

Weiterhin lässt sich die Fluoreszenzlebensdauer näher beschreiben. Die apparente Lebensdauer τ gibt an, nach welcher Zeit sich $1/e$ der vorher angeregten Moleküle in dem angeregten Zustand befinden. Sie ist stets kleiner als die intrinsische Lebensdauer τ_0 . Liegt ein Fluoreszenzmolekül in einer chemischen Umgebung (z. B. Lösungsmittel) vor, so kann es die Anregungsenergie außer über Fluoreszenz auch über andere Mechanismen abgeben. Da diese anderen Relaxationsübergänge ebenfalls mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auftreten, ist die direkt messbare apparente Lebensdauer kleiner als die intrinsische eines isolierten Moleküls. Befinden sich zu einem Zeitpunkt n_0 Moleküle im angeregten Zustand, so relaxieren sie nach folgender Beziehung.

$$n = n_0 \cdot e^{-k\tau} \quad (2.14)$$

Hierbei bezeichnet k eine Zerfallskonstante, die sich aus den verschiedenen Reaktionskonstanten für die unterschiedlichen Relaxationswege zusammensetzt.

Näherungsweise kann man die intrinsische Fluoreszenzlebensdauer aus der Absorptionsbande nach [vBW87] mit folgendem Zusammenhang bestimmen.

$$1/\tau_0 = 3 \cdot 10^{-9} \cdot k_m^2 \int_{k_1}^{k_2} \varepsilon(k) dk = 3 \cdot 10^{-9} \cdot k_m^2 \cdot \Delta k \cdot \varepsilon_m \quad (2.15)$$

Hierbei bezeichnet $k_m [cm^{-1}]$ die Wellenzahl des Absorptionsmaximums, dessen zugeordnete Intensität mit $\varepsilon_m [M^{-1}cm^{-1}]$ bezeichnet ist. Weiterhin sind k_1 und k_2 mit $\Delta k =$

$|k_1 - k_2|$ die Wellenzahlen, bei denen die Absorption der Moleküle nur noch die Hälfte des Maximums beträgt, d. h. $(\varepsilon(k_1) = \varepsilon(k_2) = \frac{1}{2}\varepsilon_m)$.

Die Quantenausbeute QE_F ist das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Lichtquanten. Dieses Verhältnis ist unabhängig von den Photoenergien. Die Quantenausbeute hängt neben den Moleküleigenschaften ganz besonders von den im folgenden beschriebenen Faktoren ab.

$$QE_F = \frac{\Phi_F}{\Phi_A} = \frac{k_F}{k_F + k_{IC} + k_{ISC} + k_{ET}} \quad (2.16)$$

Die Quantenausbeute wird dann maximal, wenn dem angeregten Molekül neben der Fluoreszenz k_F keine weiteren Möglichkeiten zur Relaxation offen stehen, es also die gewonnene Energie nicht durch photochemische Prozesse (k_{ET} , Elektronen-Transfer), durch *Intersystem-Crossing* (k_{ISC} , Übergänge zwischen Singulett- und Triplettzuständen) oder durch interne, strahlungslose Übergänge (k_{IC} , Interne Konversion) abgeben kann. Die Zerfallskonstante k aus Gleichung 2.14 ist die Summe aus diesen Reaktionskonstanten ($k = k_F + k_{IC} + k_{ISC} + k_{ET}$). Der Zusammenhang zwischen Quantenausbeute und apparater Fluoreszenzlebensdauer kann nach folgender Beziehung beschrieben werden.

$$\tau = \tau_0 \cdot QE_F \quad (2.17)$$

Flüssigkeiten stellen einen Verbund von Molekülen dar. Die mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens wird durch eine Paarverteilungsfunktion beschrieben, es sind also nur statistische Aussagen möglich. Die Absorption in Flüssigkeiten basiert im Wesentlichen auf der Absorption durch die Einzelmoleküle. Jedoch werden die Moleküle durch zusätzliche Bindungskräfte zusammengehalten, z. B. bei Wasser bilden n H_2O -Moleküle eine Verbindung zu so genannten $(H_2O)_n$ /Multimeren. Durch die Wechselwirkung mit der Umgebung unterscheiden sich die Spektren von molekularen Flüssigkeiten von denen der Einzelmoleküle [Dem00]. Um die Absorptionseigenschaften von Flüssigkeiten zu beschreiben, greift man häufig auf messtechnische Ergebnisse zurück. Für optisch transparente Flüssigkeiten gilt analog zu Festkörpern das LAMBERT-BEER'sche Gesetz [BW99], das den Strahlungsfluss mit dem materialspezifischen Absorptionskoeffizienten verbindet. Es besagt, dass der Strahlungsfluss $\Phi(x)$ mit der Weglänge x und der molaren Konzentration der absorbierenden Moleküle c über den Absorptionskoeffizienten α [cm^{-1}], also der Anzahl der absorbierten Photonen pro Weglänge, verknüpft ist.

$$\Phi(x) = \Phi_0 \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot x \cdot c} \quad (2.18)$$

Bei trüben Flüssigkeiten tritt allerdings Streuung auf und das obengenannte Gesetz gilt nicht mehr. Ist das austretende Licht mehr oder weniger ungerichtet, so lassen sich Reflexion, Brechung und Beugung nicht mehr voneinander trennen und man fasst den Effekt als Streuung zusammen [Sch00]. Zweckmäßigerweise drückt man daher die Absorption einer eingestrahnten elektromagnetischen Welle nach dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz durch den so genannten dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten ε in der Einheit [$M^{-1}cm^{-1}$] aus:

$$\begin{aligned} \log \frac{\Phi(x)}{\Phi_0} &= -\alpha(\lambda) \cdot x \cdot c \cdot \log e \\ \log \frac{\Phi_0}{\Phi(x)} &= A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot x \cdot c \quad \text{mit} \quad \varepsilon(\lambda) = \alpha(\lambda) \cdot 0,4343 \end{aligned} \quad (2.19)$$

Hierin bezeichnet $A(\lambda) = -\log T(\lambda)$ die Extinktion, dargestellt in Abhängigkeit der Transmission $T(\lambda)$, und es ergibt sich analog zu Gleichung 2.18 der Ausdruck

$$\Phi(x) = \Phi_0 \cdot 10^{-\varepsilon(\lambda) \cdot x \cdot c} \quad (2.20)$$

Mittels des so genannten Nomogramms kann auf diese Weise über die Proportionalität der Absorption in Gleichung 2.19 die Konzentration einer flüssigen Probe mit bekanntem Extinktionskoeffizienten bestimmt werden. Ebenso wie der Extinktionskoeffizient ist nach [vBW87] auch der phänomenologische Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ ein Maß für die Wahrscheinlichkeit für einen elektronischen Übergang und somit für die Absorption eines eingestrahnten Quants:

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{N_A}{\ln 10} \cdot \sigma(\lambda) , \quad (2.21)$$

mit der AVOGADRO-Konstante²⁰ N_A .

Die Intensität der absorbierten Lichtquanten Φ_A eines Fluoreszenzsignals Φ_F hängt mit der Quantenausbeute wie in Gleichung 2.16 gezeigt zusammen. Die Intensität, z. B. des eingestrahnten Lichts, ermittelt man aus der Integration der spektralen Strahlungsleistungsdichte $\Phi_0^\lambda(\lambda)$ [$W \cdot cm^2 \cdot nm^{-1}$].

$$\Phi_0 = \int \Phi_0^\lambda(\lambda) d\lambda \quad (2.22)$$

Setzt man nun die Intensität des eingestrahnten und des transmittierten Lichts in Gleichung 2.16 ein so erhält man

$$\begin{aligned} \Phi_F &= QE_F \cdot (\Phi_0 - \Phi_T) \\ \Phi_F &= QE_F \cdot \left(1 - \frac{\Phi_0}{\Phi_T}\right) . \end{aligned} \quad (2.23)$$

Verknüpft man nun dieses Ergebnis mit Gleichung 2.18 so erhält man

$$\Phi_F = QE_F \cdot \Phi_0 \cdot (1 - e^{-\alpha(\lambda) \cdot x \cdot c}) . \quad (2.24)$$

Folglich ist die Konzentration c nicht proportional zum Fluoreszenzsignal, daher nähert man an dieser Stelle durch Reihenentwicklung der Exponentialfunktion nach $e^x = 1 - x$ für kleine Werte von x und es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Phi_F &= QE_F \cdot \Phi_0 \cdot \alpha(\lambda) \cdot x \cdot c \\ \Phi_F &= 2,303 \cdot QE_F \cdot \Phi_0 \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot x \cdot c . \end{aligned} \quad (2.25)$$

Gleichung 2.25 wird nach ihrem Entdecker als PARKER-Gesetz benannt. Für quantitative Fluoreszenzmessungen eignen sich jedoch nach [Sch00] nur ausreichend verdünnte Proben. Die Linearität zwischen Absorption und Fluoreszenz ist nur bis zu $A = 0,05$ gegeben. Darüber hinaus treten bei hohen Anregungsintensitäten noch zusätzlich nicht-lineare Sättigungseffekte auf wodurch sich der Absorptionsquerschnitt verringert.

2.3 Grundlagen der Lichtwellenleiter

Der im Jahre 1917 von EINSTEIN beschriebene Prozess der stimulierten Emission führte nach einer mehr als 40-jährigen Entwicklungsperiode zur theoretischen Beschreibung eines Lichtoszillators im sichtbaren und infraroten Spektralbereich. Basierend auf der Arbeit von SCHAWLOW *et al.* [ST58] wurde 1960 der erste Laser (Rubinlaser) von MAIMAN [Mai60] realisiert. Im darauf folgenden Jahr entwickelten JAVAN *et al.* [JBH61] den He-Ne-Laser als ersten kontinuierlich arbeitenden Gas-Laser. Seit dieser Zeit hat der Laser die Optik grundlegend revolutioniert.

²⁰ AVOGADRO-Konstante auch LOSCHMIDT-Zahl ($N_A = 6,02214179 \cdot 10^{23} mol^{-1}$).

Nur wenige Jahre vor der Verwirklichung des Lasers kam der Durchbruch in der modernen Lichtleitertechnik. 1956 wurde von CURTISS *et al.* [CHP57] der erste Glas-Glas-Lichtleiter gebaut. Es handelte sich hierbei um ein Glasrohr, in das ein Glaskern mit einem höheren Brechungsindex eingeführt wurde. Die Enden wurden fixiert und der so entstandene Lichtleiter erhitzt und gezogen. Dieses Verfahren gewährleistete die Herstellung der ersten dünnen und flexiblen Glaslichtleiter.

Die Kombination von Laser und Lichtleiter leitete in den sechziger Jahren eine neue Ära in der Optik ein. Der erstmalige Einsatz beider Systeme in der optischen Nachrichtentechnik hatte auch direkten Einfluss auf deren Anwendung in der Medizin. Mit der Herstellung hochwertiger Lichtleiter, im Sinne von Mikrostrukturierung sowie Reinheit des Materials, wurde die Übertragung hoher Laserenergien möglich und der Weg für viele Anwendungsbereiche, wie z. B. die moderne Informationsübertragung oder aber auch deren Einsatz in der invasiven Chirurgie freigegeben. Da die vorhandenen Lasersysteme nicht nur im sichtbaren, sondern ebenso im UV und im infraroten Spektralbereich Licht emittieren sollen, müssen Lichtleiter bezüglich der Emissionswellenlänge des Lasers angepasst werden.

Zeitgleich mit der Entwicklung dämpfungsarmer Glasfasern etablierte sich als Bindeglied zwischen Optik und Elektronik ein neues Forschungsgebiet, das 1969 von MILLER [Mil69] erstmalig als integrierte Optik bezeichnet wurde. Die integrierte Optik beschäftigt sich mit der monolithischen Integration von optischen und elektronischen Komponenten auf einem gemeinsamen Substrat. In Anlehnung an die integrierte Mikroelektronik werden derartige Schaltkreise als OEIC²¹ bezeichnet. Neben der Integration verschiedener optoelektronischer Bauelemente wie beispielsweise Laserdioden, Modulatoren und Photodetektoren auf einem OEIC werden zum Aufbau optoelektronischer Systeme Schaltkreise mit unterschiedlichen Funktionen benötigt. Während die elektrische Verbindung der einzelnen Bauelemente auf dem OEIC sowie der verschiedenen Schaltkreise untereinander heutzutage problemlos realisiert werden kann, stellt die entsprechende optische Verbindungstechnik nach wie vor ein Schlüsselproblem bei der Herstellung optoelektronischer Systeme dar. Mit dem Begriff der Faser-Chip-Kopplung wird - unabhängig davon, ob die optische Leistung von der Faser in das Bauelement oder aus dem Bauelement in die Faser gekoppelt werden soll - das gesamte Arbeitsgebiet der optischen Verbindungstechnik bezeichnet.

2.3.1 Der ideale planare Lichtwellenleiter

Um eine Lichtwelle führen zu können, muss es zur Totalreflexion an den Grenzschichten kommen, was voraussetzt, dass $n_1 > n_2$ und $n_1 > n_3$ ist. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, kommt es zu einer schwach geführten Welle. Abbildung 2.6 zeigt hierzu die Geometrie und den prinzipiellen Strahlverlauf in einem planaren Lichtwellenleiter.

Weiterhin muss der Winkel des einfallenden Strahls die Bedingung der Totalreflexion erfüllen, ansonsten würde die Welle ohne Führung direkt aus dem Wellenleiter wieder heraustreten. Aus der Geometrie ergibt sich, dass $\varphi_i = \pi/2 - \theta_i$ ist. Demzufolge bestimmt sich der maximale Einfallswinkel $\varphi_{i,max}$ zwischen der Wellenleiterachse und dem

²¹engl. *optoelectronic integrated circuit* (OEIC)

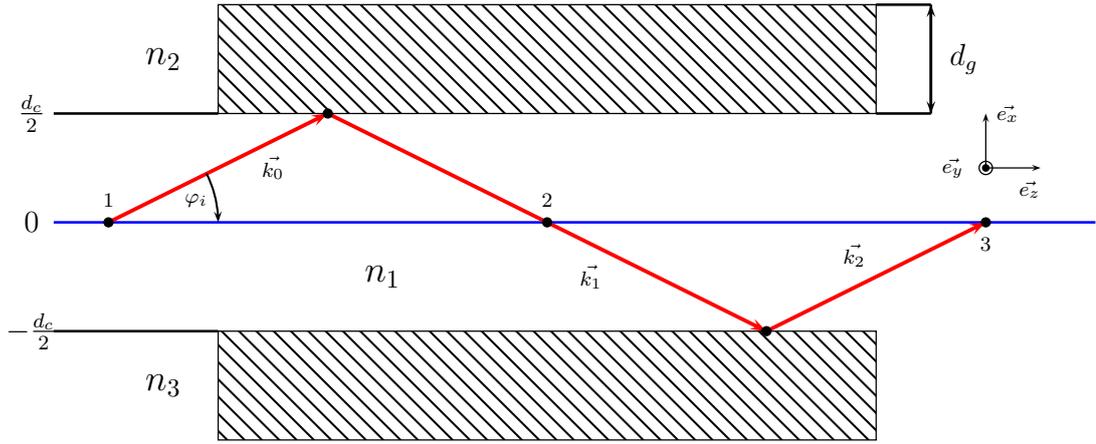


Abb. 2.6: Geometrie und prinzipieller Strahlverlauf in einem planaren Lichtwellenleiter.

einfallenden Strahl nach Gleichung D.84 zu

$$\begin{aligned} \frac{\pi}{2} - \varphi_{i,max} &> \arcsin\left(\frac{n'_{2,3}}{n'_1}\right) \\ \varphi_{i,max} &< \frac{\pi}{2} - \arcsin\left(\frac{n'_{2,3}}{n'_1}\right). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Zur genaueren Betrachtung sei eine s-polarisierte Welle angenommen, die sich nur in der zx -Ebene, unter Annahme idealer Medien, ausbreitet. Die elektrischen Felder der Welle (\vec{k}_0 , \vec{k}_1 und \vec{k}_2) im Medium n_1 haben die Gestalt

$$\vec{E} = \vec{e}_y \cdot E_C(x, z, t). \quad (2.27)$$

Da es zu einer Phasensprung der Feldkomponenten an den dielektrischen Grenzschichten kommt, können sich die Felder auf verschiedene Arten überlagern. Interessant ist an dieser Stelle besonders die Abhängigkeit des elektrischen Feldes von der x -Koordinate. Demzufolge werden die elektrischen Felder in der xy -Ebene betrachtet.

$$\vec{E}_{c0} = (E_C(y, t)|_{z=z_1, t=t_1}) \cdot e^{-j\left(\frac{\omega}{c_0} n'_1\right)(x) \sin(\varphi_i)} \quad (2.28)$$

Dieses wird an der Grenzfläche zwischen Medium 1 und 2 total reflektiert. Dementsprechend resultiert für das elektrische Feld der Welle \vec{k}_2

$$\vec{E}_{c1} = (E_C(y, t)|_{z=z_1, t=t_1}) \cdot \underline{r}_{12}^s \cdot e^{+j\left(\frac{\omega}{c_0} n'_1\right)(x_2+x) \sin(\varphi_i)}. \quad (2.29)$$

Diese Welle wird wiederum an der Grenzfläche zwischen Medium 1 und 3 total reflektiert, womit sich für das Feld der Welle \vec{k}_3 ergibt

$$\vec{E}_{c2} = (E_C(y, t)|_{z=z_1, t=t_1}) \cdot \underline{r}_{13}^s \underline{r}_{12}^s \cdot e^{-j\left(\frac{\omega}{c_0} n'_1\right)(x_3+x) \sin(\varphi_i)}. \quad (2.30)$$

Werden die Wellen, die durch die Wellenvektoren \vec{k}_0 und \vec{k}_2 repräsentiert werden, verglichen, so handelt es sich bei \vec{k}_2 um die phasenverschobene Welle \vec{k}_0 . Diese Verschiebung

resultiert zum einen aus der Propagation über die zurückgelegte Wegstrecke und zum anderen aus dem Phasenversatz wegen der zweimaligen Totalreflexion. Der Phasenversatz in z-Richtung ist erwünscht, denn auf diese Weise kann sich die Welle parallel zu den Grenzschichten im Medium 1 ausbreiten. Die Phasenverschiebung in x-Richtung jedoch verursacht eine nicht in jedem Punkt und für jeden Einfallswinkel additive Überlagerung der Felder. Demzufolge wird die Welle durch mehrmalige destruktive Interferenz ausgelöscht. Die Interferenzerscheinung ist dann rein konstruktiv, wenn der Phasenversatz ein ganzzahliges Vielfaches von $2 \cdot \pi$ ist. Dieser Sachverhalt stellt demnach eine Bedingung für die Dimensionierung des Wellenleiters dar. Aufgrund dieser Überlegungen ist also die Phase der elektrischen Feldstärke nach zweimaliger Totalreflexion in dem Punkt x_3 ein ganzzahliges Vielfaches von zwei $2 \cdot \pi$ der Phase der eingespeisten elektrischen Feldstärke. Mit den Beziehungen

$$\underline{r}_{12}^s = e^{j2\phi_{12}} \quad \underline{r}_{13}^s = e^{j2\phi_{13}} \quad (2.31)$$

und

$$\angle E_{c0} - \angle E_{c2} = m \cdot 2\pi, \quad m \in \mathbb{Z} \quad (2.32)$$

kann folgender Zusammenhang hergeleitet werden:

$$- \left(\frac{\omega}{c_0} n'_1 \right) (x) \sin(\varphi_i) + \left(\frac{\omega}{c_0} n'_1 \right) (x_3 + x) \sin(\varphi_i) - 2\phi_{12} - 2\phi_{13} = m \cdot 2\pi, \quad m \in \mathbb{Z} \quad (2.33)$$

Der Phasenversatz in E_x , nämlich $(x) \cdot \sin(\varphi_i)$ und $(x_3 + x) \cdot \sin(\varphi_i)$, ergibt sich unter Berücksichtigung der Geometrie zu $2d_c \cdot \sin(\varphi_i)$, da ein Punkt x sowohl von der einfallenden als auch von der zweimal reflektierten Welle durchlaufen wird.

$$\left(\frac{\omega}{c_0} n'_1 \right) 2d_c \sin(\varphi_i) - 2\phi_{12} - 2\phi_{13} = m \cdot 2\pi, \quad m \in \mathbb{Z} \quad (2.34)$$

Somit lässt sich für die Dicke des Wellenleiters folgende Beziehung aufstellen:

$$d_c = \frac{(\phi_{12} + \phi_{13} + m\pi) \cdot c_0}{\omega n'_1 \sin(\varphi_i)} \quad (2.35)$$

$$= \frac{(\phi_{12} + \phi_{13} + m\pi) \cdot \lambda_0}{2\pi n'_1 \sin(\varphi_i)}, \quad m \in \mathbb{Z}. \quad (2.36)$$

Interpretiert man diese Gleichungen, so ist ersichtlich, dass Wellenleiter nur diskrete Moden m , bei gegebener Geometrie, führen können. Es gibt mehrere Interpretationen des Modencharakters eines Wellenleiters. Zum einen wird die Wellenlänge als Modenbezug betrachtet und zum anderen, wesentlich häufiger, wird der unterschiedliche Einfallswinkel der Wellen zur Stirnseite des Wellenleiters als Modenbezug betrachtet. Man erhält durch Umstellen die Anzahl der Moden, die ein Wellenleiter mit den verwendeten Randparametern maximal führen kann.

$$M_{max} = \left\lfloor \frac{1}{\pi} \left(\frac{2\pi \cdot d_c \cdot n'_1 \sin(\varphi_{i,max})}{\lambda_0} - \phi_{12} - \phi_{13} \right) \right\rfloor \quad (2.37)$$

Somit ist es möglich, die Führungseigenschaften des planaren Lichtwellenleiters bezüglich des Einfallswinkels zu beschreiben. Die numerische Berechnung der diskreten

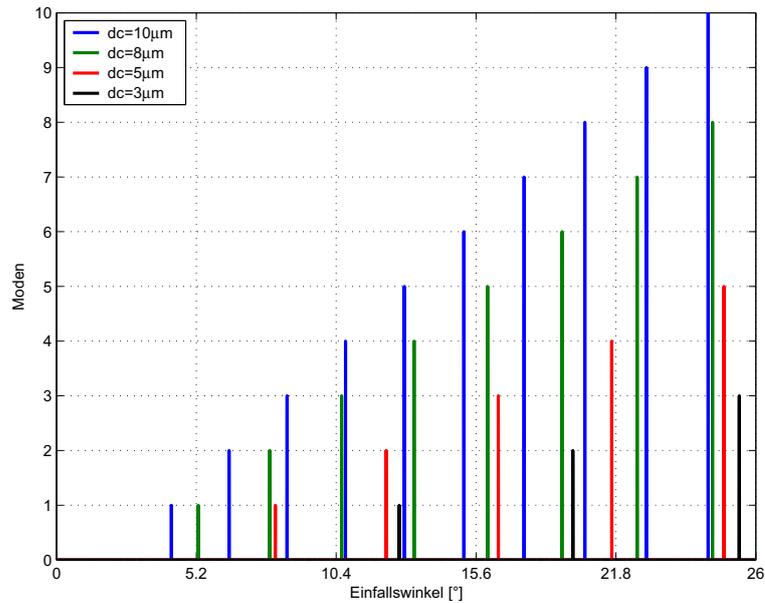


Abb. 2.7: Moden ($M = m + 1$) eines planaren Lichtwellenleiters in Abhängigkeit des Einfallswinkels mit dem Parameter d_c und den Brechzahlen $n_1 = 1,78$, $n_2 = 1,53$ und $n_3 = 1,6$.

Werte wurde mit dem Softwarepaket MATLAB & SIMULINK durchgeführt. Der verwendete Programmcode wird im Anhang F.2.1 dargestellt.

Das Ergebnis M_{max} wird noch auf den nächsten ganzzahligen Wert abgerundet. In Abbildung 2.7 sind die Moden ($M = m + 1$) eines planaren Lichtwellenleiters nach Gleichung 2.37 in Abhängigkeit des Einfallswinkels mit den Brechzahlen $n_1 = 1,78$, $n_2 = 1,53$ und $n_3 = 1,6$ und d_c als Parameter aufgetragen. Hierbei wurde die Darstellung der Moden angepasst. Innerhalb des Diagramms wird sie als Mode = $m + 1$ dargestellt, was dazu führt, dass die Mode = 0 keine Welle führt.

Um die Amplitudenverteilungen innerhalb des Lichtwellenleiters zu berechnen, wird als Ansatz die Stetigkeit der Tangentialkomponente des elektrischen sowie des magnetischen Feldes an den Grenzschichten betrachtet. Aus den Erkenntnissen der verlustfreien Totalreflexion geht hervor, dass die elektrische Feldstärke im Medium 2 und 3 gedämpft wird. Desweiteren kommt es im Medium 1 in x-Richtung zu einer stehenden Welle, sonst wäre keine Phasenverschiebung um $m \cdot 2\pi$ möglich. Anhand dieser Vorbetrachtungen lassen sich nun folgende Ansätze für die elektrische Feldstärke aufstellen.

$$\vec{E} = E_1 \cdot \exp[-j(\omega t + \beta_z z)] \cdot \cos(\beta_x x - \gamma) \cdot \vec{e}_y \quad -d_c/2 \leq x \leq d_c/2 \quad (2.38)$$

$$\vec{E} = E_2 \cdot \exp[-j(\omega t + \beta_z z)] \cdot \exp[-\delta_2(x - d/2)] \cdot \vec{e}_y \quad x \geq d_c/2 \quad (2.39)$$

$$\vec{E} = E_3 \cdot \exp[-j(\omega t + \beta_z z)] \cdot \exp[+\delta_3(x + d/2)] \cdot \vec{e}_y \quad x \leq -d_c/2 \quad (2.40)$$

Da TE-Wellen betrachtet werden, stellen diese Beziehungen schon die Tangentialkomponenten bezüglich der Grenzflächen dar, wobei sich aus der Geometrie für die Querdämpfungskoeffizienten δ und die Ausbreitungskoeffizienten β folgende Beziehun-

gen ergeben:

$$\beta_z = n_1 \frac{\omega}{c_0} \cos(\varphi_i) \quad (2.41)$$

$$\beta_x = n_1 \frac{\omega}{c_0} \sin(\varphi_i) \quad (2.42)$$

$$\delta_2 = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{(n_1 \sin(\theta_i))^2 - n_2^2} \quad (2.43)$$

$$\delta_3 = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{(n_1 \sin(\theta_i))^2 - n_3^2} . \quad (2.44)$$

Mit Hilfe der Ausbreitungskoeffizienten β in den Gleichungen 2.41 und 2.42 kann die so genannte effektive oder auch wirksame Brechzahl angegeben werden, auf die in den folgenden Betrachtungen in Abschnitt 4.2 als sehr nützliche Rechengröße zurückgegriffen wird.

Die Tangentialkomponente der magnetischen Feldstärke erhält man aus den MAXWELL'schen Gleichungen mit $-\frac{1}{\mu} \int \vec{\nabla} \times \vec{E} dt = \vec{H}$:

$$\vec{H}_T = \frac{j\beta_x}{\omega\mu} E_1 \cdot \exp[-j(\omega t + \beta_z z)] \cdot \cos(\beta_x x - \gamma) \cdot \vec{e}_z \quad -d_c/2 \leq x \leq d_c/2 \quad (2.45)$$

$$\vec{H}_T = \frac{j\delta_2}{\omega\mu} E_2 \cdot \exp[-j(\omega t + \beta_z z)] \cdot \exp[-\delta_2(x - d/2)] \cdot \vec{e}_z \quad x \geq d_c/2 \quad (2.46)$$

$$\vec{H}_T = -\frac{j\delta_3}{\omega\mu} E_3 \cdot \exp[-j(\omega t + \beta_z z)] \cdot \exp[+\delta_3(x + d/2)] \cdot \vec{e}_z \quad x \leq d_c/2 \quad (2.47)$$

Für $x = d/2$ ergibt sich Gleichung 2.48 aus 2.38 und 2.39 sowie Gleichung 2.49 aus 2.45 und 2.46.

$$E_1 \cos(\beta_x d_c/2 - \gamma) = E_2 \quad (2.48)$$

$$\beta_x E_1 \sin(\beta_x d_c/2 - \gamma) = \delta_2 E_2 \quad (2.49)$$

Analog ergeben sich für $x = -d/2$ Gleichung 2.50 aus 2.38 und 2.40 sowie Gleichung 2.51 aus 2.45 und 2.47

$$E_1 \cos(\beta_x d_c/2 + \gamma) = E_3 \quad (2.50)$$

$$\beta_x E_1 \sin(\beta_x d_c/2 + \gamma) = \delta_3 E_3 . \quad (2.51)$$

Durch Division der Gleichung 2.48 und 2.49 sowie 2.50 und 2.51 erhält man eine Beziehung für γ , da die noch unbekanntenen Amplituden herausfallen.

$$\frac{\delta_2}{\beta_x} = \tan(\beta_x d_c/2 - \gamma) \quad (2.52)$$

$$\frac{\delta_3}{\beta_x} = \tan(\beta_x d_c/2 + \gamma) \quad (2.53)$$

Unter Berücksichtigung, dass $\tan(x) = \tan(x \pm n\pi)$ mit $n \in \mathbb{N}$ ist, erhält man wiederum:

$$\arctan\left(\frac{\delta_2}{\beta_x}\right) = \beta_x d_c/2 - \gamma + n_2\pi \quad (2.54)$$

$$\arctan\left(\frac{\delta_3}{\beta_x}\right) = \beta_x d_c/2 + \gamma + n_3\pi . \quad (2.55)$$

Gleichung 2.54 und 2.55 können mit $\sin(\varphi_i) = \sin(\pi/2 - \theta_i) = \cos(\theta_i)$ umgeformt werden zu

$$\arctan\left(\frac{\delta_{2,3}}{\beta_x}\right) = \arctan\left(\frac{\sqrt{[n_1 \sin(\theta_i)]^2 - n_{2,3}^2}}{n_1 \cos(\theta_i)}\right). \quad (2.56)$$

Durch Vergleichen der resultierenden Beziehung mit der Phase des Reflexionsfaktors bei der Totalreflexion erkennt man, dass

$$\arctan\left(\frac{\delta_{2,3}}{\beta_x}\right) = \phi_{1(2,3)} \quad (2.57)$$

gelten muss. Unter Berücksichtigung der Beziehung für die Dicke des Wellenleiters in der der diskrete Modencharakter abgebildet wird, ergibt sich:

$$\gamma = \frac{1}{2}(\phi_{13} - \phi_{12} - m\pi - n_3\pi) \quad (2.58)$$

$$\gamma = \frac{1}{2}(\phi_{13} - \phi_{12} + m\pi + n_2\pi). \quad (2.59)$$

Diese Beziehungen sind gleich, z. B. für $n_3 = 0$ und $n_2 = -2m$. Demzufolge erhält man für die Phase folgende Beziehung:

$$\gamma = \frac{1}{2}(\phi_{13} - \phi_{12} - m\pi). \quad (2.60)$$

Nun sind noch die Amplituden in den einzelnen Medien zu berechnen. Quadrierung von Gleichung 2.48 bzw. 2.50 und 2.49 bzw. 2.51 und anschließende Addition führt, unter Berücksichtigung, dass $\sin^2(x) + \cos^2(x) = 1$, auf die Beziehungen

$$\frac{E_1^2}{E_2^2} = \frac{\delta_2}{\beta_x} + 1 \quad ; \quad \frac{E_1^2}{E_3^2} = \frac{\delta_3}{\beta_x} + 1. \quad (2.61)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen 2.52 und 2.53 sowie $\varphi_i = \pi/2 - \theta_i$ ergibt sich:

$$\frac{E_1^2}{E_2^2} = \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 \cos^2(\theta_i)} \quad ; \quad \frac{E_1^2}{E_3^2} = \frac{n_1^2 - n_3^2}{n_1^2 \cos^2(\theta_i)}, \quad (2.62)$$

bzw.

$$\frac{E_1^2}{E_2^2} = \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 \sin^2(\varphi_i)} \quad ; \quad \frac{E_1^2}{E_3^2} = \frac{n_1^2 - n_3^2}{n_1^2 \sin^2(\varphi_i)}. \quad (2.63)$$

Die Normierung der einzelnen Amplituden kann z. B. auf die eingespeiste Energie erfolgen.

An dieser Stelle soll noch kurz der Begriff der Modendispersion erläutert werden. Die Betrachtung soll eher modellhaften Charakter haben und nicht theoretisch beschrieben werden. Nutzt man Lichtwellen zur Informationsübertragung, indem man deren Amplitude moduliert, so breiten sich diese im Wellenleiter mit mehreren eingespeisten Moden, in Abhängigkeit von deren Einfallswinkel unterschiedlich schnell in Führungsrichtung des Wellenleiters aus. Dies geht aus dem Zusammenhang

$$\vec{E} = E_1 e^{-j[\omega t + (n_1 \frac{\omega}{c_0} \cos(\varphi_i) z)]} \cos(\beta_x x - \gamma) \cdot \vec{e}_y \quad \text{für} \quad -d_c/2 \leq x \leq d_c/2 \quad (2.64)$$

für eine sich in z-Richtung ausbreitende Welle im planaren Lichtwellenleiter hervor, da

$$v_z = \left(n_1 \frac{\omega}{c_0} \cos(\varphi_i) \cdot z \right) \quad (2.65)$$

als Geschwindigkeit der Welle in Ausbreitungsrichtung interpretiert werden kann, die in Abhängigkeit des Einfallswinkels und des Materials immer kleiner als die Lichtgeschwindigkeit c_0 ist. Weil es sich bei Lichtstrahlen immer um ein Wellenbündel handelt (GAUSS'sche Welle), das sich in einzelne Wellen mit unterschiedlicher Ausbreitungsrichtung zerlegen lässt, werden in einen Wellenleiter auch immer Lichtwellen mit unterschiedlichen Einfallswinkeln eingespeist. Da die Information, also die Amplitudenmodulation, gleichzeitig auf alle Wellen des Bündels aufgeprägt wird, sich diese aber innerhalb des Wellenleiters unterschiedlich schnell in Führungsrichtung ausbreiten, ergibt sich eine Überlagerung der Amplituden und damit eine Überlagerung der Informationen zu unterschiedlichen Zeitpunkten innerhalb des Wellenleiters. Dieser Effekt wird Modendispersion genannt. Es ergibt sich für die Informationsübertragung mit Hilfe von Lichtwellenleitern die Forderung, möglichst nur eine Mode, also einen diskreten Einfallswinkel, als fuhrbare Welle zu ermöglichen, denn dies steigert die Bandbreite.

2.3.2 Flüssige Lichtwellenleiter

Die ersten flüssigkeitsgefüllten Lichtwellenleiter wurden für die Anwendung als RAMAN-Zellen [Ipp70], für die Telekommunikation [Sto72b, Sto72a, OE72, PG72] sowie für die unterschiedlichsten Verwendungszwecke im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich [Nat75a, Nat75b] entwickelt. Sie sind mit variablem Durchmesser ($< 0,25 \text{ mm} - 10 \text{ mm}$) herstellbar, besitzen auch bei großen Durchmessern eine sehr hohe Flexibilität, sind mechanisch stabil und kostengünstig. Als Lichtleiter für Hochleistungslasersysteme übertragen sie Strahlung vom nahen Infraroten bis zum nahen UV.

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit realisierten Lichtleitertyp handelt es sich um einen Multimodwellenleiter zur Übertragung einer Anregungswellenlänge in eine mikrofluidische Analysekapillare. Ursprünglich wurden flüssige Lichtwellenleiter als Instrumentarium für den Er:YAG-Laser konzipiert, konnten aber in späteren Jahren auch für Laser im sichtbaren Spektralbereich konfektioniert werden. Die Lichtleitung innerhalb des flüssigkeitsgefüllten Lichtwellenleiters basiert auf dem Prinzip der Totalreflexion. Dies setzt voraus, dass der Brechungsindex der Flüssigkeit größer ist als der des Mantels. Die numerische Apertur NA dieser Lichtwellenleitersysteme sollte mit Rücksicht auf deren Anwendung innerhalb definierter Werte liegen:

$$0,2 \leq \text{NA} \leq 0,6 . \quad (2.66)$$

Bei einer $\text{NA} < 0,2$ reagiert ein flüssiger Lichtwellenleiter sehr empfindlich auf Biegung und die Verluste werden im Hinblick auf die Handhabung des Lichtwellenleiters, z. B. im klinischen Einsatz, zu groß. Werte von $\text{NA} > 0,6$ liefern ebenfalls keinen Vorteil, da die unter einem solchen Winkel geführten Wellen durch die höhere Anzahl an Reflexionen eine zu große Dämpfung im Lichtleiter erfahren. Des Weiteren ist es sehr schwierig, die unter einem sehr großen Divergenzwinkel austretende Strahlung zu refokussieren.

Die Anforderungen an die einzelnen Komponenten des Lichtleiters werden nachstehend erläutert. Die Kernflüssigkeit muss eine chemisch stabile Substanz sein. Es dürfen keine Schwingungen im Bereich von Wellenzahlen größer 1200 cm^{-1} auftreten, da sowohl die Grundschwingungen als auch deren Obertöne und Kombinationsschwingungen für Ei- genabsorptionen bei $3 \mu\text{m}$ (3300 cm^{-1}) verantwortlich sind. Weiterhin muss gewährleistet

sein, dass die Flüssigkeit absolut sauber ist. Durch Verunreinigungen wie z. B. Staub, Wasser bzw. Kohlenwasserstoffe oder Blasen werden Verluste durch Streuung und Absorption, unkontrollierbare Fokussiereffekte sowie unerwünschte chemische Reaktionen hervorgerufen.

Die Anforderungen an die Flüssigkeit, die durch Absorption von infrarotem Licht verursachte Schwingungsanregung im Bereich 3300 cm^{-1} auszuschließen, wird nur von wenigen Substanzen erfüllt [Hai91]. Anorganische Flüssigkeiten wie SiCl_4 , SnCl_4 , TiCl_4 und Br_2 bilden mit dem Wasserdampf aus der Luft ätzende Verbindungen und sind für den Einsatz nicht tragbar. Aus der Reihe der organischen Substanzen sind nach bisherigen Untersuchungen nur die fluorfreien perhalogenierten Verbindungen Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4), Bromtrichlormethan (CBrCl_3) und mit Einschränkung Tetrachlorethylen (C_2Cl_4) und Methylenjodid (CH_2I_2) verwendbar. Wird weiterhin die chemische Stabilität unter dem Einfluss von intensivem sichtbarem Licht berücksichtigt, verbleiben nur noch Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachlorethylen als einsetzbare Kernflüssigkeiten, wobei CCl_4 die schwächste Eigenabsorption bei 3400 cm^{-1} und 3580 cm^{-1} aufweist und somit als Kernflüssigkeit für einen kommerziellen Lichtleiter am häufigsten Verwendung findet.

Das Mantelmaterial muss chemisch inert sein. Laserinduzierte chemische Reaktionen dürfen bei thermischer Belastung nicht auftreten. Optische Transparenz und eine Mantelinnenfläche von hoher optischer Güte sind weiterhin Voraussetzungen, um die Dämpfung der Strahlung im Mantel durch evaneszente Wellen bzw. Streuverluste an der Mantelinnenfläche zu minimieren. Für die flüssigkeitsgefüllten Lichtwellenleiter werden daher im kommerziellen makroskopischen Einsatzbereich Teflon-FEP²²-Schläuche und OH-arme Quarzglas Kapillaren verwendet.

Der Brechungsindex, z. B. eines $\text{CCl}_4/\text{C}_2\text{Cl}_4$ -Gemisches, kann bestimmt werden, wenn die Brechungsindizes der einzelnen Komponenten in Abhängigkeit von der Wellenlänge und die Zusammensetzung des Gemisches bekannt sind. Mit der aus der LORENTZ-LORENZ'schen Gleichung berechenbaren Größe der Molrefraktion für eine binäre Flüssigkeit kann der Brechungsindex des Gemisches nach [Sta64] wie folgt berechnet werden:

$$R_{12} = x_1 \cdot R_1 + x_2 \cdot R_2 = \frac{n_{Gem}^2 - 1}{n_{Gem}^2 + 1} \cdot \frac{x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2}{\bar{\rho}_{12}} . \quad (2.67)$$

Hierbei ist R_{12} die Molrefraktion des Gemisches, n_{Gem} der Brechungsindex des Gemisches, R_1, R_2 die Molrefraktion der einzelnen Komponenten, x_1, x_2 die Molenbrüche der einzelnen Komponenten, M_1, M_2 die molare Masse der einzelnen Komponenten und $\bar{\rho}_{12}$ die mittlere, gewichtete Dichte des Gemisches.

Aus Gleichung 2.67 lässt sich n_{Gem} in Abhängigkeit von \bar{R}_{12} , \bar{M}_{12} und $\bar{\rho}_{12}$ darstellen als

$$n_{Gem} = \sqrt{\frac{3 \cdot \bar{R}_{12} \cdot \bar{\rho}_{12}}{\bar{M}_{12} - \bar{R}_{12} \cdot \bar{\rho}_{12}} + 1} , \quad (2.68)$$

wobei \bar{M}_{12} die mittlere, gewichtete molare Masse des Gemisches beschreibt.

²²FEP: Perfluorethylenpropylen

3 Technologische Herstellung des ALM

In diesem Kapitel wird die technologische Herstellung des ALM vorgestellt. Zunächst wird, der Zielvorgabe des Projektes entsprechend, der technologische Aufbau des ALM auf Basis von Siliziumsubstraten thematisiert. Daraufhin folgt die im Rahmen dieser Arbeit realisierte Prozessbeschreibung des ALM auf Basis von Glassubstraten sowie die zugehörige Strukturierung der so genannten Deckgläser, welche die optischen Sensorelemente enthalten. Im Anschluss an die jeweiligen Prozesse wird kurz auf die technischen Besonderheiten bei deren Umsetzung eingegangen. Die technologische Integration der flüssigen Lichtwellenleiter wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels beschrieben.

3.1 Herstellung des Trägersubstrates

Seit die ersten mikrofluidischen Systeme zeigten, dass fluidische und sensorische Komponenten auf einem Chip integriert werden können, wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Varianten von Fluidiksystemen zusammen mit den dafür geeigneten Fertigungstechniken entwickelt [AIRM02, RIAM02, VJM04]. Die Miniaturisierung von Laboranordnungen weist große Vorteile auf. Insbesondere dann, wenn die Produktion großer Mengen zu langwierig oder zu teuer wird oder wenn entsprechendes Probenmaterial nur in geringen Mengen vorhanden ist, bieten sich mikrofluidische Systeme an. Weiterhin eröffnet sich die Möglichkeit, durch die Verwendung von Mikroarrays die Analysezyklen zu parallelisieren und letztlich damit zu beschleunigen.

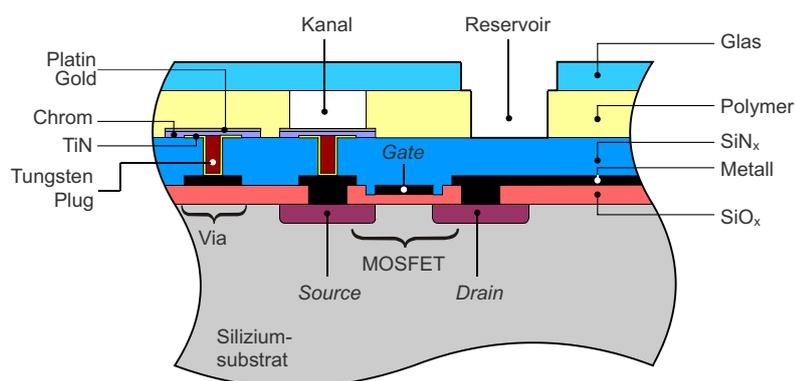


Abb. 3.1: Querschnitt eines monolithisch integrierten ALM basierend auf einem Siliziumsubstrat.

Da die Steuerung von nicht mehr greifbar kleinen Strukturen nicht mehr „per Hand“ erfolgen kann, bietet sich eine integrierte Lösung an. Abbildung 3.1 zeigt den Querschnitt durch einen monolithisch integrierten ALM basierend auf einem Siliziumsubstrat. Hierbei

kann der ASIC alle wichtigen Schaltungen zur Steuerung der Abläufe sowie zur Signalaufbereitung enthalten. Auf einem ASIC befindet sich eine Polymerschicht, welche die Kanalstrukturen enthält. Weiter ist, schematisch vereinfacht, die Isolationsschicht aus Siliziumnitrid und die Metallkontaktierung (*Tungsten Plug*¹) als Interface zu dem ASIC dargestellt. Die Polymerschicht kann eine Strukturtiefe von $2\ \mu\text{m}$ bis ca. $200\ \mu\text{m}$ aufweisen. Die elementare fluidische Komponente des ALM ist ein Kanal mit rechteckigem Querschnitt. Dessen wesentliche Eigenschaften, wie die Kapillarität und Hydrophobie, bestimmen das Strömungsverhalten der Flüssigkeiten in den Kapillaren.

Technologisch unkompliziertere, auf Grundlage von Glas gefertigte, Fluidiksysteme eignen sich wegen ihrer optischen Transparenz, der hohen elektrischen Durchschlagfestigkeit, der im Vergleich zu Polymeren hohen Wärmeleitfähigkeit und den sehr gut untersuchten Methoden zur Oberflächenmodifikation für eine Vielzahl von Anwendungen. Ein Überblick hierzu wird von BELDER *et al.* in [BL03] und GESCHKE *et al.* in [GKT03] gegeben.

Während sich der in Abbildung 3.1 dargestellte Querschnitt auf die Integration von mikrofluidischen Funktionskomponenten auf einem Siliziumsubstrat bezieht, insbesondere auf einem ASIC, basiert der im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung des Trägersubstrates verwendete Prozess aus Kostengründen auf die Integration des mikrofluidischen Systems auf einem Glassubstrat. Hierzu wurde ein kommerzielles Substrat der Firma SCHRÖDER *Spezialglas GmbH* mit der Bezeichnung *CG7059* und den Abmessungen von $(50 \times 50)\ \text{mm}^2$ verwendet. Abbildung 3.2 zeigt die wichtigsten Prozessschritte im Querschnitt zur Herstellung eines monolithisch integrierten ALMs basierend auf einem Glassubstrat.

Auf dem Glassubstrat wird zunächst in den Prozessschritten a)-d) ein mehrschichtiges Metallisierungssystem aufgebracht, welches in Kontakt mit den Reagenzien steht und darüber hinaus z. B. für elektroosmotische Pumpen oder Leitfähigkeitsmessungen Verwendung findet. Die Chrom- bzw. Goldelektroden haben eine Dicke von etwa $100\ \text{nm}$ und werden in einem photolithographischen Prozess nasschemisch strukturiert. Das Chrom (Cr) dient hierbei als Haftvermittler zwischen Glas und Gold (Au). Darüber befindet sich ein Polymer (SU-8), in welches die mikrofluidischen Kanäle und Reservoirs in den Prozessschritten e)-f) ebenfalls photolithographisch strukturiert werden. SU-8 ist ein Polyepoxid und besteht aus einem in organischem Lösungsmittel (Gamma-Butyrolacton, GBL) gelöstem Epoxidharz und einem Photoinitiatorsalz (Triaryl Sulfonium). Beim Belichten des SU-8 mit UV-Strahlung setzt eine photochemische Reaktion ein, bei der eine starke Lewissäure freigesetzt wird, die als Katalysator für die Vernetzung der Polymerstränge dient. Eine anschließende Erwärmung führt zur vollständigen Vernetzung des SU-8. Mit PGMEA (Propylenglykolmonomethylethylacetat auch 1-Methoxy-2-propylacetat) werden im anschließenden Entwicklungsschritt nicht vernetzte Gebiete des SU-8 entfernt. In diese mikrofluidische Schicht aus SU-8 werden später auch die flüssigen Lichtwellenleiter ohne weitere zusätzliche Prozessschritte integriert. Der Prozess zur Herstellung des Trägersubstrates mit Fluidiksystem wird detailliert in Tabelle E.1 im Anhang beschrieben.

Das Kanalsystem wird in den Schritten g)-h) durch einen sehr dünnen Glas- oder Quarzdeckel abgeschlossen, der mit Hilfe eines Plasmaverfahrens auf die Polymerschicht aufgebondet wird. Hierzu wird der Deckel mit einem Sauerstoffplasma vorbehandelt und unter Druckeinwirkung bei ca. $100\ ^\circ\text{C}$ mit der SU-8-Schicht verklebt. Um später die Kanäle zu befüllen, verfügen die Deckgläser über 12 Bohrungen. Die Vorgehensweise

¹deutsch: Wolfram Anschluss

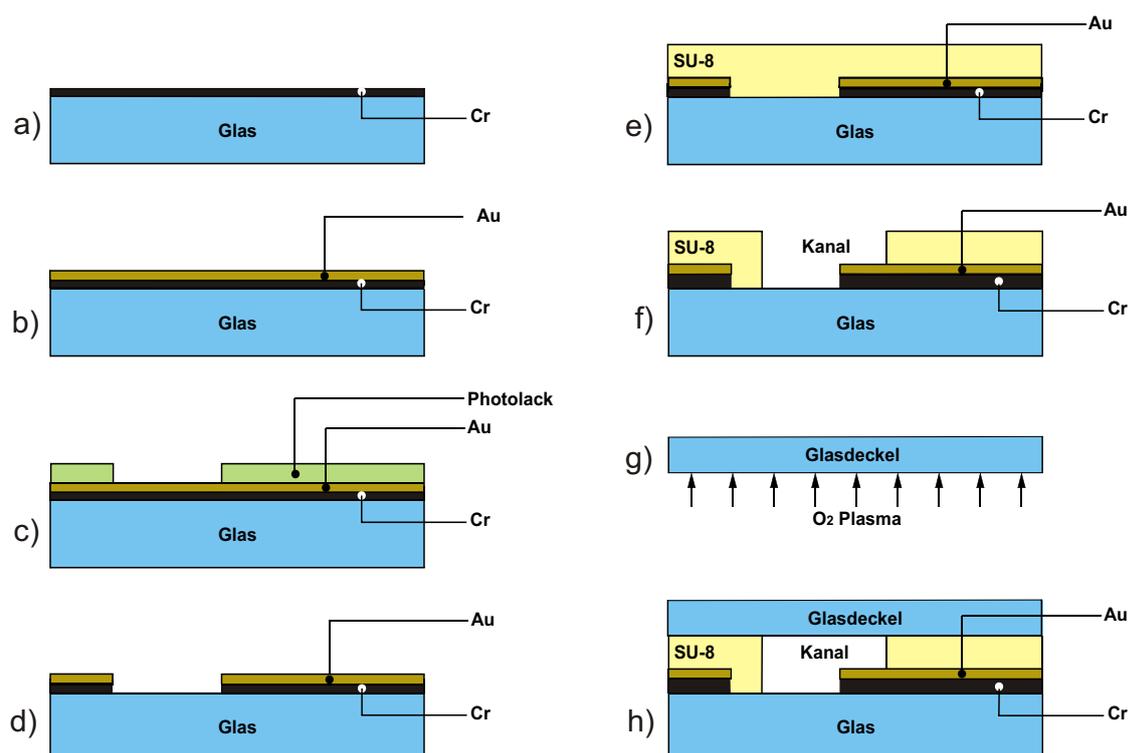


Abb. 3.2: Schematische Darstellung zur Herstellung eines monolithisch integrierten ALMs basierend auf einem Glassubstrat.

zum Abschließen der mikrofluidischen Kapillaren ist ebenfalls im Anhang in Tabelle E.2 beschrieben.

Auf diesem Glasdeckel zum Abschließen der Kanäle können weitere Strukturen aufgebracht werden. Diese sind $a\text{-Si:H}$ basierte Photodioden samt Kontaktierung. Darüber hinaus können prinzipiell auch Filterschichten sowohl auf der Unter- als auch auf der Oberseite des Deckglases integriert werden, wobei diese Schichtsysteme durchaus eine optische und elektrische Doppelfunktionalität aufweisen dürfen. Zur Herstellung dieser Strukturen wurden im Rahmen der Arbeit zwei unterschiedliche Prozesse entwickelt, welche im Folgenden vorgestellt werden.

3.2 Herstellung des Deckglases im 3-Masken-Prozess

3.2.1 3-Masken-Prozessablauf

Die in dieser Arbeit hergestellten Schichten wurden am IMT sowohl in einer PECVD-Zweikammeranlage der Firma MRG² als auch mit einer modularen Clusteranlage der Firma MVSystems Inc. hergestellt. Letztgenannte Anlage ist mit einer Sputterkammer (Rezipient) zur Herstellung von TCO³ sowie vier PECVD-Kammern ausgerüstet.

Da das Licht auf einer Seite eines Sensors einfallen und der erzeugte Strom abgeleitet werden muss, ist ein transparentes und gut leitfähiges Kontaktmaterial erforderlich. Dazu

²engl. Materials Research Group

³engl. transparent conductive oxide (TCO)

steht für das TCO ein oxidisches *Target* aus Zinkoxid (ZnO), dotiert mit 2 Gewichtsprozent Aluminiumoxid (Al_2O_3), zur Verfügung. Das Aufbringen des TCOs geschieht durch ein PVD⁴-Verfahren, das Sputtern oder auch Kathodenzerstäubung genannt wird.

Beim Sputtern wird die Festkörperoberfläche einer Kathode bzw. des sich davor befindlichen *Targets* durch energiereiche Partikel, die auf das *Target* gerichtet sind, abgetragen. Die aus dem Festkörperverbund herausgelösten Atome und Cluster kondensieren im gesamten Rezipientenraum und damit auch auf dem zu beschichtenden Substrat. In der modularen Clusteranlage können darüber hinaus sowohl intrinsische und dotierte Schichten als auch mit Kohlenstoff oder Germanium legierte Schichten hergestellt werden, wobei das Substrat zwischen den einzelnen Prozesskammern im Hochvakuum transportiert wird.

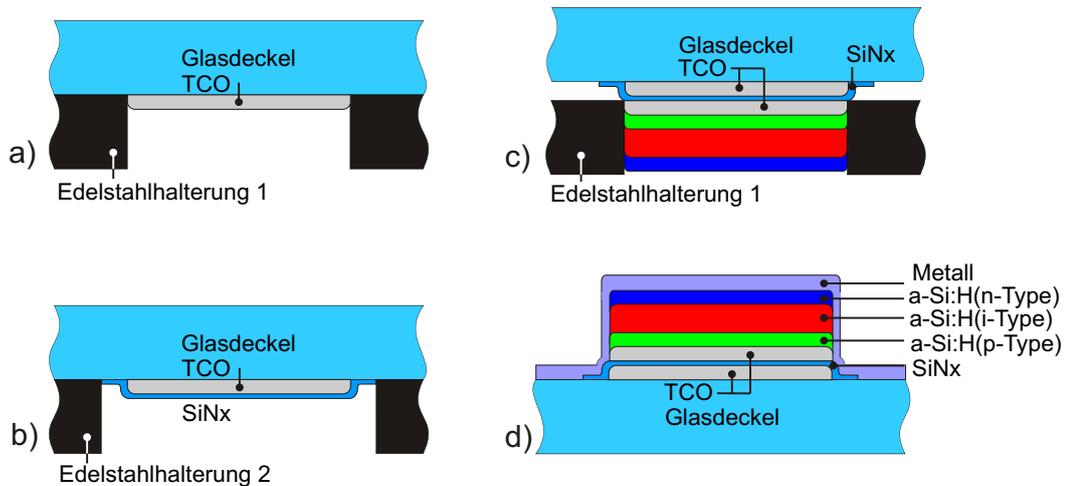


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Prozessschritte a)-d) zur Herstellung des Deckglases für einen ALM im 3-Masken-Prozess.

Abbildung 3.3 zeigt die schematische Darstellung der Prozessschritte a)-d) zur Herstellung des Deckglases für einen ALM im 3-Masken-Prozess. Zur Herstellung der Deckgläser im 3-Masken-Prozess werden die Substrate der Firma *Paul Marienfeld GmbH & Co. KG* zunächst einer Reinigung mit Aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) und DI-Wasser⁵ unterzogen. Dabei handelt es sich um einfache Deckgläser zur In-vitro Diagnostik aus Borosilikatglas für mikroskopische Untersuchungen mit den Abmessungen $(15 \times 15) \text{ mm}^2$ und einer Dicke von $d = 150 \mu\text{m}$. Zur Realisierung der fluidischen Reservoirs wurden die Deckgläser noch nach Vorgabe mit 12 mechanischen Bohrungen mit einem Durchmesser von je $\varnothing = 1 \text{ mm}$ bei der Firma *Gebrüder Kuhn* versehen. Nach anschließendem Tempern werden je vier Deckgläser in eine spezielle Halterung aus Edelstahl eingelegt und stehen zur weiteren Prozessierung zur Verfügung.

Im ersten Prozessschritt a) wird eine leitfähige Schicht aus TCO in einem Sputterverfahren deponiert. Außerdem ermöglicht diese Halterung es, mit einer leicht vergrößerten Geometrie, die folgende Schicht aus Siliziumnitrid (Si_3N_4) im Prozessschritt b) derart abzuscheiden, dass die darunter liegende Schicht aus TCO vergraben wird. In Schritt c) folgt ein weiterer Wechsel zur ursprünglichen Halterung aus Edelstahl sowie das

⁴engl. *physical vapor deposition (PVD)*

⁵Deionisiertes oder demineralisiertes Wasser oder vollentsalztes Wasser

Sputtern des TCO und anschließend die Abscheidung der a-Si:H basierten Photodioden im PECVD-Verfahren. Aufgrund der niedrigen Temperaturen beim Herstellungsprozess kann die Diffusion der Dotieratome ausgeschlossen werden, so dass abrupte Übergänge zwischen den dotierten Bereichen (p- bzw. n-Schicht) und der i-Schicht vorhanden sind. Zur Kontaktierung der n-Schicht wird in Schritt d) eine ca. 100 nm dicke Metallschicht in einem Sputterverfahren aufgebracht.

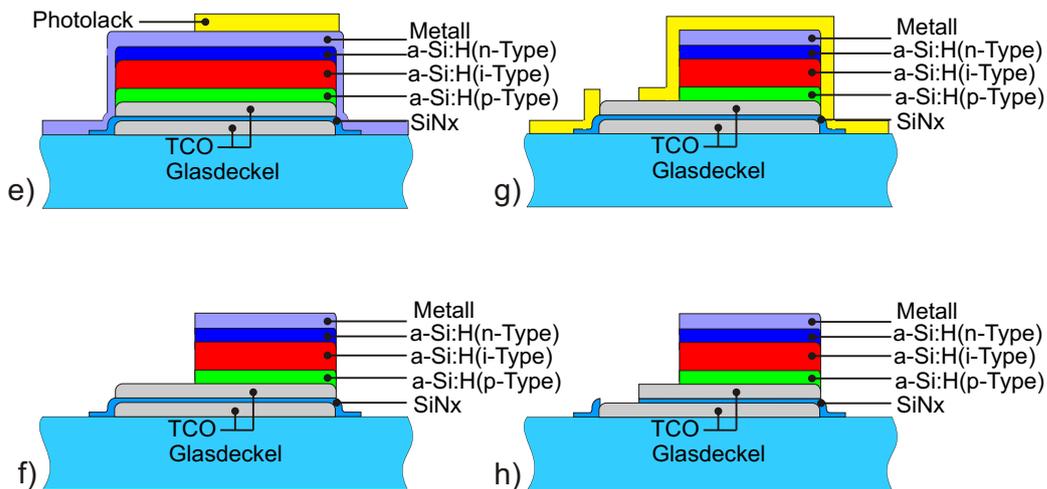


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Prozessschritte e)-h) zur Herstellung des Deckglases für einen ALM im 3-Masken-Prozess.

In Abbildung 3.4 sind die restlichen Strukturierungsschritte zur Herstellung des Deckglases dargestellt. Während die Metallkontakte nasschemisch strukturiert wurden, erfolgte die Strukturierung des a-Si:H durch Plasmaätzen mit Schwefelhexafluorid (SF₆) und Helium (He) wie in den Schritten e) und f) dargestellt. Im Anschluss wird der restliche Photolack entfernt und eine erneute Reinigung der Deckgläser vorgenommen, bevor beim Ätzen der TCO-Schicht in den Schritten g) und h) eine stark verdünnte Salzsäure Verwendung findet. Für die folgende Schicht aus Siliziumnitrid kann wieder das Trockenätzen mit Schwefelhexafluorid und Helium genutzt werden. An dieser Stelle sei bemerkt, dass eine ausreichende Ätzelektivität der zweiten TCO-Schicht gegenüber dem darüber liegenden Siliziumnitrid nur schwierig zu erreichen war. Dieser Umstand war im Verlauf des Projekts ein wichtiges Argument, einen komplexeren Herstellungsprozess für die Deckglassubstrate zu entwickeln. Nach einem abschließenden Reinigungsschritt kann die Probe vermessen werden oder durch Abscheiden einer weiteren Siliziumnitridschicht passiviert werden. Diese muss dann im Anschluss, mit den gleichen Schwierigkeiten, ebenfalls strukturiert werden, um die Kontakte für die Diode freizulegen.

Eine genaue Beschreibung des Prozesses mit den dazugehörigen Parametern befindet sich im Anhang E in Tabelle 3.2. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Parameter anhand von Messungen kontinuierlich optimiert. Zur Kontaktierung wurde die Metallisierung der einzelnen Dioden gebondet oder mit einer Kontaktnadel über einen Mikromanipulator angeschlossen. Die Kontaktierung des Frontkontaktes erfolgte wegen der relativ großflächigen TCO-Schicht auf dem Deckglas meist mit Silberleitlack.

3.2.2 Belichtung im 3-Masken-Prozess

Zu Beginn der Entwicklung eines geeigneten Prozesses zur Herstellung der a-Si:H-basierten Photodiode, auf einem der bereits vorab in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Substrate, stellte sich das Problem der technologischen Handhabung der kleinen und dünnen Substrate in einer größtenteils speziell auf 3"-Wafer abgestimmten Technologieline. Dabei lagen die wesentlichen Probleme zum einen in der Justage der Herstellungsschritte untereinander und zum anderen in der mechanischen Handhabung der Deckglassubstrate während der einzelnen mikromechanischen Strukturierungsvorgänge. Besonders die Justage der Belichtungsmasken zu den Deckglassubstraten als auch die Justage der gefertigten Träger- und Deckglassubstrate beim abschließenden Verbindungsprozess waren besondere Herausforderungen.



Abb. 3.5: Belichtungshalterung aus Edelstahl mit Kavitäten zur Aufnahme der Deckglassubstrate und Justagemarken.

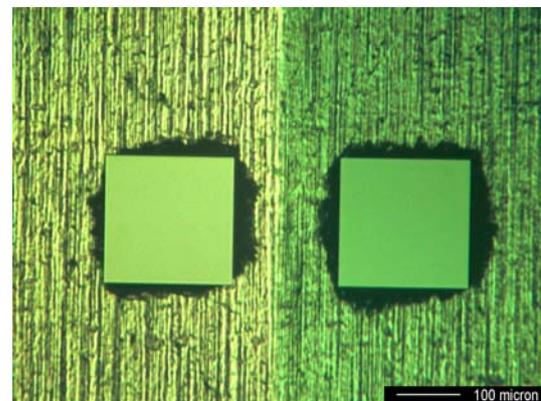


Abb. 3.6: Superposition zweier sich gegenüberliegender Justagemarken jeweils mit den entsprechenden Kavitäten auf der Edelstahlhalterung.

Um die Problematik der Belichtung der viel kleineren Deckglassubstrate zu lösen, wurde eine 1 mm dicke Halterung aus Edelstahl mit Hilfe des Senk-Erodier-Verfahrens gefertigt. Abbildung 3.5 zeigt die von der Firma *HESS Maschinenfabrik GmbH & Co. KG* nach Zeichnung gefertigte Belichtungshalterung aus Edelstahl mit Kavitäten zur Aufnahme der Deckglassubstrate und sich gegenüberliegende Justagemarken. Weiterhin wurden 4 zusätzliche Bohrungen zu den Kavitäten für die Deckglassubstrate angeordnet, um die Ablage und Aufnahme der Substrate mit einer Pinzette zu erleichtern. Nachdem die Deckglassubstrate in den Kavitäten, Toleranz $\pm 10 \mu\text{m}$, platziert wurden, konnte die Justage mit der vorgesehenen Belichtungsmaske durchgeführt werden.

Abbildung 3.6 zeigt die resultierende Superposition zweier sich jeweils gegenüberliegender Justagemarken, jeweils mit den entsprechenden Kavitäten auf der Edelstahlhalterung, beim Blick durch das Belichtungsgerät *MJB3* der Firma *KARL SUESS KG*. Obwohl die Kavitäten der Justagemarken bei einer Größe von $(200 \times 200) \mu\text{m}^2$ vom Hersteller kaum noch als gelungene Quadrate realisiert werden konnten, ist die Positionierung der Kavitäten, in Anbetracht der Fertigungstoleranz der Belichtungsmaske von $\pm 0,5 \mu\text{m}$, sehr gut. Bei der Fertigung der Testproben konnte eine genaue Justage der Masken in diesem Prozess aufgrund von relativ großen Abweichungen in den Abmessungen der Deckgläser nicht erreicht werden. Darüber hinaus wurden aus diesem Grund eine Vielzahl der Proben beim Kontakt mit der Belichtungsmaske mechanisch zerstört.

Weiterhin zeigte sich beim Umgang mit den Deckglassubstraten, dass wegen der ge-

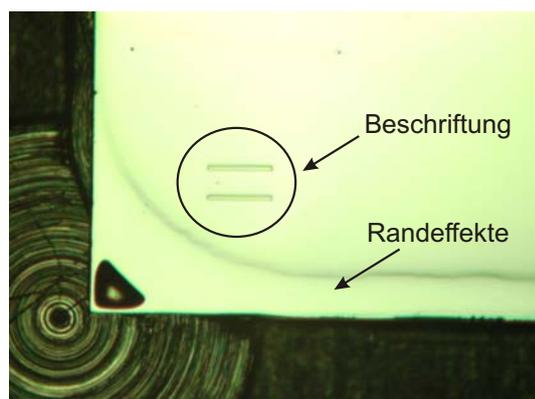


Abb. 3.7: Inhomogene Beschichtung als negativer Randeffekt beim Deckglassubstrat am Beispiel einer Ecke mit strukturierter Beschriftung.

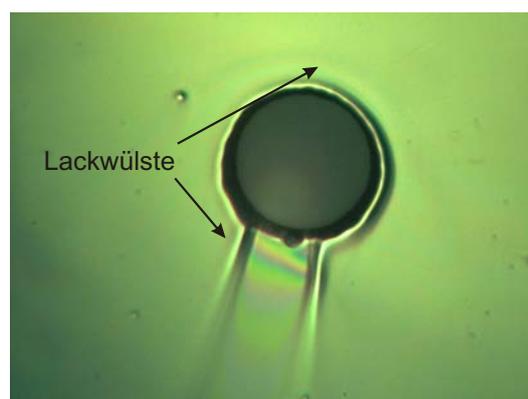


Abb. 3.8: Nach dem Schleudern entstandene Wülste des Photolacks auf dem Deckglassubstrat an den mechanisch gebohrten Reservoiröffnungen.

ringen Größe der Substrate Randeffekte wie Lackwülste oder inhomogene Beschichtungen einen negativen Einfluss auf das Strukturierungsergebnis hatten. Abbildung 3.7 zeigt als Beispiel dazu ein Deckglassubstrat in der Edelstahlhalterung nach dem Prozessschritt e) aus Abbildung 3.4. Die vom Layout am äußeren Rand einer Ecke angeordnete Beschriftung der Quadrantennummer eines Deckglassubstrates konnte aber noch fehlerfrei realisiert werden. Man erkennt außerdem die Auswirkungen der unvermeidlichen Lackwülste an den Kanten des Substrates. Da jedoch alle funktionell wichtigen Bereiche lediglich innerhalb der Reservoirbohrungen platziert wurden, stellte dies kein ernsthaftes Problem dar.

Die kleinsten benötigten Strukturgrößen zur Herstellung der $a\text{-Si:H}$ basierten Sensoren liegen im Bereich von ca. $5 - 10 \mu\text{m}$. Dazu hat sich während der Optimierung des Strukturierungsprozesses herausgestellt, z. B. im Falle der Lackwülste an den Reservoirbohrungen, dass eine Verdopplung der Schleudertzahl auf 6000 rpm zu einem zufriedenstellenden Ergebnis führte. Zur Demonstration ist in Abbildung 3.8 die nach dem Schleudern entstandene Wulst des Photolacks auf dem Deckglassubstrat an den mechanisch gebohrten Reservoiröffnungen gezeigt. Da sich die Bohrungen in der Substratfläche befinden, setzt sich die Wulst entgegen der Richtung der Zentrifugalkraft beim Schleudern fort.

3.2.3 Layout für den 3-Masken-Prozess

Besonders für die Beschreibung der experimentellen Untersuchungen in Kapitel 6 soll an dieser Stelle ein kurzer Überblick über den Aufbau und die Struktur des Layouts gegeben werden. Das Layout des ALM wurde in erster Linie nach den Bedürfnissen entwickelt, die sich aus Erfahrungen im experimentellen Umgang mit den ersten am IMT gefertigten Labchips ergeben haben.

Die elektrische Kontaktierung der Chips, ausgenommen eventuell benötigter Hochspannungsanschlüsse, wurde durch eine Strukturierung der Leiterbahnen korrespondierend zu einer modifizierten Steckerleiste zu je zwei Seiten des ALM realisiert. In Abbildung 3.9 sind die Zeichnung und der Aufbau des Layouts mit bezeichneten Experimenten realisiert für den 3-Masken-Prozess dargestellt. Das Layout des ALM lässt sich in vier

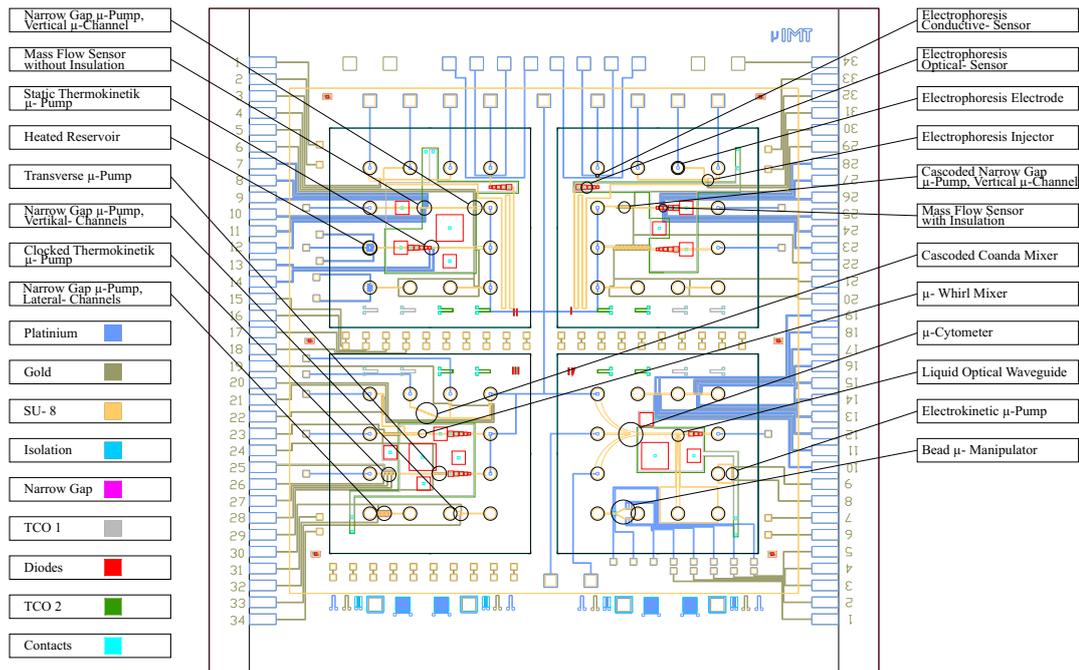


Abb. 3.9: Zeichnung und Aufbau des Layouts zur Herstellung des ALM mit bezeichneten Experimenten realisiert für den 3-Masken-Prozess.

Teilbereiche (Quadranten) unterteilen, welche sich durch die aufgebondeten Deckglassubstrate definieren. Neben einer Reihe an Test-Strukturen sind in Nähe der Deckgläser zusätzliche elektrische Kontaktflächen realisiert, um die nötigen Verbindungen zwischen dem Deckglas und dem Substrat durch individuelle Bonddrähte herzustellen. Weiterhin sind in Abbildung 3.9 die mit Hilfe der 9 unterschiedlichen Maskenlayer in der Arbeitsgruppe konstruierten Testanordnungen exemplarisch benannt.

3.3 Herstellung des Deckglases im 4-Masken-Prozess

Aufgrund der Erfahrungen bei der Realisierung des vorab in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Prozessablaufs wurde bei der nächsten Revision des Layouts ein grundlegend veränderter Prozessablauf zur Herstellung der a-Si:H basierten Sensoren implementiert. Darüber hinaus wurden in diesem Konzept die optionale Integration komplexer Filter/Detektor-Stapel sowie die Realisierung flüssiger Lichtwellenleiter berücksichtigt.

Abbildung 3.10 zeigt den Querschnitt durch den monolithisch integrierten ALM basierend auf einem Glassubstrat mit integriertem Lichtwellenleiter zur optischen Anregung orthogonal zur Detektionsrichtung eines kombinierten Filter/Detektor-Stapels. Auf dem Trägersubstrat, z. B. aus Kalknatron-, Borsilikat- oder Quarzglas, werden strukturierte Chrom- (Cr), Chrom/Gold- (Cr/Au) oder Platinmetallisierungen (Pt) aufgebracht, welche wahlweise durch Siliziumnitrid oder, wie in dargestellter Weise, durch ein ca. $1 \mu\text{m}$ dünnes SU-8 Polymer isoliert werden. Die Integration eines Spiegels aus Chrom am Boden des Analysekanals soll zur Steigerung der Quanteneffizienz beitragen. Weiterhin ist es zur Effizienzsteigerung des Gesamtsystems hilfreich, einen räumlich weit ausgedehnten Detektor einzusetzen, um einen großen Raumwinkel zu realisieren, der jedoch eine Effizienzverschlechterung des Filterstapels bedingt.

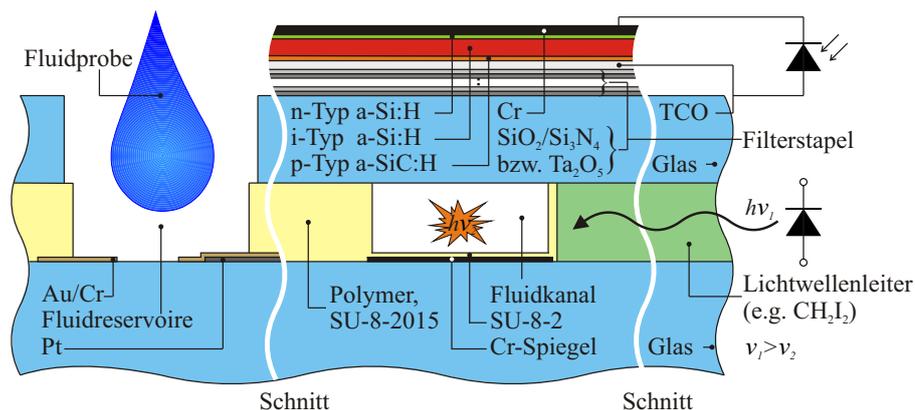


Abb. 3.10: Querschnitt durch den monolithisch integrierten ALM basierend auf einem Glassubstrat mit integriertem Lichtwellenleiter zur optischen Anregung orthogonal zur Detektionsrichtung eines kombinierten Filter/Detektor-Stapels.

In dem selben Schritt, in dem die mikrofluidischen Kapillaren lithographiert werden, entstehen die Strukturen der flüssigen Lichtwellenleiter, so dass eine orthogonale Anordnung von Anregungs- zur Detektionsrichtung realisiert wird. Die Befüllungsschnittstellen der Lichtwellenleiter werden dabei durch die gleiche Technik wie die der bekannten Fluidikschnittstellen realisiert. Auf dem Deckglas, welches zur Versiegelung der mikrofluidischen Kapillaren dient, kann z. B. ein selektiv zum TCO strukturierbares Filter bestehend aus alternierenden Schichten von Siliziumoxid (SiO_2) und Siliziumnitrid oder ein Gradientenfilter aus Tantaloxid (Ta_2O_5) aufgebracht werden. In einem weiteren Backend-Prozess wird danach ein Schichtsystem aus a-Si:H deponiert, um ein photosensitives Gesamtsystem mit hoher Empfindlichkeit zu realisieren.

Im Vergleich zu dem in Kapitel 3.2.1 vorgestellten Prozessablauf, bei dem das TCO keine ausreichende Ätzselektivität gegenüber dem Siliziumnitrid aufwies und die Isolierung der Detektorflanken mit Siliziumnitrid kein zufriedenstellendes Ergebnis lieferte, konnten diese Probleme mit dem 4-Masken-Prozess behoben werden. In Abbildung 3.11 ist die schematische Darstellung der Prozessschritte a)-j) zur Herstellung des Deckglases für einen ALM im 4-Masken-Prozess gezeigt. Hierbei werden die Deckglassubstrate in Schritt a) und b) optional extern mit dem geforderten Filtersystem versehen und charakterisiert. Auf das Filtersystem wird ein Photolack aufgebracht, damit in einem nasschemischen Verfahren die Filterschichten strukturiert werden können (siehe Abbildung 3.11 c) - d)). Um die Diode vor hohen Feldstärken aus dem Kanal abzuschirmen, wie sie z. B. bei Elektrophoresestrukturen auftreten, sollte der Filterstapel außerdem an der Unterseite elektrisch leitfähig sein. Die a-Si:H-Photodioden nutzen an der optischen Schnittstelle über dem Analysekanal eine strukturierte Kontaktierung aus TCO. Es folgen, wie in Schritt f) gezeigt, nacheinander eine p-dotierte Schicht, eine intrinsische Schicht und eine n-dotierte Schicht aus a-Si:H. Der so realisierte Detektor hat typischerweise eine p-Schichtdicke von 20 nm mit einem Bandabstand von $1,76 \text{ eV}$, 1350 nm und $1,69 \text{ eV}$ für die i-Schicht und 30 nm bei $1,66 \text{ eV}$ Bandabstand für die n-Schicht. Wie bereits in Kapitel 3.2.1 beschrieben, wird auch hier ein Trockenätzprozess mit Schwefelhexafluorid und Helium genutzt, um das a-Si:H gegenüber dem TCO zu strukturieren (siehe g)). Danach wird der Detektor, wie in den Schritten h) - j) dargestellt, mit einer

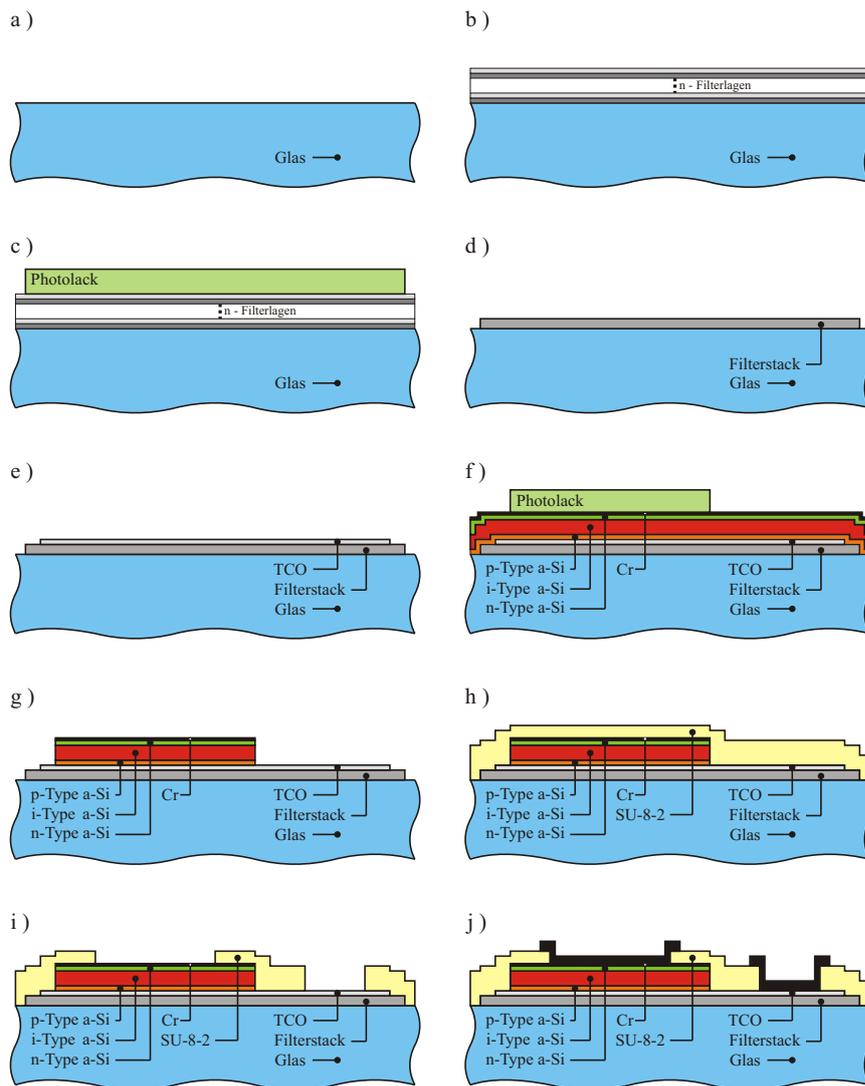


Abb. 3.11: Schematische Darstellung der Prozessschritte a)-j) zur Herstellung des Deckglases für einen ALM im 4-Masken-Prozess.

Schicht aus SU-8-2⁶ (auch SU-8-2002 bezeichnet) an den Flanken isoliert und metallisch kontaktiert. Der Nutzen dieser aufwändigeren Prozessführung gegenüber dem 3-Masken-Prozess lässt sich leicht mit dem vorgesehenen Einsatz in einer chemisch/biologischen Umgebung begründen. Zum einen wird die gegenüber Basen und Säuren empfindliche TCO-Schicht komplett im Schichtsystem vergraben und somit geschützt und zum anderen kann durch die Isolation mit SU-8-2 eine unerwünschte Molekülanlagerung an den Flanken des Detektorstapels effizient und dauerhaft unterbunden werden.

Eine genaue Beschreibung des Prozesses mit den dazugehörigen Parametern befindet sich im Anhang E in Tabelle 3.3. Die Kontaktierung der Detektoren hat sich nach diesem Herstellungsverfahren ebenfalls vereinfacht. Die Metallisierung der einzelnen Diodenanschlüsse kann einfach mit einer Kontaktnadel über einen Mikromanipulator angeschlossen oder aber über einen individuellen Bonddraht mit dem Substrat verbunden werden.

⁶Der Zusatz an der Bezeichnung des SU-8 spezifiziert die erreichbare Schichthöhe bei einer Schleuderrzahl von 3000 rpm in μm .

3.3.1 Handhabung im 4-Masken-Prozess

Analog zur Verbesserung des Prozessablaufs konnte auch die technologische Handhabung der kleinen und dünnen Substrate in der größtenteils speziell auf 3"-Wafer abgestimmten Technologielinie weiter verbessert werden. Dazu wurde eine spezielle Halterung aus Teflon konstruiert und extern bei der Firma *VWH Vorrichtungen- und Werkzeugbau GmbH* gefertigt.

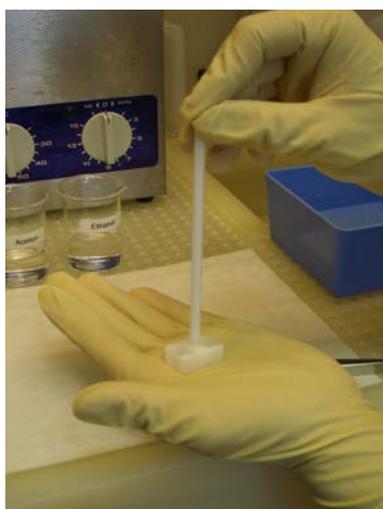


Abb. 3.12: Halterung aus Teflon zur gleichzeitigen nasschemischen Strukturierung von 8 Deckglassubstraten.



Abb. 3.13: Detailphotographie der Halterung aus Teflon zur gleichzeitigen nasschemischen Strukturierung von 8 Deckglassubstraten.

Die Abbildungen 3.12 und 3.13 zeigen die Halterung aus Teflon zur gleichzeitigen nasschemischen Strukturierung von 8 Deckglassubstraten im Einsatz. Neben einem erheblich reduzierten Arbeitsaufwand und verringerter Bruchgefahr der Substrate konnten mit dieser Vorrichtung deutlich bessere Strukturierungsergebnisse erzielt werden, da die Prozesszeiten exakt eingehalten werden konnten. Zwar müssen die Substrate immer noch einzeln aus der Halterung entnommen werden, um endgültig auf einem Reinraumtuch mit Stickstoff vorsichtig abgeblasen zu werden, jedoch können die Substrate auch unter schwachen Druck in der Halterung selbst abgeblasen werden, was die häufigen Wechsel der chemischen Bäder, wie etwa bei der Reinigung, erheblich vereinfacht.

Neben den beschriebenen nasschemischen Strukturierungsmethoden wurde auch die reinliche Lagerung der unfertigen Substrate sowie deren Handhabung im Umgang mit den plasmagestützten Sputter- und Abscheideanlagen weiter verbessert. Um die empfindlichen Substrate in den Reinräumen des IMT zwischen den einzelnen Fertigungsstationen zu transportieren, kam ein großes Behältnis aus Glas zum Einsatz, in das sich die in 3.14 abgebildete Halterung aus Edelstahl zur vertikalen Aufnahme der Deckglassubstrate einhängen ließ. Darüber hinaus eignete sich die Konstruktion auch hervorragend zur Lagerung innerhalb der Temperöfen.

Ein weiteres Problem im Umgang mit den Substraten innerhalb der halbautomatisierten Abscheideanlagen bestand in der Vermeidung einer Abscheidung der zu deponierenden Schicht auf der Rückseite der Substrate, da diese bereits mit Reservoirbohrungen versehen sind. Mit Hilfe der in Abbildung 3.15 dargestellten zweiteiligen Halterung aus Edelstahl zur horizontalen Aufnahme der Deckglassubstrate konnte dieser Anspruch



Abb. 3.14: Halterung aus Edelstahl zur vertikalen Aufnahme der Deckglassubstrate für den Transport und die Lagerung.

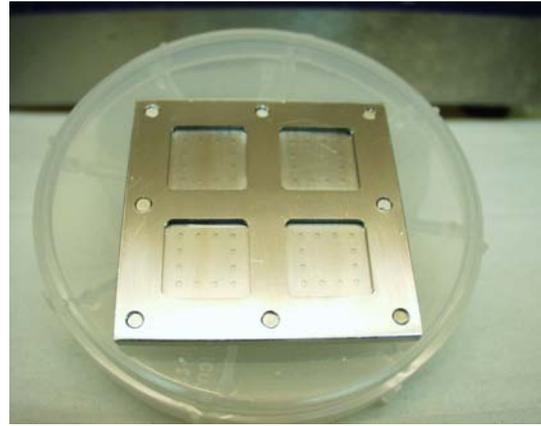


Abb. 3.15: Zweiteilige Halterung aus Edelstahl zur horizontalen Aufnahme der Deckglassubstrate.

erfüllt werden. Hierbei werden die gebohrten Substrate nach der Reinigung gemeinsam mit herkömmlichen ungebohrten Substraten in der dargestellten Halterung durch mechanischen Druck fest aneinander gepresst, so dass zwischen den Substraten kein Spalt bleibt, in den während der PECVD-Abscheidung das plasmaförmige Gasgemisch zur Kondensation eindringen kann. Sowohl die in Abbildung 3.14 als auch die in Abbildung 3.15 dargestellten Halterungen wurden nach Zeichnungsvorgabe in der fachbereichsinternen Werkstatt gefertigt.

3.3.2 Belichtung im 4-Masken-Prozess

Wie bereits in Kapitel 3.2.2 beschrieben, konnte bei der Fertigung der ersten Testproben eine genaue Justage der Masken in Relation zum Deckglassubstrat nicht erreicht werden. Zur Lösung des Problems wurde eine weitere Belichtungshalterung, diesmal jedoch auf einem 3"-Siliziumsubstrat basierend, konzipiert. Mittels einer ausschließlich zu diesem Zweck erstellten Belichtungsmaske wurde ein Siliziumsubstrat am IMT belichtet und entwickelt. Um auf dem Wafer großflächig eine Schicht von $100\ \mu\text{m}$ in vertikaler Richtung abzutragen, wurde ein spezieller Silizium-DRIE⁷-Prozess, der bei den Fachkollegen des *Instituts für Mikrotechnik Mainz GmbH (IMM)* zur Verfügung stand, eingesetzt.

Abbildung 3.16 zeigt die schematische Darstellung der Belichtungshalterung basierend auf einem Siliziumsubstrat zur Aufnahme der Deckglassubstrate im 4-Masken-Prozess. Neben einer ähnlichen Anordnung der Justagemarkierung, wie bei der bereits vorgestellten Halterung aus Kapitel 3.2.2, zeichnet sich diese Lösung durch eine hohe Positions- und Strukturgenauigkeit aufgrund des mikromechanischen Herstellungsverfahrens aus. Da die relativ große Variation der äußeren Abmessungen der Deckglassubstrate nur unter Einsatz unrentabel hoher Kosten zu umgehen ist, wurden lediglich je zwei Justage-Balken, wie in Abbildung 3.16 markiert, pro Deckglassubstrat zugelassen. Bei entsprechender sorgsamer Positionierung und Justage der auf dem überarbeiteten Layout immerhin 12 möglichen Strukturvariationen konnte eine Abweichungstoleranz bei der Herstellung von $\pm 2\ \mu\text{m}$ erreicht werden.

⁷engl. *deep reactive ion etching (DRIE)*

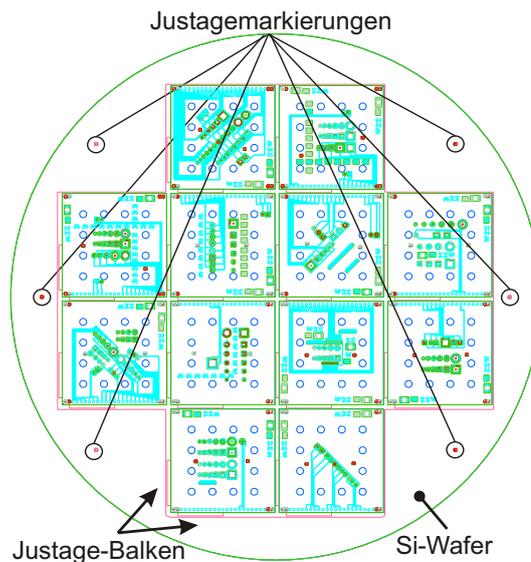


Abb. 3.16: Schematische Darstellung der Belichtungshalterung basierend auf einem Siliziumsubstrat zur Aufnahme der Deckglassubstrate im 4-Masken-Prozess.

3.4 Integration der flüssigen Lichtwellenleiter

Die Integration der flüssigen Lichtwellenleiter in den Prozessablauf des ALMs erfolgt kostengünstig und effizient, da die Module durch die mikrofluidische Schicht geometrisch definiert werden können. Auf diese Weise ist kein weiterer kostenintensiver und komplexitätssteigernder technologischer Schritt nötig.

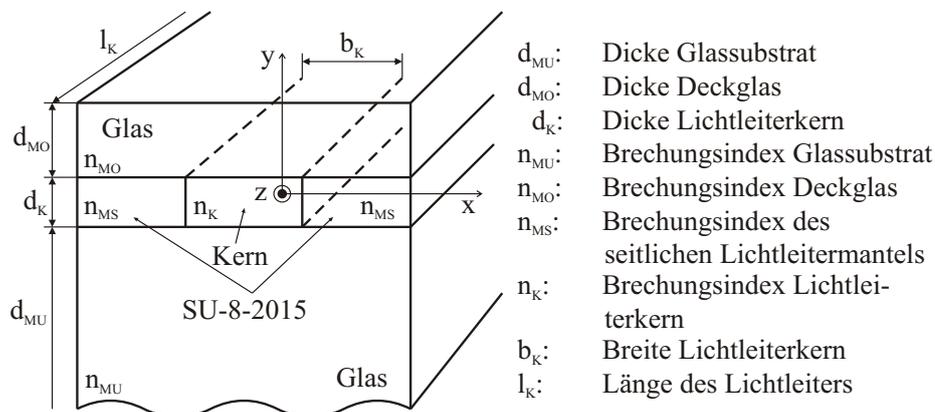


Abb. 3.17: Schematische Darstellung der Anordnung der Materialien in den Schichten eines applikationsspezifischen Lab-on-Microchips.

Abbildung 3.17 zeigt die Anordnung der Materialien in den Schichten eines ALMs, wobei sich die Indizes M und K auf Mantel und Kern, korrespondierend zu ihrer Anordnung oberhalb O oder unterhalb U des Kerns, beziehen. Aufgrund des zugrunde liegenden technologischen Konzepts wird der Kern in vertikaler y -Richtung von einem Glassubstrat ($d_{MU} = 1,2\text{ mm}$) und einer Deckglasplatte ($d_{MO} = 150\ \mu\text{m}$) mit einem Brechungsindex von $n_{MO} = n_{MU} = 1,531$ begrenzt. Zur Untersuchung der ausbreitungsfähigen Moden

im Lichtwellenleiterkern kann die Höhe d_K durch Parametervariation des SU-8 *Spin-On*-Verfahrens bei der Herstellung des mikrofluidischen Schichtsystems leicht im Bereich von $10\ \mu\text{m}$ bis hin zu $200\ \mu\text{m}$ variiert werden. In horizontaler x-Richtung kann mit unterschiedlichen Materialien, jeweils mit Brechungsindizes für den Kern n_K und den seitlichen Mantel des Lichtleiters n_{MS} , gearbeitet werden.

Im Falle eines flüssigen Lichtwellenleiterkerns bietet sich die Verwendung von Methyljodid (CH_2I_2), Dimethylnaphthalin (DMN) oder ortho-Dibrombenzol (ODBB) an, da diese Flüssigkeiten in Bezug auf die benötigte Viskosität und den Brechungsindex bei Raumtemperatur eine geringe Toxizität aufweisen. DMN oder ODBB wurden in Kooperation mit den Fachkollegen des C μ ausgewählt, hergestellt und speziell im Brechungsindex auf einen Wert von ca. $n \sim 1,61$ optimiert. Da die a-Si:H basierten Dünnschichtdetektoren im Wellenlängenbereich unterhalb von $500\ \text{nm}$ gezielt unempfindlich gemacht werden können, sollen die zu integrierenden flüssigen Lichtleiter Wellenlängen bis in den UV-A-Bereich transmittieren können.

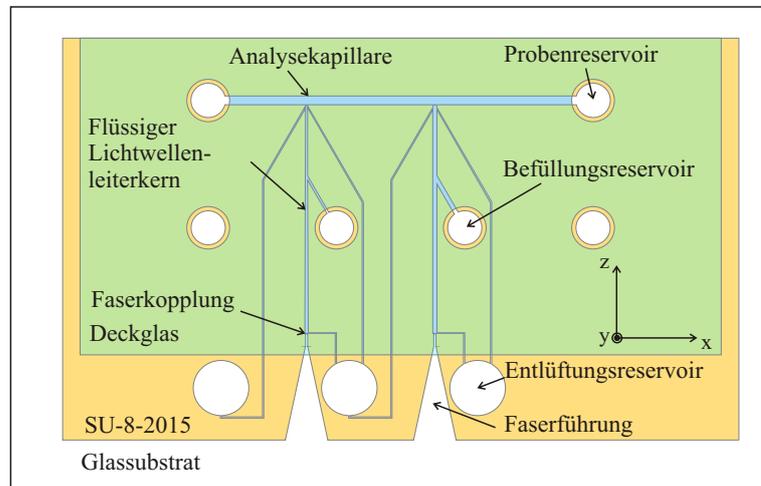


Abb. 3.18: Konzept zur Realisierung des flüssigen Lichtwellenleiters für die Integration in den ALM.

Das Konzept zur Realisierung des flüssigen Lichtwellenleiters wird in Abbildung 3.18 anhand eines halben Quadranten einer Teststruktur exemplarisch dargestellt. Hierbei sind zwei Lichtleiter mit unterschiedlicher Breite an eine Analysekapillare geführt. Der flüssige Lichtwellenleiter kann wie folgt betrieben werden: Ein geringes flüssiges Kernvolumen $< 10\ \mu\text{l}$ wird in das Befüllungsreservoir gegeben und wandert dann durch die Kapillarwirkung bis zur Auskopplung und entlang der Entlüftungskanäle. Eine präparierte Glasfaser, die später das Licht eines Lasers führt, wird entlang der dargestellten Faserführung zwischen Glassubstrat und Deckglas stirnflächig an den Lichtwellenleiterkern positioniert. Die Faser liegt planar auf dem Substrat und lässt sich dort leicht mittels einer Klebung fixieren. Keilförmig zulaufende SU-8-Wände erleichtern die Justage der Faser bei der Montage. Die Faser selbst liegt mit ihrer Stirnseite an einer dünnen Barriere aus SU-8, welche den Phasenübergang zum flüssigen Lichtleiterkern definiert. Die Kanäle an der Stirnseite führen zu großen Entlüftungsreservoirs außerhalb des vom Deckglas abgedeckten Bereichs, da somit eine geringere Anzahl von Befüllungsreservoirs benötigt wird. Weiterhin wird der ausgangsseitige Phasenübergang (Flüssigkeit, SU-8, Analysekapillare) mit Hilfe einer ausgeformten Linse dazu genutzt, das Licht in der Analysekapillare

zu fokussieren.

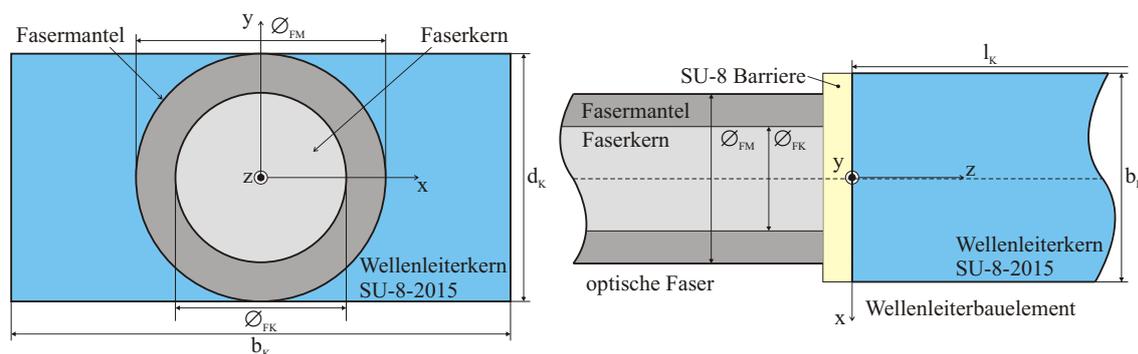


Abb. 3.19: Schematische Darstellung der Faser-Chip-Kopplung in der xz -Ebene sowie des Faserkerns und des Lichtwellenleiterkerns in der xy -Ebene.

Abbildung 3.19 zeigt eine schematische Darstellung der Faser-Chip-Kopplung in der xz -Ebene sowie den Faserkern und den Lichtwellenleiterkern in der xy -Ebene zur Darstellung der Ursachen der Fehlanpassung. Der Lageabweichung der jeweiligen Wellenleiterkerne unterschiedlicher Geometrie von der Mittellage kann ebenso wie eine gegenseitige Verkippung zu erhöhten Verlusten führen. Darüber hinaus hat die SU-8-Trennschicht zwischen den Bauelementen eine dämpfende Wirkung. Eine Lösung zur geometrischen Anpassung des flüssigen Lichtwellenleiterbauelements an die Glasfaser besteht in der Änderung des Faser-Modenprofils durch mikromechanische Methoden. Hierzu bietet sich aus der Literatur die sukzessive Reduzierung des Faserdurchmessers, entweder durch Erhitzen und Ziehen der Faser oder durch nasschemisches Ätzen, an [MDD96, NM99, LKD95].

Den Verlusten, die bei der Faser-Chip-Kopplung auftreten, können im Wesentlichen vier physikalische Mechanismen zugeordnet werden: Diese sind Streuung, Absorption/Reflexion, Modenfehlanpassung und Fehlpositionierung. Bei der Propagation einer Welle entlang eines Lichtleiters treten optische Verluste auf, die sich additiv aus drei Anteilen zusammensetzen und, aufgrund ihrer Abhängigkeit von der Länge des Lichtwellenleiters, als Ausbreitungsverluste bezeichnet werden. Im Detail sind dies Streuverluste durch Grenzflächenrauigkeit zwischen Substrat bzw. Deckglas, Streuverluste durch Grenzflächenrauigkeit an den strukturierten Lichtwellenleiterflanken und Absorption in den Mantelbereichen des Lichtleiters. Aus den unterschiedlichen Intensitätsprofilen der in der optischen Faser respektive dem dielektrischen Lichtleiter geführten Moden resultieren bei der Kopplung beider Komponenten optische Verluste, die als Modenfehlanpassung bezeichnet werden. Weiterhin treten aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes der für die Faser-Chip-Kopplung relevanten Materialien ebenfalls optische Reflexionsverluste auf, die durch Amplitudentransmissions- bzw. -reflexionsfaktoren beschrieben werden können.

Eine messtechnische Untersuchung und Optimierung der Übertragungseigenschaften der flüssigen Lichtwellenleiter fand im Rahmen dieser Arbeit nicht statt, da neben den nötigen messtechnischen Apparaturen auch geeignete Strukturen fehlten mit denen z. B. eine Ermittlung der optischen Verluste in Abhängigkeit von der Länge der Lichtwellenleiter möglich gewesen wäre. Stattdessen wurde aufgrund der ersten Erfahrungen mit dem flüssigen Lichtwellenleiter im ALM ein verbessertes Konzept entworfen und simu-

liert, nämlich ein invertierter flüssiger Rippenwellenleiter. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in Kapitel 4.2 vorgestellt.

3.5 Zusammenfassung

Die Entwicklung der für den ALM eingesetzten Herstellungsprozesse richtet sich an der Projektvorgabe aus, welche das Ziel verfolgt, die mikrofluidische Schicht mit ihren Funktionskomponenten monolithisch auf einen ASIC zu integrieren. Hierbei können zusätzlich auf dem Deckglas strukturierte Dünnschichtdetektoren zum System auch hybrid integriert werden. Der im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung des Trägersubstrates verwendete Prozess basierte jedoch aus Kostengründen auf der Integration des mikrofluidischen Systems auf einem Glassubstrat.

Der zu Beginn der Arbeit entwickelte 3-Masken-Prozess wies den Nachteil auf das die vertikalen Detektorflanken des a-Si:H Schichtstapels nicht gegen äußere Einflüsse isoliert waren. Im schlechtesten Falle kam es zu „Kurzschlüssen“ zwischen den Detektorschichten, z. B. aufgrund von Wassermolekülanlagerungen. Darüber hinaus konnte keine ausreichende Ätzelektivität zwischen den TCO-Schichten und der in deren Mitte liegenden Siliziumnitridschicht erreicht werden. Für den 3-Masken-Prozess wurden zur Belichtung Halterungen zur Aufnahme der Deckgläser eingesetzt mit denen Positionierungstoleranzen von $\pm 10 \mu\text{m}$ erreicht wurden. Die Auswirkungen der, durch das aufbringen der photoempfindlichen Lackschicht, entstanden Wülste konnten im Verlauf der Prozessentwicklung minimiert werden.

Aufgrund der Erfahrungen bei der Realisierung des 3-Masken-Prozesses wurde ein grundlegend veränderter Prozessablauf zur Herstellung der a-Si:H basierten Sensoren auf dem Deckglas implementiert. Der Vorteil des vorgestellten 4-Masken-Prozesses liegt in dem unterhalb des Detektorstapels bzw. des SU-8-2 vergrabenen TCO-Frontkontakts, da dieser gegenüber Säuren und Basen empfindlich ist. Auch kann durch das SU-8-2 die unerwünschte Molekülanlagerung an den Flanken des Detektorstapels dauerhaft unterbunden werden. Darüber hinaus konnte durch den Entwurf einer speziellen Teflonhalterung die Handhabung der empfindlichen Deckglassubstrate erheblich vereinfacht werden. Auch die Positionierungstoleranz konnte mit einer im DRIE-Verfahren hergestellten Siliziumsubstrathalterung auf $\pm 2 \mu\text{m}$ abgesenkt werden.

In dem selben Schritt, in dem die mikrofluidischen Kapillaren lithographiert werden, entstehen auch die Strukturen der flüssigen Lichtwellenleiter, so dass eine orthogonale Anordnung von Anregungs- zur Detektionsrichtung realisiert wird. Die Struktur des flüssigen Lichtwellenleiters auf dem ALM wurde besonders im Bezug auf die problematische Faser-Chip-Kopplung entworfen. Dazu gehören eine Faserführung, spezielle Entlüftungskapillaren und die Minimierung der Trennstege, welche den flüssigen Bereich der Lichtwellenführung abgrenzen.

4 Modellrechnungen zu Komponenten des ALM

In diesem Kapitel werden Modellrechnungen sowohl zur Detektion im Rahmen der verwendeten Kapillargeometrie als auch zum Entwurf eines invertierten flüssigen Rippenwellenleiters vorgestellt. Neben einer Simulation zur Bestätigung der verwendeten Annahmen werden die möglichen Verluste bei der Detektion in einer Mikrokapillare auf dem ALM beschrieben und bewertet. Die vorgeschlagene Lichtwellenleiterstruktur wird mit Hilfe der Effektiv-Index-Methode analysiert und die Anzahl der ausbreitungsfähigen Moden für die verwendete Geometrie bestimmt.

4.1 Modellrechnung zur Kapillargeometrie

Um auf die speziellen Gegebenheiten der optischen Detektion in Mikrokapillaren einzugehen, wird eine Modellrechnung zur Kapillargeometrie entwickelt. Ziel ist es, in einer solchen Mikrokapillare strahlende Moleküle oder solche, die selbst nicht strahlen, gegebenenfalls aber durch zusätzliche fluoreszierende Moleküle markiert sind, mit Hilfe eines Sensors zu erkennen. Die Arbeiten zur Modellrechnung an der Kapillargeometrie des ALM entstammen einer betreuten studentischen Gruppenarbeit im Rahmen einer Lehrveranstaltung des IMT zur fortgeschrittenen Halbleiter- und Mikroelektronik [KSS03].

4.1.1 Abschätzung der Flächenverhältnisse

Der Einfachheit halber geht man davon aus, dass sich nur ein Molekül stationär in der Mitte eines mikrofluidischen Kanals befindet. In einem Abstand r_K oberhalb des Kanals ist ein Detektor zum Einfangen eines Anteils lumineszenter Strahlung positioniert. Es wird weiterhin davon ausgegangen, dass das entsprechende Molekül bereits angeregt wurde und nun eine konstante Anzahl von Photonen pro Sekunde und Fläche abstrahlt. Unter der Annahme, dass das Molekül sich wie ein idealer Kugelstrahler verhält und isotrop in alle Raumrichtungen abstrahlt, soll abgeschätzt werden, wie viele Photonen auf der Oberfläche des Detektors auftreffen.

Abbildung 4.1 zeigt die vereinfachte Geometrie zur Abschätzung der von einem Kugelstrahler auf einen Detektor eintreffenden Photonen. Hierin stellt r_K den kürzesten Abstand zwischen Boden der Mikrokapillare und einem darüber angeordneten quadratischen Detektor mit der Kantenlänge l dar. Demgegenüber stellt r_L den längsten Abstand zum Detektor dar und spannt den Öffnungswinkel α auf. Zuerst soll eine Beziehung zwischen Raumwinkel Ω und Öffnungswinkel α hergeleitet werden, welcher sich vom betrachteten Molekül zur Detektorfläche $d(x, y)$ aufspannt. Der Raumwinkel Ω entspricht als geometrische Größe im dreidimensionalen Raum dem Winkel in der Ebene. Obwohl der Raumwinkel eine dimensionslose Größe ist, wird er zur Verdeutlichung in der Einheit *Steradian* (*sr*) angegeben. Der Raumwinkel ist, analog zur dargestellten Geometrie in Abbildung 4.1, definiert als ein Kugeloberflächensegment, welches unter einem definierten Öffnungswinkel, nämlich 2α (siehe Abbildung 4.1), auf einer Kugel mit dem Radius

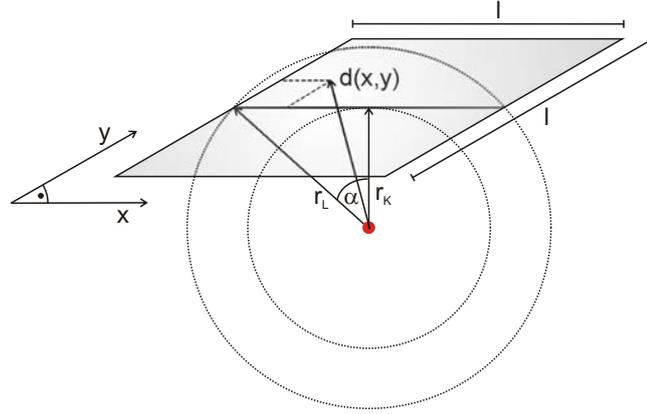


Abb. 4.1: Geometrie zur Abschätzung der von einem Kugelstrahler auf einen Detektor eintreffenden Photonen mit r_K als kürzestem Abstand zwischen Boden der Mikrokapillare und einem darüber angeordneten quadratischen Detektor mit der Kantenlänge l .

r_L erscheint. Mathematisch kann der Raumwinkel über die Mantelfläche einer Kugelkappe, z. B. des Radius r_L ($M = 2\pi \cdot r_L \cdot (r_L - r_K)$), hergeleitet werden. Hierbei gelten für die Strecken folgende Beziehungen:

$$\sin \alpha = \frac{l}{2} \cdot r_L^{-1} \quad (4.1)$$

$$r_K = r_L \cdot \cos \alpha . \quad (4.2)$$

Damit ergibt sich für die Differenz

$$r_L - r_K = r_L - r_L \cdot \cos \alpha$$

und somit als Beziehung zwischen Raumwinkel Ω und Öffnungswinkel α

$$\begin{aligned} \Omega &\equiv M \cdot r_L^{-2} \\ \Omega(r_L, r_K) &= \frac{2\pi \cdot r_L \cdot (r_L - r_K)}{r_L^2} \\ \Omega(\alpha) &= 2\pi \cdot (1 - \cos \alpha) . \end{aligned} \quad (4.3)$$

Setzt man weiterhin die durch die Ebene des Detektors $d(x, y)$ durchdrungene Fläche des Kugelmantels in Relation zur Fläche der gesamten Kugel, so erhält man das Verhältnis n_{ph} des durch den Detektor abgedeckten Anteils an der gesamten Kugelfläche. Zweckmäßigerweise wird außerdem noch die Abhängigkeit des Öffnungswinkels α durch die Abhängigkeit der quadratisch angesetzten Detektorgeometrie l und r_K ersetzt.

$$n_{ph}(\alpha) = \frac{\Omega(\alpha)}{4\pi} \quad (4.4)$$

$$n_{ph}(l, r_K) = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{l/2}{\sqrt{(l/2)^2 + r_K^2}} \right) \quad (4.5)$$

Um neben der Betrachtung der Flächenverhältnisse auch die Annahme eines idealen Kugelstrahlers zu überprüfen wurde eine Simulation vorgenommen. Dazu wurden, mittels eines Zufallsgenerators, die physikalischen Gegebenheiten des Kugelstrahlers auf die

verwendete Geometrie angewendet. Abbildung 4.2 zeigt dazu, nach Gleichung 4.5, den Vergleich zwischen Simulation und Berechnung des Verhältnisses n_{ph} des durch den Detektor abgedeckten Anteils an der gesamten Kugelfläche. Zum weiterführenden Studium ist der implementierte Programmcode des Softwarepakets MATLAB & SIMULINK im Anhang F.1 dargestellt.

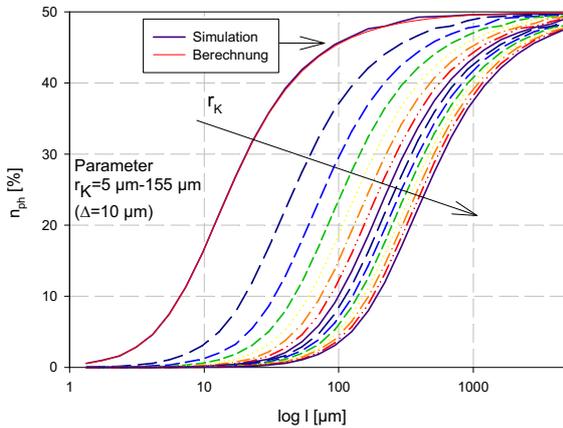


Abb. 4.2: Vergleich zwischen Simulation und Berechnung des Verhältnisses n_{ph} des durch den Detektor abgedeckten Anteils an der gesamten Kugelfläche.

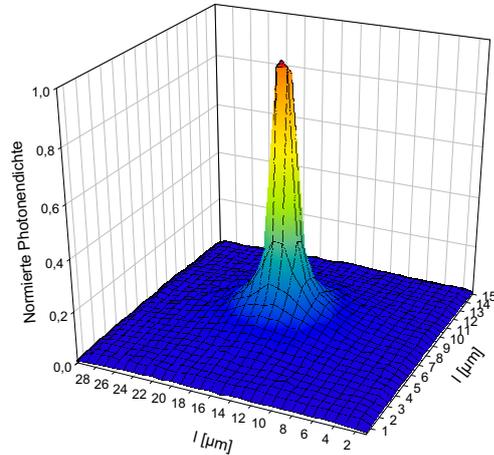


Abb. 4.3: Simulierte und normierte Photonendichte eines einzelnen strahlenden Moleküls auf dem Detektor als Funktion des Ortes.

Das Ergebnis in Abbildung 4.2 zeigt eine hohe Übereinstimmung zwischen den berechneten und den simulierten Werten. Da der Detektor bei unendlicher Ausdehnung den gesamten oberen Halbraum der Kugeloberfläche abdeckt, beträgt die theoretisch maximal erreichbare Sammeleffizienz 50 %. Darüber hinaus zeigt die Parametervariation des Detektorabstandes r_K eine Zunahme der Effizienz für geringere Abstände des Detektors. In Tabelle 4.1 sind die Werte der Sammeleffizienz für verschiedene Detektorgrößen $l = (10, 100, 500) \mu m$ dargestellt. Die Wahl einer Detektorgröße mit einer Kantenlänge l von mehreren $100 \mu m$ bei einem Abstand $r_K = 150 \mu m$ erscheint sinnvoll, da sich erst mit diesen Werten lohnenswerte Sammeleffizienzen ergeben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde wegen der technologischen Rahmenbedingungen von einer weiteren Variation des Detektorabstandes abgesehen. Somit können also realistische Sammeleffizienzen im Bereich von ca. 5 – 26 % erreicht werden. Bei geschätzten 10^6 abgestrahlten Photonen eines Moleküls pro Sekunde machen sich somit immerhin noch ca. 250.000 Photonen pro Sekunde auf den Weg zur Detektorfläche.

r_K [μm]	n_{ph} [%]		
	$l = 10 \mu m$	$l = 100 \mu m$	$l = 500 \mu m$
5	16,8	46,1	49,29
50	2,37	14,73	40,21
100	0,07	6,38	33,94
150	0,04	4,29	26,59

Tabelle 4.1: Prozentualer Anteil der durch den Detektor abgedeckten Kugelfläche in Abhängigkeit des Detektorabstandes r_K .

Die Simulation der Flächenverhältnisse mit einem idealen isotropen Kugelstrahler er-

laubte es außerdem, die Zählraten auf der Detektorfläche ortsabhängig zu untersuchen. Dazu ist in Abbildung 4.3 die simulierte und normierte Photonendichte eines einzelnen strahlenden Moleküls auf dem Detektor als Funktion des Ortes dargestellt. Hierbei wird ersichtlich, dass der größte Anteil der von einem einzigen Molekül emittierten Photonen - bei der vorgegebenen symmetrischen Geometrie - lokal eng begrenzt in der Mitte des Detektors auftrifft. Demgegenüber werden die Photonen, die unter einem Winkel $> 7^\circ$ zum Detektorabstand r_K emittiert werden, fast gleichmäßig über die Detektorfläche verteilt.

In Anbetracht der realen Gegebenheiten in einer mikrofluidischen Kapillare des ALM, mit einem typischen Detektionsvolumen von ca. 30 nl bei einer Konzentration in der Größenordnung von $10^{-4} M$, ergibt sich durch Multiplikation mit der AVOGADRO-Zahl, die Anzahl der im Detektionsvolumen vorhandenen Moleküle zu $1,81 \cdot 10^{13}$. Zwar verbessert die hohe Anzahl der Moleküle nicht die Sammeleffizienz der Anordnung, jedoch verteilt sich wegen der räumlichen Unordnung der Moleküle in der Lösung auch die Photonendichte über dem Detektor korrespondierend zur Position des Detektors bezogen auf die Kapillare. Daher ist eine möglichst gute Justage der in Kapitel 3 beschriebenen Trägersubstrate mit den die a-Si:H basierten Dünnschichtdetektoren enthaltenden Deckglassubstraten notwendig, um eine maximierte Signaldynamik zu erreichen.

4.1.2 Absorption

Für die Beurteilung der Photonenabsorption entlang der Strecke vom fluoreszierenden Molekül bis zum Detektor muss die jeweils pro Photon zurückgelegte Weglänge berücksichtigt werden. Dieser Vorgang unterliegt in erster Näherung einer statistischen Gleichverteilung unter der Annahme eines idealen isotropen Kugelstrahlers für das Molekül. In Abbildung 4.1 sind die durch die Radien r_L, r_K optisch möglichen Weglängen abgebildet. Die Strecke r_K stellt dabei den kürzesten Radius zu der Detektorfläche dar, der Weg r_L den längsten Radius. Weiterhin ist ersichtlich, dass jede Weglänge zum Punkt (x, y) auf der Oberfläche durch x, y und r_K ausgedrückt werden kann. Für einen Punkt, der in der x, y -Ebene liegt, gilt:

$$d_{Ebene} = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (4.6)$$

mit d_{Ebene} als Entfernung zum Ursprung der Ebene. Für diesen Punkt in der x, y -Ebene ist nun die Entfernung zum Molekül gegeben durch:

$$d(x, y) = \sqrt{r_K^2 + d_{Ebene}^2} = \sqrt{r_K^2 + x^2 + y^2} . \quad (4.7)$$

Nach dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz [BW99], wie in Kapitel 2.2.2 in Gleichung 2.18 beschrieben, nehmen die Intensität, und damit auch die Anzahl der Photonen, exponentiell mit der Weglänge ab. Ist nun diese Weglänge von jedem Punkt der Detektorfläche zu dem Molekül bekannt, so kann, unter Berücksichtigung der Materialparameter, ein Absorptionsfaktor für die geometrische Anordnung bestimmt werden. Durch Kombination von Gleichung 4.7 mit der exponentiellen Dämpfung aus Gleichung 2.18 in Abschnitt 2.2.2 ergibt sich für das Verhältnis von einfallender zu transmittierter Strahlung mit $\alpha(\lambda)$ für den wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten eines Materials:

$$\frac{\Phi(x)}{\Phi_0} = \exp \left[-\alpha(\lambda) \cdot \sqrt{r_K^2 + x^2 + y^2} \right] . \quad (4.8)$$

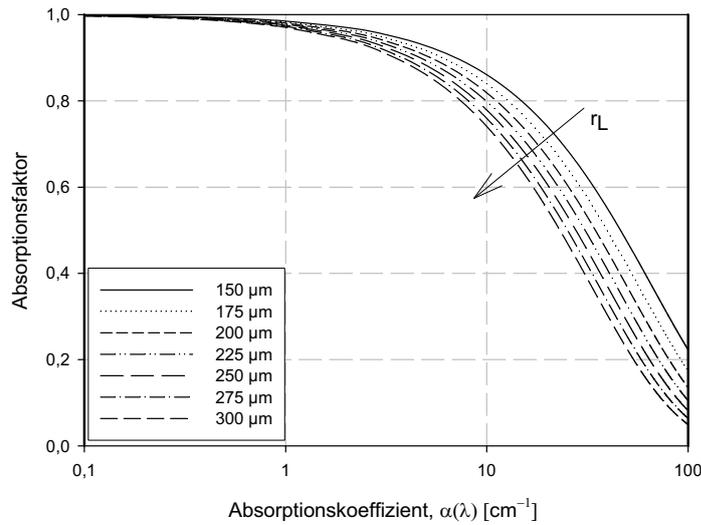


Abb. 4.4: Absorptionsfaktor nach Gleichung 2.18 als Funktion des materialspezifischen Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ und der Weglänge r_L als Parameter.

Um Gleichung 2.18 interpretieren zu können, ist der Absorptionsfaktor in Abbildung 4.4 als Funktion des materialspezifischen Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ und der Weglänge r_L als Parameter dargestellt. Für niedrige Absorptionskoeffizienten bleibt der Faktor nahezu gleich eins und die Anzahl der auftreffenden Photonen an der Detektorfläche wird allein durch die geometrischen Verhältnisse bestimmt. Da für die experimentellen Untersuchungen an der mikrofluidischen Kapillare im Rahmen dieser Arbeit häufig ungetrübte und teils wasserähnliche Lösungsmittel Verwendung fanden, kann - da $\alpha_{Wasser} = 0,62 \pm 0,06 \text{ cm}^{-1}$ bei 420 nm [SF97] - der Absorptionsfaktor im Rahmen der angegebenen geometrischen Verhältnisse unter Berücksichtigung des Zusammenhangs 4.8 am Beispiel des Wassers als vernachlässigbar eingestuft werden.

4.1.3 Brechung

Da die befüllte mikrofluidische Kapillare nicht die gleiche optische Dichte wie das Deckglassubstrat besitzt, kommt es zur Lichtbrechung an der Grenzschicht, welche das fluidische Netzwerk abschließt. Ein Teil der Photonen transmittiert durch das Glas hindurch, während der Rest entweder absorbiert oder reflektiert wird.

Zur Abschätzung wird der Einfachheit halber in diesem Zusammenhang lediglich ein Schichtsystem bei senkrechtem Lichteinfall mit drei verschiedenen Brechzahlen n_0 , n_1 und n_2 betrachtet. Schicht 0 ist dabei z. B. Wasser in der mikrofluidischen Kapillare, Schicht 1 das Deckglassubstrat und Schicht 2 die TCO-Schicht, welche als Frontkontakt des a-Si:H basierten Dünnschichtdetektors dient.

In der folgenden Rechnung wird die Absorption des Deckglassubstrats vernachlässigt. Für die transmittierte Leistung an einer dicken Glasschicht gilt nach [Kuh97]:

$$T = \frac{T_1 T_2}{1 - R_1 R_2} \cdot \frac{\exp[-\alpha_1 \cdot d_1]}{\exp[-2\alpha_1 \cdot d_1]} \quad (4.9)$$

mit

$$T_1 = \frac{4n_0n_1}{(n_0 + n_1)^2} \quad , \quad T_2 = \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad , \quad (4.10)$$

$$R_1 = \frac{(n_0 - n_1)^2}{(n_0 + n_1)^2} \quad , \quad R_2 = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad . \quad (4.11)$$

Mit den Brechzahlen und Absorptionskoeffizienten für Wasser $n_0 = 1,33$ [Soa98], Glas $n_1 = 1,53$ $\alpha = 0,42 \text{ cm}^{-1}$ und TCO $n_2 = 1,9$ $\alpha = 288 \text{ cm}^{-1}$, wie in Abbildung 4.5 dargestellt, ergibt sich eine transmittierte Leistung von $T = 97,8\%$. Somit liegt der Verlust durch die Brechung größenordnungsmäßig ebenfalls deutlich unter dem Verlust durch die geometrischen Flächenverhältnisse. Jedoch ist zu beachten, dass das Licht, wie in Abschnitt 4.1.1 dargestellt, nicht exakt senkrecht einfällt und somit eine höhere Reflexion zu erwarten ist. Darüber hinaus kann es im Falle von geringen Schichtdicken, z. B. an dünnen Oxidschichten, zu Interferenzerscheinungen kommen, die die Intensität mindern oder verstärken können.

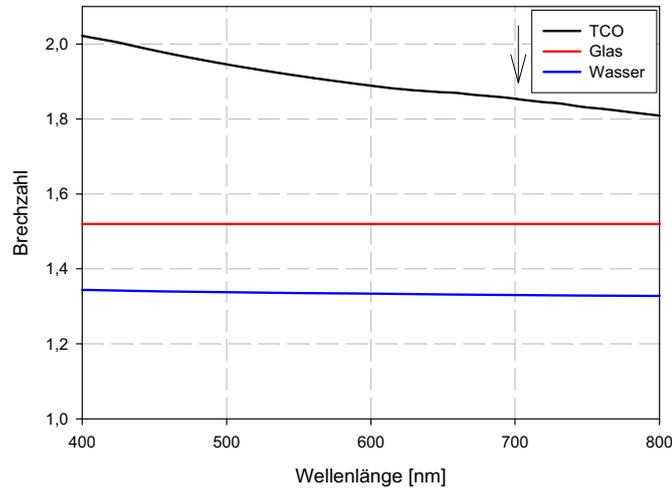


Abb. 4.5: Brechzahlen für Materialien des ALM als Funktion der Wellenlänge: Wasser $n_0 = 1.33$ [Soa98], Glas $n_1 = 1.53$ und TCO $n_2 = 1.9$.

Hinzu kommt, dass die Brechung eines Lichtstrahls nach SNELLIUS immer zum optisch dichteren Medium hin erfolgt. Somit kann wegen der aufsteigenden Abfolge der Brechzahlen mit relativ hoher Differenz, optischer Weglänge und geringer Absorption, die Sammeffizienz der Anordnung ähnlich einer Linse gesteigert werden.

4.1.4 Unterdrückung der Anregungswellenlänge

Fluoreszierende Moleküle müssen, wie in Abschnitt 2.2.2 erläutert, durch eine Lichtquelle angeregt werden. Da die Anregung der Moleküle mit einer kürzeren Wellenlänge erfolgt als die der fluoreszierten Wellenlänge, der Detektor jedoch auch in diesem Wellenlängenbereich sensitiv sein kann, darf das Anregungslicht nicht in den Detektor gelangen oder aber dieser muss unempfindlich gegenüber dem Anregungslicht sein. Die Einkopplung der Lichtquelle kann beim ALM-Konzept entweder durch einen Lichtwellenleiter orthogonal zur Detektionsrichtung der a-Si:H pin-Diode (siehe Abschnitt 3.4)

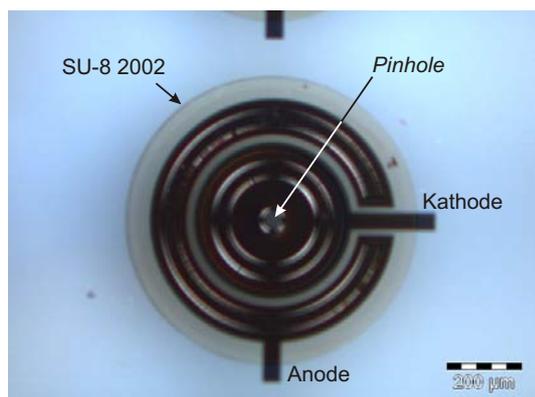


Abb. 4.6: Mikrophotographie einer $a\text{-Si:H}$ basierten pin -Diode mit Pinhole , hergestellt nach dem 4-Masken-Prozess.

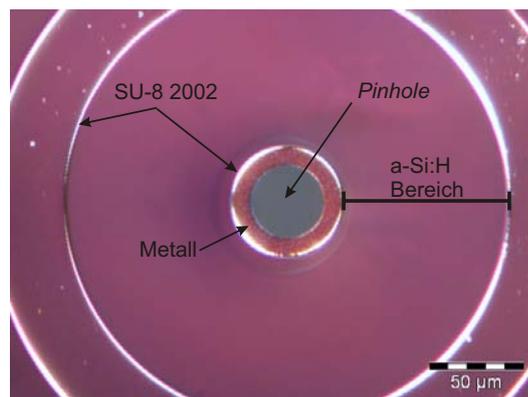


Abb. 4.7: Mikrophotographie der Rückansicht einer $a\text{-Si:H}$ basierten pin -Diode mit Pinhole , hergestellt nach dem 4-Masken-Prozess.

oder aber parallel zur Detektionsrichtung durch eine in den Metall-Rückkontakt der pin -Diode strukturierte Öffnung erfolgen.

Bei der makroskopischen Fluoreszenzspektroskopie bezeichnet man diese Öffnung, die in gleicher Weise durch die geometrische Anordnung das Anregungslicht vom fluoreszenten Licht trennt, als Pinhole ¹. In Abbildung 4.6 wird dazu die Mikrophotographie einer $a\text{-Si:H}$ basierten pin -Diode mit Pinhole - hergestellt nach dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen 4-Masken-Prozess - dargestellt. Zur besseren Verdeutlichung einer Öffnung im Metall-Rückkontakt wurde in Abbildung 4.7 die Rückansicht des Detektors, also quasi diejenige mit dem Blick des Betrachters aus der mikrofluidischen Kapillare heraus, mikroskopiert. Man erkennt deutlich das Pinhole in der Mitte sowie einen Überlappungsbereich zur eigentlichen lichtempfindlichen rötlichen Schicht aus $a\text{-Si:H}$. Die hell reflektierenden Schichten, sowohl um das Pinhole herum als auch am äußeren Rand des Detektors, sind hervorgerufen durch das in dünner Schicht dazwischenliegende fast transparente Polymer SU-8.

Eine weitere Möglichkeit Licht einer Anregungswellenlänge zu unterdrücken, besteht in der Positionierung eines optischen Filters vor dem Detektor. Jedoch wird ein Teil des fluoreszenten Lichtes auch absorbiert werden, da das Filter in der Regel ein breitbandiges Absorptionsspektrum aufweist. Wenn man von einfachen Filterschichten ausgeht, so kann man mit einer maximalen Transmission von ca. $T = 90\%$ im sichtbaren Bereich rechnen. Dies bedeutet also, dass weitere 10 % der Photonen die Diode nicht erreichen.

4.1.5 Fluoreszenzlöschung

Durch bestimmte gelöste Stoffe oder durch Eigenlöschung kann die Intensität der fluoreszierenden Moleküle gemindert werden. Bei hohen Konzentrationen des Analyten beobachtet man eine Abnahme der Fluoreszenz. Ursache ist - wegen der hohen Konzentration - die Bildung von nicht fluoreszierenden Doppelmolekülen, die zu einer Abnahme der Quantenausbeute führen [Böc97].

Weiterhin kann durch bestimmte Fremdstoffe, so genannte Löschstoffe, die Fluoreszenzenergie abgeführt werden, ohne dass es zu Lichtausstrahlung kommt. Die Löschstoffe

¹engl. Lochblende bzw. sehr kleines Loch

können, sowohl vor aber auch nach der Anregung des Moleküls, die Energie abführen und so die Quantenausbeute senken. Vorher geschieht dies durch Absorption der angeregten Quanten und nachher durch strahlungsfreien Energietransfer auf den Stoff. Zu den besonders stark wirksamen Löschstoffen zählen in der Fluoreszenzspektroskopie Schwermetallionen, Halogenionen und Sauerstoff [Böc97]. Letztgenannte gilt es für das ALM-Konzept zu beachten, da bei elektrokinetischen Pumpen und anderen Komponenten im mikrofluidischen Kanal mit offenen Arbeitselektroden Elektrolyse auftreten kann, wodurch meist Sauerstoff freigesetzt wird.

4.1.6 Molekülbewegung

In der bisherigen Betrachtung wurde meist davon ausgegangen, dass ein Molekül im Rahmen des beschriebenen geometrischen Modells lokalisiert ist. Schon allein wegen der BROWNSchen Molekularbewegung ist dies jedoch nicht der Fall. Primär wird sich das Molekül jedoch zusätzlich mit der Flussgeschwindigkeit im Kanal bewegen und somit seine Entfernung zur Detektorfläche ständig verändern. Im Besonderen hat die daraus resultierende zeitliche Winkeländerung einen erheblichen Einfluss auf die optischen Mechanismen.

4.1.7 Zusammenfassung

Im Folgenden wird eine analytische Zusammenfassung der vorab beschriebenen Vorgänge gegeben um die Abschätzung der auf den Detektor auftreffenden Photonen kompakt darzustellen. Dabei werden sowohl die Absorption außerhalb der Mikrokapillare als auch fluoreszente Löscheffekte vernachlässigt. Zur Unterdrückung der Anregungswellenlänge soll ein optisches Filter unterhalb der Detektordiode eingesetzt werden.

Im Fall der Fluoreszenz kann die emittierte Strahlungsleistung Φ_F nach Gleichung 2.24 aus Kapitel 2.2.2 mit der Kapillarhöhe d_{SU-8} angegeben werden zu

$$\Phi_F = QE_F \cdot \Phi_0 \cdot (1 - e^{-\alpha(\lambda) \cdot c \cdot d_{SU-8}}) . \quad (4.12)$$

Die Sammeleffizienz n_{ph} der geometrischen Anordnung wurde in Abschnitt 4.1.1 hergeleitet. Berücksichtigt man weiterhin noch die Transmission eines optischen Filtersystems $T(\lambda)$ unterhalb des Detektors so kann man einen Faktor T_F mit $f(\lambda)$ als dem fluoreszenten Spektrum wie folgt ermitteln:

$$T_F = \frac{\int T(\lambda) f(\lambda) d\lambda}{\int f(\lambda) d\lambda} . \quad (4.13)$$

Fasst man die beschriebenen Faktoren zusammen so kann, z. B. für das fluoreszente Licht einer chemischen Reaktion, die Anzahl der auf die TCO-Schicht des Detektors auftreffenden Photonen N_{ph} angegeben werden zu

$$N_{ph} = \frac{\Phi_F}{W_{ph}} = \frac{\lambda}{hc} \cdot T_F \cdot n_{ph} \cdot QE_F \cdot \Phi_0 \cdot (1 - e^{-\alpha(\lambda) \cdot c \cdot d_{SU-8}}) . \quad (4.14)$$

Der in einem Detektor aufgrund der Fluoreszenz verursachte Anteil der Photostromdichte kann dann über die Quanteneffizienz des Detektors QE_D und die Elementarladung q angegeben werden zu

$$j_{ph} = q \cdot QE_D \cdot N_{ph} . \quad (4.15)$$

Eine exakte Abschätzung der eingestrahnten Photonen unter Berücksichtigung der in diesem Kapitel erläuterten Effekte ist trotzdem komplex und wurde Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet. Schon kleine Abweichungen der Konzentration haben große Auswirkungen. Auch die proportionalen Faktoren in Gleichung 4.14 führen rasch zu bemerkbaren Änderungen. Besonders die Sammeleffizienz ist eine einfache Näherung und müsste durch eine weit genauere Simulation, die alle Flächen in der unmittelbaren Umgebung von Kapillare und Detektor berücksichtigt, ersetzt werden.

Bei denen in Abschnitt 6.2.4 und 6.3 kann zum einen die tatsächliche Konzentration des Analyten im Fokussierungsbereich der Mikro-Durchflusszytometerstruktur nicht exakt ermittelt werden und zum anderen kann die Anzahl der in Elektrodennähe an der ECL-Detektion beteiligten Moleküle nicht genau ermittelt werden. Darüber hinaus streut das nicht eng fokussierte Anregungslicht auch an entfernt liegenden Kanten des ALM. Die Reproduktion der Versuche stellt ein weiteres experimentelles Problem dar. Zu der Schwierigkeit im nichtkontinuierlichen Reaktorbetrieb Detektoren mit gleichen Eigenschaften auf identischen ALMs herzustellen geht mit der Problematik einher auch die verwendeten Reagenzien im chemischen Labor identisch zu synthetisieren.

4.2 Der invertierte flüssige Rippenwellenleiter

Streifenlichtwellenleiter entstehen aus planaren Lichtwellenleitern, wenn in der Filmebene für eine zusätzliche seitliche Wellenführung gesorgt wird. Dies hat zur Folge, dass auch an den seitlichen Grenzflächen Totalreflexion erfolgen kann und sich geführte Moden ausbilden. Um Streuverluste zu vermeiden, sind hohe Anforderungen an die Güte dieser Grenzflächen zu stellen. Planare Lichtwellenleiter lassen sich polarisationsabhängig durch einen Satz ausbreitungsfähiger Moden hinsichtlich der Schichtdicken sowie deren Brechungsindizes charakterisieren. Die Berechnung von Streifenlichtwellenleitern ist aufwändiger als die in Abschnitt 2.3.1 dargestellten Rechnungen zu planaren Lichtwellenleitern. Wegen der seitlichen Begrenzung des Lichtwellenleiters muss neben der transversalen Komponente in Längsrichtung eine zweite transversale Komponente in Querrichtung des Wellenzahlvektors, also in y -Richtung, eingeführt werden.

Im Gegensatz zur Nachrichtentechnik, wo die Signalübertragungsrate und die Signalqualität von entscheidender Bedeutung sind und daher bevorzugt Monomodfasern aufgrund ihrer geringeren Dispersion eingesetzt werden, lautet die Zielsetzung für einen Lichtwellenleiter auf dem ALM ein akzeptables Maß an Lichtleistung einer externen Quelle an einen bestimmten Punkt innerhalb der Strukturen des ALMs zu transferieren. Unter dem Gesichtspunkt der in Kapitel 1.2.1 vorgestellten kompakten ALM-Technologieplattform muss die Möglichkeit einer richtungsabhängigen Wellenführung in der Ebene für spätere platzbeschränkende Applikationen vorgesehen werden.

Der Lichtwellenleiter auf dem ALM soll Licht im sichtbaren Spektralbereich (400 – 800 nm) transmittieren, da sowohl dieser Wellenlängenbereich als auch das UV-Spektrum vorwiegend in makroskopischen Analysesystemen Anwendung finden. Die wichtigsten physikalischen Anforderungen an die Kernflüssigkeit sind eine hohe optische Transparenz, geringe Dämpfung bei im Vergleich zu den meisten Flüssigkeiten hohem Brechungsindex. Der Einsatz von anorganischen Flüssigkeiten wie SiCl_4 , SnCl_4 , TiCl_4 und Br_2 wurde ausgeschlossen, da gemeinsam mit Wasser ätzende Verbindungen entstehen können. Aus der Reihe der organischen fluorfreien perhalogenierten Verbindungen, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4), Bromtrichlormethan (CBrCl_3), Tetrachlorethylen (C_2Cl_4) und

Methylenjodid (CH_2I_2), hat sich in experimentellen Untersuchungen erwiesen (siehe Abschnitt 6.1), dass Methylenjodid eine einsatzfähige Verbindung für den ALM ist.

Die Mantelmaterialien des Lichtwellenleiters auf dem ALM müssen chemisch inert gegenüber dem flüssigen Kern sein. Ebenso dürfen laserinduzierte chemische Reaktionen bei thermischer Belastung nicht auftreten. Weiterhin ist eine Mantelinnenfläche von hoher optischer Güte Voraussetzung, um die Dämpfung der Strahlung am Mantel durch evaneszente Felder bzw. Streuverluste an der Mantelinnenfläche zu minimieren. Zur Erzeugung der dielektrischen Grenzschichten des Lichtwellenleiters auf dem ALM stehen, nach dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Herstellungsprozess, zum einem Borsilikatglas mit einem Brechungsindex von $n = 1,531$ und das Polymer SU-8 mit einem Brechungsindex von $n = 1,657$ (siehe Abschnitt 5.2) zur Verfügung. Das Methylenjodid besitzt einen Brechungsindex von $n = 1,76$.

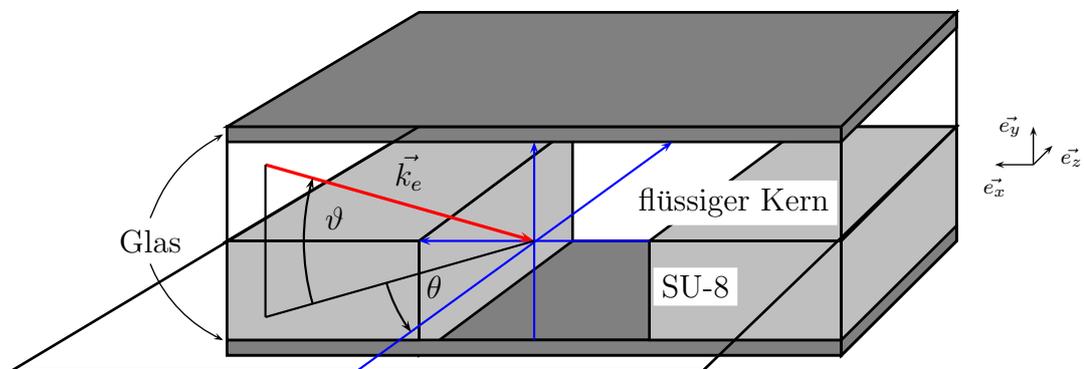


Abb. 4.8: Querschnitt durch den vorgeschlagenen invertierten flüssigen Rippenwellenleiter zur Führung des Anregungslichts orthogonal zur Detektionsrichtung in einem auf einem Glassubstrat basierenden monolithisch integrierten ALM.

Die Idee zur Integration eines Rippenwellenleiters auf dem ALM basiert auf einer betreuten studentischen Gruppenarbeit im Rahmen der Lehrveranstaltung des IMT zur fortgeschrittenen Halbleiter- und Mikroelektronik [BTR05]. Das hierzu in Abbildung 4.8 dargestellte Konzept sieht vor, einen invertierten flüssigen Rippenwellenleiter zur Führung der optischen Anregung orthogonal zur Detektionsrichtung in einem auf einem Glassubstrat basierenden monolithisch integrierten ALM zu verwenden. Dabei kann der Rippenwellenleiter in der Berechnung als Kombination dreier Streifenwellenleiter betrachtet werden dessen Anordnung invertiert, also um 180° gedreht, wurde. Ziel der Struktur ist es, aufgrund des sich ergebenden Brechzahlprofils im mittleren Streifenwellenleiter jede einfallende Welle mit überwiegend TE-Anteilen zum Mittelpunkt des Kerns hin zu brechen. Demzufolge werden die Verluste im Bereich der Ecken der geometrischen Anordnung sehr gering.

4.2.1 Vorbetrachtung zur Effektiv-Index-Methode (EIM)

Zur Beschreibung integrierter optischer Strukturen ist nicht nur die Kenntnis der Moden wichtig, sondern auch das Verständnis der Ausbreitung der Mode längs des Wellenleiters. Integrierte optische Strukturen werden vorzugsweise mit der BPM² simuliert [KM91]. Sie

²engl. beam propagation method (BPM)

hat den Vorteil, dass neben geführten Moden auch Strahlungsfelder mitberechnet werden und das nahezu beliebig komplexe Strukturen unter Einbeziehung von Krümmung, Gitter, nichtlinearen Medien, Anisotropie analysiert werden können. Für das Design von Wellenleiterkomponenten wird meist ein kommerzielles BPM-Simulationsprogramm verwendet³. Als einfachere jedoch ungenauere Alternative zur BPM wird in der Literatur [Fou94] die Effektiv-Index-Methode (EIM) beschrieben. Die EIM dient zur Beschreibung der Wellenführung in einer Streifenwellenleiterstruktur und beruht auf der Vorgehensweise, die Wellenführung für beide transversale Komponenten getrennt zu betrachten [PDH91]. Voraussetzung hierfür sind vergrabene Wellenleiterstrukturen mit relativ geringen Sprüngen in den Brechzahlen bzw. effektiven Brechungsindizes⁴.

Als Ergebnis einer TE-Welle in einem planaren Lichtwellenleiter wurde in Kapitel 2.3.1 ein Ausdruck für die elektrische Feldstärke angegeben in der Form

$$\vec{E}_r = E_0 \cdot \exp \left[-j\omega t + \left(\frac{\omega}{c_0} n'_1 \right) \cdot z \cdot \cos(\varphi_i) \right] \cos(\beta_x x - \gamma) \cdot \vec{e}_r . \quad (4.16)$$

Dieser Ausdruck enthält als Phasenargument

$$\angle \vec{E}_r = \omega t + \left(\frac{\omega}{c_0} n'_1 \right) \cdot z \cdot \cos(\varphi_i) . \quad (4.17)$$

Vergleicht man dieses mit dem der elektrischen Feldstärke einer Welle im Raum ohne eine Grenzschicht

$$\angle \vec{E}_r = \omega t + \left(\frac{\omega}{c_0} n'_1 \right) \cdot z , \quad (4.18)$$

so kann man als hilfreiche Rechengröße einen effektiven Brechungsindex einführen [Wil89, Fou94], der sich in folgender Form schreiben lässt

$$n'_{eff1} = n'_1 \cos(\varphi_i) . \quad (4.19)$$

Dies bedeutet, dass eine Welle in einem Lichtwellenleiter - rein formal aus der Definition der Ausbreitungskoeffizienten β - als eine Welle mit einer Richtungsgewichtung aufgefasst werden kann, die sich im homogenen Raum mit dem Brechungsindex n'_{eff1} ausbreitet.

Die Anordnung aus Abbildung 4.8 kann nach der EIM in drei Teilbereiche aufgeteilt werden. Dies ist zur besseren Veranschaulichung in Abbildung 4.9 dargestellt. Als Lösung der charakteristischen Gleichungen für planare Lichtwellenleiter in diesen drei Teilbereichen erhält man für jeden einen effektiven Brechungsindex. Für die näherungsweise Berechnung der Wellenausbreitung innerhalb der beschriebenen Geometrie und für kleine Brechzahlunterschiede an den Grenzschichten in Querrichtung funktioniert dieses Verfahren recht gut. Mit Hilfe der EIM lässt sich die Geometrie auch in Querrichtung untersuchen, indem die effektiven Brechungsindizes der planaren Lichtwellenleiter in Längsrichtung als Brechungsindizes der planaren Lichtwellenleiter in Querrichtung aufgefasst werden. Durch dieses Verfahren hält sich der Rechenaufwand in Grenzen, obwohl die Wellenführung über den effektiven Brechungsindex in Längs- als auch in Querrichtung berücksichtigt wird.

³BeamPropTM Version 5, RSoft Inc. and Columbia University

⁴effektive oder auch wirksame Brechzahl genannt

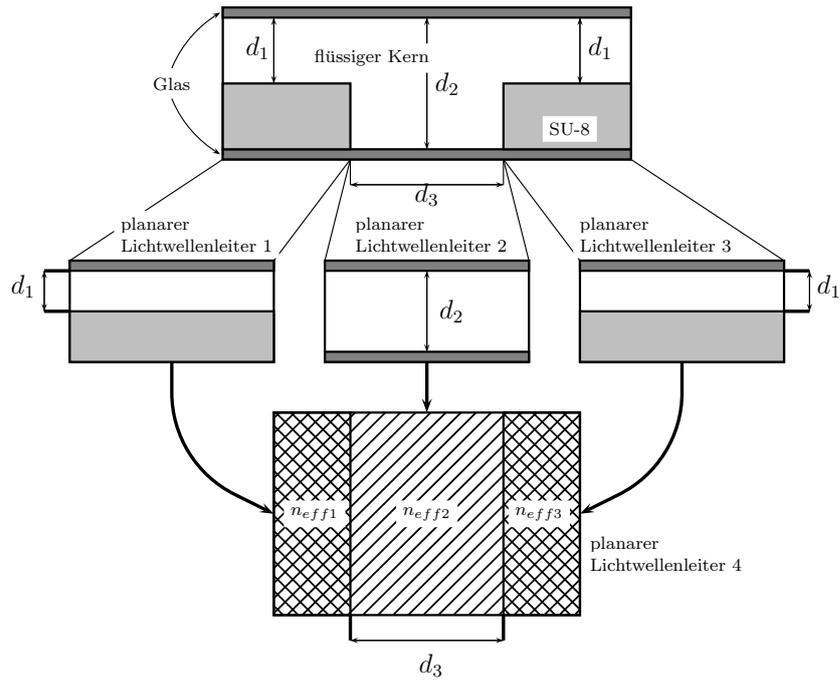


Abb. 4.9: Aufteilung der Anordnung aus Abbildung 4.8 in drei verschiedene planare Lichtwellenleiter nach der **Effektiv-Index-Methode (EIM)**.

4.2.2 Betrachtung der Längsrichtung des Rippenwellenleiters

Aus Abbildung 4.8 ergibt sich der Wellenvektor \vec{k} zu:

$$\vec{k} = k \cdot (-\cos(\vartheta) \sin(\theta) \cdot \vec{e}_x - \sin(\vartheta) \cdot \vec{e}_y + \cos(\vartheta) \cos(\theta) \cdot \vec{e}_z) \quad (4.20)$$

Durch Annahme einer TE-Welle bei dem planaren Lichtwellenleiter kann die elektrische Feldstärke, unter Berücksichtigung der Richtung des Wellenvektors und der MAXWELL'schen Gleichungen, in der Form

$$\begin{aligned} \vec{E} &= E_0 \cdot \exp \left[-j \left(\omega t + \vec{k} \cdot \vec{r} \right) \right] \cdot \left(-\sin \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right) \cdot \vec{e}_x - \sin \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right) \cdot \vec{e}_z \right) \\ &= E_0 \cdot \exp \left[-j \left(\omega t + \vec{k} \cdot \vec{r} \right) \right] \cdot \left(-\cos(\theta) \cdot \vec{e}_x + \sin(\theta) \cdot \vec{e}_z \right) \end{aligned} \quad (4.21)$$

geschrieben werden. Setzt man nun in diese Gleichung den Wellenvektor ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} \vec{E} &= E_0 \cdot \exp \left\{ -j \left[\omega t + k \cdot \left(-\cos(\vartheta) \sin(\theta) \cdot \vec{e}_x - \sin(\vartheta) \cdot \vec{e}_y + \cos(\vartheta) \cos(\theta) \cdot \vec{e}_z \right) \right] \right\} \cdot \\ &\quad \cdot \left(-\cos(\theta) \cdot \vec{e}_x + \sin(\theta) \cdot \vec{e}_z \right) \end{aligned} \quad (4.22)$$

In der hier verwendeten Geometrie sind die planaren Lichtwellenleiter 1 und 3 gleich und somit müssen die charakteristischen Gleichungen für diesen Fall nur einmal gelöst werden. Obwohl das Ziel ist, dass sich die Welle nur in z-Richtung im Bereich des planaren Lichtwellenleiters 2 bzw. 4 ausbreiten soll, geht man an dieser Stelle von einer Wellenausbreitung in den planaren Lichtwellenleitern 1 und 3 aus, denn die gewünschte Wellenführung ergibt sich erst in dem Übergang zum planaren Lichtwellenleiter 4 mit den effektiven Brechungsindizes der Wellenleiter in Längsrichtung.

In Analogie zu dem planaren Lichtwellenleiter existiert in jedem der drei definierten Teilbereiche für die Wellenausbreitung längs der xz -Ebene eine stehende Welle senkrecht zu den Grenzflächen. Damit können folgende Gleichungen zur Beschreibung des Modencharakters für den planaren Lichtwellenleiter 1 bzw. 3 mit den Abkürzungen für Glas (GL), SU-8 (SU) und Methylenjodid (MJ) aufgestellt werden:

$$\left(\frac{\omega}{c_0} n'_{MJ}\right) \cdot 2d_1 \sin(\vartheta) - 2\phi_{GL,MJ} - 2\phi_{SU,MJ} = m \cdot 2\pi \quad , m \in \mathbb{N} . \quad (4.23)$$

Ebenso gilt für den planaren Lichtwellenleiter 2:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\omega}{c_0} n'_{MJ}\right) \cdot 2d_2 \sin(\vartheta) - 2\phi_{GL,MJ} - 2\phi_{GL,MJ} &= n \cdot 2\pi \quad , n \in \mathbb{N} \\ \left(\frac{\omega}{c_0} n'_{MJ}\right) \cdot 2d_2 \sin(\vartheta) - 4\phi_{GL,MJ} &= n \cdot 2\pi . \end{aligned} \quad (4.24)$$

Aus den Beziehungen 4.23 und 4.24 geht hervor, dass sich nur Wellen mit einem bestimmten Einfallswinkel innerhalb der betrachteten planaren Lichtwellenleiter ausbreiten können. Demnach existieren nur diskrete Werte ϑ für die Wellen und folglich auch nur diskrete effektive Brechungsindizes. Diese hängen wiederum von den Parametern Material und Dicke ab. Zur Variation bietet sich am ehesten d_1 an, denn d_2 sollte möglichst groß sein, um viele Moden führen zu können. Somit werden $n_{eff2}(d_2, n)$ sowie $n_{eff1,3}(d_1, m)$ betrachtet. Des weiteren müssen die aus der Betrachtung hervorgehenden effektiven Brechungsindizes folgende Bedingung ($n_{eff2} > n_{eff1}, n_{eff3}$) erfüllen, um Totalreflexion an den dielektrischen Grenzflächen zu ermöglichen. Zusätzlich wird aus dem gleichen Grund der Einfallswinkel bezogen auf die Wellenleiter in Längsrichtung folgendermaßen eingeschränkt:

$$\vartheta \leq \frac{\pi}{2} - \arcsin\left(\frac{n_{GL}}{n_{MJ}}\right) \quad \text{und} \quad \vartheta \leq \frac{\pi}{2} - \arcsin\left(\frac{n_{SU}}{n_{MJ}}\right) . \quad (4.25)$$

Zur numerischen Berechnung der hergeleiteten Beziehungen wurde ebenfalls das Softwarepaket MATLAB & SIMULINK herangezogen. Der verwendete Programmcode zur Berechnung der Moden und effektiven Brechungsindizes des flüssigen Rippenwellenleiters in Abhängigkeit der Schichtdicken bzw. der Einfallswinkel, wird in Anhang F.2.2 dargestellt. Für die Berechnung wurde die Wellenlänge $\lambda = 800 \text{ nm}$ - als Grenze des sichtbaren Lichtspektrums zum NIR-Bereich - sowie die Dicke des fluidischen Netzwerkes im gebräuchlichen Rahmen $d_2 = 15 \mu\text{m}$ bzw. $d_2 = 50 \mu\text{m}$ gewählt. Variiert wurden die Dicke d_1 von 0 bis d_2 und der Einfallswinkel ϑ von 0 bis $\vartheta_{max} = 16^\circ$. Zur besseren Darstellung ist bei der Angabe der effektiven Brechungsindizes innerhalb der Diagramme die Konstante 1,6 subtrahiert. Somit wird an dieser Stelle die Bezeichnung „relativer effektiver Brechungsindex“ eingeführt. Ebenso wurde die Darstellung der Moden angepasst. Sie wird innerhalb der Diagramme als Mode = $m + 1$ dargestellt, was dazu führt, dass die Mode = 0 keine Welle führt.

In Abbildung 4.10 sind die Moden ($M = m + 1$) des planaren Lichtwellenleiters 1 und 3 mit dem Parameter $d_2 = 15 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit des Einfallswinkels und der Dicke d_1 mit den Brechzahlen $n_{GL} = 1,531$, $n_{SU} = 1,657$ und $n_{MJ} = 1,76$ dargestellt. Weiterhin ist in Abbildung 4.11 der analoge Zusammenhang für den planaren Lichtwellenleiter 2 jedoch nur in Abhängigkeit des Einfallswinkels, aufgetragen. Werden der Querschnitt d_1 oder der Einfallswinkel erhöht, so erhöht sich die Anzahl der geführten Moden in den planaren Lichtwellenleitern. Dies entspricht auch dem Resultat aus Kapitel 2.3.1.

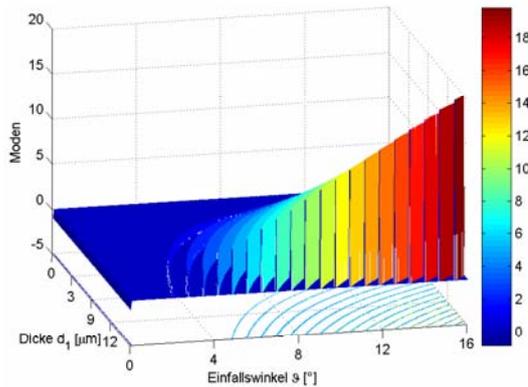


Abb. 4.10: Moden ($M = m + 1$) des planaren Lichtwellenleiters 1 und 3 in Abhängigkeit des Einfallswinkels und der Dicke d_1 .

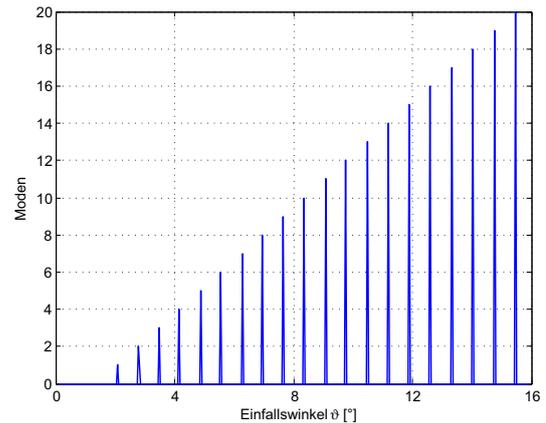


Abb. 4.11: Moden ($M = m + 1$) des planaren Lichtwellenleiters 2 in Abhängigkeit des Einfallswinkels.

Um die effektiven Brechungsindizes für die planaren Lichtwellenleiter berechnen zu können, müssen deren Moden nach Gleichung 4.19 berücksichtigt werden. Auch hierzu sind die entsprechenden Diagramme in den Abbildungen 4.12 und 4.13 mit den gleichen Parametern dargestellt. Werden der Querschnitt d_1 oder der Einfallswinkel erhöht, so senkt sich der effektive Brechungsindex in den planaren Lichtwellenleitern ab.

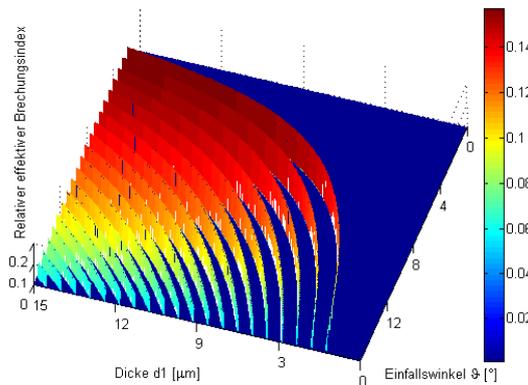


Abb. 4.12: Relativer effektiver Brechungsindex des planaren Lichtwellenleiters 1 und 3 in Abhängigkeit des Einfallswinkels und der Dicke d_1 .

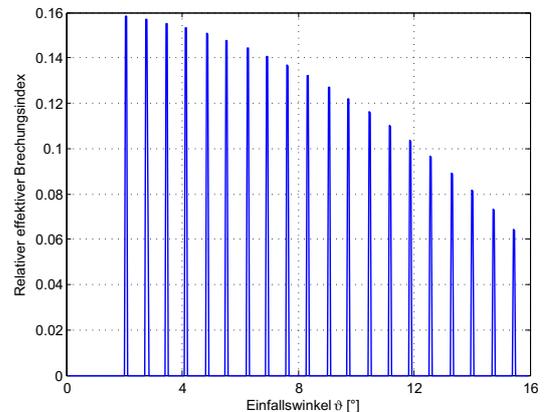


Abb. 4.13: Relativer effektiver Brechungsindex des planaren Lichtwellenleiters 2 in Abhängigkeit des Einfallswinkels.

Unter Annahme eines einseitigen GAUSS'schen-Strahlers emittiert dieser in einem bestimmten Raumwinkelbereich viele Wellen, deren Amplituden entsprechend gewichtet sind. Es treten gleichzeitig Wellen auf, die in allen planaren Lichtwellenleitern geführt werden können. Führt der planare Lichtwellenleiter 1 bzw. 3 Wellen bei niedrigen Einfallswinkeln ϑ , die kleiner sind als der Grenzwinkel, dann ist der effektive Brechungsindex $n_{eff1,3}$ größer als der des planaren Lichtwellenleiters 2. Dies bedeutet, dass ab diesem Einfallswinkel die Strukturen 1 und 3 beginnen, eine ausbreitungsfähige Mode auszubilden. Als direkte Folge kann der planare Lichtwellenleiter 4 keine Führung für einfallende Wellen mehr ermöglichen, da an dessen Grenzschichten die Totalreflexion erlischt. Die Schlussfolgerung aus dieser Betrachtung ist, dass in den planaren Lichtwellenleitern 1

und 3 nur eine ausbreitungsfähige Mode existieren darf, die bei hohen Einfallswinkeln liegen sollte, um einen großen Winkelbereich und damit viele Moden in z-Richtung des Gesamtwellenleiters führen zu können.

Genau diese Charakteristik ist mit der Variation der Dicke d_1 möglich. Demzufolge ist es von großem Interesse, die Beziehung zwischen der ersten sich ausbreitenden Mode mit dem dazugehörigen Einfallswinkel ϑ in Abhängigkeit der Dicke d_1 zu berechnen. Da auch dieser Zusammenhang nur numerisch berechenbar ist, erfolgt die Auswertung wiederum mit dem in Anhang F.2.3 dargestellten Programmcode.

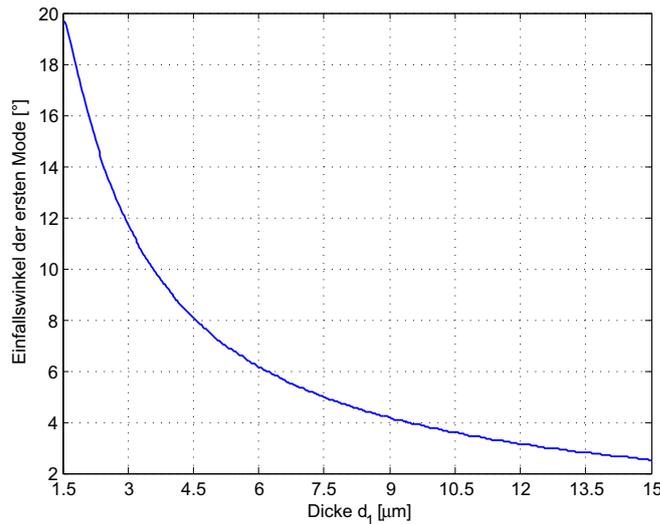


Abb. 4.14: Darstellung des Einfallswinkels der ersten Mode in Abhängigkeit der Dicke d_1 der planaren Lichtwellenleiter 1 und 3.

Als Ergebnis erhält man den in Abbildung 4.14 dargestellten Zusammenhang des Einfallswinkels der ersten Mode in Abhängigkeit der Dicke d_1 der planaren Lichtwellenleiter 1 und 3. Unter Berücksichtigung des Zusammenhangs aus Abbildung 4.14 müsste der planare Lichtwellenleiter 1 bzw. 3 1, 5 μm hoch sein, um einen möglichst geringen effektiven Brechungsindex $n_{eff1,3}$ realisieren zu können. Da als wellenführendes Kernmaterial eine Flüssigkeit verwendet wird und die technologische Umsetzung als schwierig erachtet wird, ist in der weiteren Berechnung eine Dicke von 2 μm angesetzt, womit sich die Modendifferenz zwischen maximal geführter Modenzahl und tatsächlich geführter Modenzahl verringert. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Sowohl die Modenzahl als auch die Ermittlung der relativen effektiven Brechungsindizes wurden exemplarisch an Schichtdicken von $d_2 = 15 \mu\text{m}$ und $d_2 = 50 \mu\text{m}$ durchgeführt.

	$d_2 = 15 \mu\text{m}$	$d_2 = 50 \mu\text{m}$
d_1	2 μm	2 μm
Modenzahl	16	57
Modendifferenz	4	15
$n_{eff1,3}$	1,6921	1,6921

Tabelle 4.2: Auswertung und Ermittlung der Modenzahl sowie der relativen effektiven Brechungsindizes der planaren Lichtwellenleiter 1 und 3.

4.2.3 Betrachtung der Querrichtung des Rippenwellenleiters

Für die Betrachtung in Querrichtung des planaren Lichtwellenleiters 4 sollte eine TM-Welle angesetzt werden, da das elektrische Feld nicht mehr nur Vektorkomponenten hat, die parallel zu den dielektrischen Grenzschichten liegen. Es gilt folglich zu prüfen, ob TM-Wellen zur Berechnung angesetzt werden können. Für die magnetische Feldstärke einer TM-Welle gilt in Zusammenhang mit der betrachteten Geometrie:

$$\begin{aligned}\vec{H} &= -\frac{\vec{k} \times \vec{E}}{\mu\omega} \\ &= -\frac{|\vec{k}|}{\mu\omega} \cdot E_0 \cdot \exp\left[-j\left(\omega t + \vec{k} \cdot \vec{r}\right)\right] \cdot (-\sin(\vartheta) \sin(\theta) \cdot \vec{e}_x + \\ &\quad + [1 - 2 \sin^2(\theta)] \cos(\theta) \cdot \vec{e}_y - \sin(\vartheta) \cos(\theta) \cdot \vec{e}_z .\end{aligned}\quad (4.26)$$

Aus der Betrachtung der Längsrichtung der Strukturen 1 bis 3 ging hervor, dass nur Wellen geführt werden können, deren Einfallswinkel ϑ relativ klein ist. Aufgrund der geringen Brechzahlunterschiede zwischen $n_{eff1,3}$ und n_{eff2} können im planaren Lichtwellenleiter 4 ebenfalls nur Wellen mit kleinem Einfallswinkel θ geführt werden. Als Näherung kann somit $-\sin(\vartheta) \sin(\theta) \approx 0$ angesetzt werden. Hiermit enthält die magnetische Feldstärke keine Vektorkomponente mehr in x-Richtung; sie verläuft folglich parallel zur Grenzfläche des planaren Lichtwellenleiters 4, was der benötigten Vorgabe entspricht.

Außerdem ist für die Modenbetrachtung des Gesamtwellenleiters die Wellenausbreitung in y-Richtung nicht nötig, da diese durch die verwendete EIM realisiert wird. Folglich kann ebenso die Vereinfachung $\vartheta = 0$ genutzt werden. Es ergibt sich hiermit für den Betrag der magnetischen Feldstärke im Rahmen der benötigten Modenbetrachtung:

$$|\vec{H}| = H_0 \cdot \exp[-j(\omega t + k \cdot (-\sin(\theta) \cdot x + \cos(\theta) \cdot z))] . \quad (4.27)$$

In Analogie zur TE-Welle liegt aus der Interferenzbedingung eine Periodizität in $m \cdot 2\pi$ vor. Zur weiteren Herleitung ergeben sich die selben Berechnungsschritte, jedoch mit einem Unterschied im Reflektionsfaktor bzw. der resultierenden Phasendrehung. Für den Reflexionsfaktor lässt sich folgende Beziehung aufstellen:

$$r^p = \frac{n'_t \cos(\varphi_i) - n'_i \cos(\varphi_t)}{n'_t \cos(\varphi_i) + n'_i \cos(\varphi_t)} . \quad (4.28)$$

Hierbei beschreiben φ_i und φ_t die Winkel zwischen der Normalen auf die Grenzfläche der transmittierten (Index t) sowie der einfallenden Welle (Index i). Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem Reflektionsfaktor für die TE-Welle, Gleichung D.102 aus Anhang D.3, so erkennt man, dass die entsprechenden Beziehungen für die Phasendrehung an den Grenzflächen bei einer Totalreflexion leicht verändert werden müssen.

$$\tan(\Phi) = \frac{n'_i \sqrt{n_i'^2 \sin^2(\varphi_i) - n_t'^2}}{n_t'^2 \cos(\varphi_i)} . \quad (4.29)$$

Damit lassen sich die Modenbeziehungen für die TM-Welle aufstellen. Das Ziel ist, wie auch bei der TE-Welle, eine stehende Welle senkrecht zu den Grenzflächen zu erhalten. Die Modenbeziehung lautet:

$$\left(\frac{\omega}{c_0} n'_{eff2}\right) \cdot 2d_3 \sin(\theta) - 4\phi_{n_{eff1,3}, n_{eff2}} = m \cdot 2\pi \quad , m \in \mathbb{N} \quad (4.30)$$

Aus der Betrachtung der symmetrisch angeordneten planaren Lichtwellenleiter ergab sich $n_{eff1,3}$. Problematisch hingegen ist, dass n_{eff2} von den in Längsrichtung geführten Moden des planaren Lichtwellenleiters 2 abhängt, was die Betrachtung des planaren Lichtwellenleiters 4 erschwert. Für den Grenzwinkel der Totalreflexion des planaren Lichtwellenleiters 4 gilt:

$$\theta \leq \frac{\pi}{2} - \arcsin\left(\frac{n_{eff1,3}(\vartheta)}{n_{eff2}}\right). \quad (4.31)$$

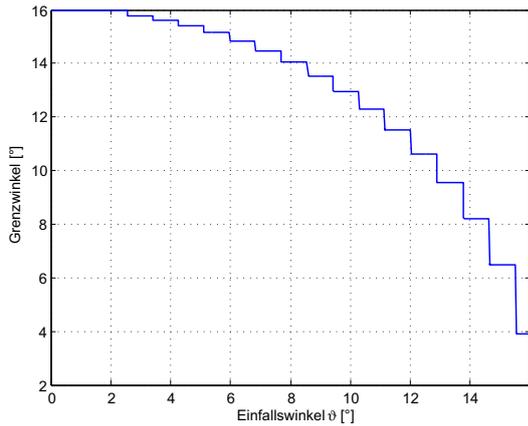


Abb. 4.15: Einfallswinkel ϑ als Funktion des Grenzwinkels des planaren Lichtwellenleiters 4 mit $d_2 = 15\mu\text{m}$.

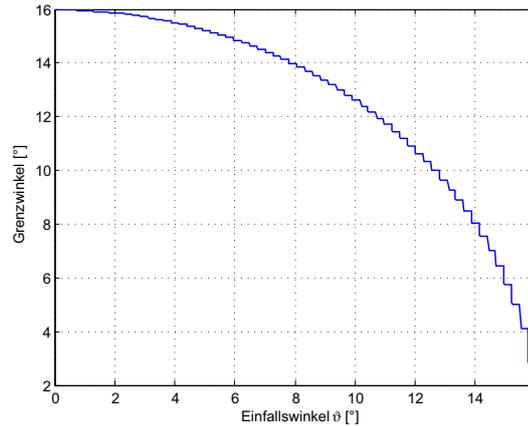


Abb. 4.16: Einfallswinkel ϑ als Funktion des Grenzwinkels des planaren Lichtwellenleiters 4 mit $d_2 = 50\mu\text{m}$.

Wie erläutert, müssen in dieser Beziehung die sich ausbreitenden Moden in Längsrichtung berücksichtigt werden. Es existiert zu jeder geführten Mode, und somit zu diskreten Einfallswinkeln ϑ , je auch ein maximaler Einfallswinkel θ des planaren Lichtwellenleiters 4.

Die numerische Berechnung dieses Zusammenhangs erfolgte mit dem in Anhang F.2.4 dargestellten Programmcode. Die Abbildungen 4.15 und 4.16 stellen den Zusammenhang des Einfallswinkels ϑ als Funktion des Grenzwinkels des Gesamtwellenleiters mit d_2 als Parameter dar.

Zur Dimensionierung der Dicke d_2 wird im Weiteren folgende Überlegung angestellt: Der planare Lichtwellenleiter 4 kann, in Abhängigkeit der Dicke d_2 , eine bestimmte maximale Anzahl von Moden führen. Demzufolge sollte auch der Gesamtwellenleiter dieselbe maximale Anzahl von Moden führen können, um die transmittierte Leistung zu maximieren. Jedoch kann aufgrund der Materialien und der Geometrie des planaren Lichtwellenleiters 4 die daraus resultierende Dicke d_3 nicht gleich der Dicke d_2 sein.

Es ergibt sich somit ein asymmetrisches Feld, welches aus der Stirnfläche des gesamten Rippenwellenleiters austritt. Für die maximale Anzahl der Moden des planaren Lichtwellenleiters 4 gilt analog zu Gleichung 2.37:

$$M_{max} = \left\lfloor \frac{1}{\pi} \left(\frac{2\pi \cdot d_3 \cdot n'_{eff2}(m=0) \cdot \sin(\theta_{max})}{\lambda_0} - 2\phi_{n_{eff1,3}, n_{eff2}} \right) \right\rfloor \quad (4.32)$$

Als Ergebnis erhält man aus den numerischen Berechnungen folgende Werte für die Dicke d_3 bzw. die Anzahl ausbreitungsfähiger Moden:

- $d_2 = 15\mu\text{m} \longrightarrow 16,75\mu\text{m}$ (16 Moden in Querrichtung)
- $d_2 = 50\mu\text{m} \longrightarrow 59,67\mu\text{m}$ (57 Moden in Querrichtung)

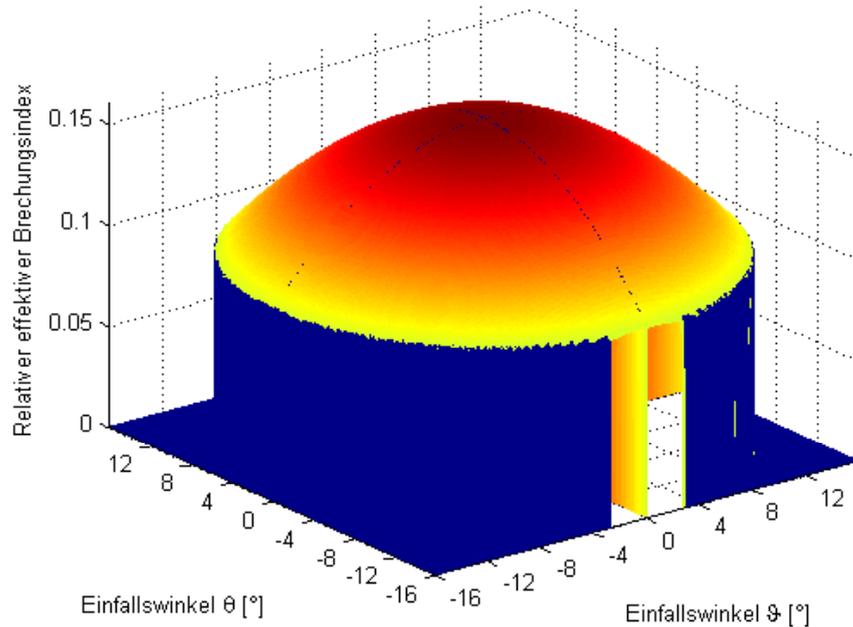


Abb. 4.17: Relativer effektiver Brechungsindex nach der *EIM* des invertierten Rippenwellenleiters in Abhängigkeit der Einfallswinkel.

Zum Abschluss der Dimensionierung ist es nun möglich, den gesamten effektiven Brechungsindex nach der *EIM* des invertierten Rippenwellenleiters zu berechnen. Abbildung 4.17 zeigt den relativen effektiven Brechungsindex des gesamten Rippenwellenleiters in Abhängigkeit der Einfallswinkel von dem - zur besseren Darstellung - die Konstante 1,6 abgezogen wurde. Parameter sind $\lambda = 800\text{ nm}$, $d_2 = 15\mu\text{m}$, $d_1 = 2\mu\text{m}$ und $d_3 = 16,75\mu\text{m}$.

Wie aus Abbildung 4.17 hervorgeht, ist es möglich, den invertierten Rippenwellenleiter so zu dimensionieren, dass das Brechzahlprofil dem eines rotationssymmetrischen Wellenleiters mit einem über dem Radius abfallenden Brechungsindex entspricht. Dies hat den großen Vorteil, dass jede einfallende Welle mit überwiegend TE-Anteilen zum Mittelpunkt des Kerns geleitet wird, wodurch die Verluste im Bereich der Ecken gering gehalten werden können. Der Nachteil der hier betrachteten Anordnung ist der relativ kleine Einfallswinkelbereich, welcher auf Basis der angesetzten Brechzahlen unabänderlich ist. Die *EIM* liefert, mit relativ wenig Rechenaufwand, hinreichend genaue Anhaltspunkte für die Dimensionierung eines integrierten flüssigen Wellenleiters auf dem *ALM*.

4.2.4 Zusammenfassung

Die auf dem *ALM* integrierten flüssigen Lichtwellenleiter wurden im ersten Konzept nach den Kriterien der Befüllbarkeit und einer zylindrischen Fokussierungslinse an der Analysekapillare mit den Brechungsindizes von SU-8, Glas und Methylenjodid als Parameter entworfen. Eine analytische Beschreibung der entworfenen Struktur ist geschlossen nicht

möglich. Die aus diesen, in Kapitel 6.1 beschriebenen, Untersuchungen gewonnen Erkenntnisse flossen in die in den letzten Abschnitten vorgestellte Struktur des invertierten flüssigen Rippenwellenleiters. Dessen numerische Beschreibung wurde mit Hilfe der EIM präsentiert.

Die Struktur des invertierten flüssigen Rippenwellenleiters wird dazu in drei Teilbereiche planarer Lichtwellenleiter aufgeteilt. Als Lösung der charakteristischen Gleichungen erhält man für jeden Teilbereich einen effektiven Brechungsindex. Unter Anbetracht der ausbreitungsfähigen Moden in Abhängigkeit der Einfallswinkel wird dann der effektive Brechungsindex der lichtführenden Teilstruktur größer als der der beiden anderen Teilstrukturen gewählt. Auf Grundlage dieser Festlegung können dann als Ergebnis die Dimensionierungsparameter extrahiert werden. Für die ALM-Technologioplattform wurden die Dimensionen von $d_2 = 15 \mu m$, $d_1 = 2 \mu m$ und $d_3 = 16,75 \mu m$ ermittelt, wobei in Abhängigkeit von den Einfallswinkeln bis zu 16 ausbreitungsfähige Moden in Längs- und Querrichtung entstehen können.

Das resultierende Brechzahlprofil entspricht dem eines rotationssymmetrischen Wellenleiters mit einem über dem Radius abfallenden Brechungsindex. Aus diesem Grund wird jede einfallende Welle mit überwiegend TE-Anteilen zum Mittelpunkt des Kerns hin geleitet, wodurch Verluste im Bereich der Ecken minimiert werden. Der Nachteil der hier betrachteten Anordnung ist der relativ kleine Einfallswinkelbereich, welcher auf Basis der angesetzten Brechzahlen unabänderlich ist.

5 Der Dünnschichtdetektor und seine Schichten

In diesem Kapitel werden zum einen besondere Materialschichten der verwendeten α -Si:H pin-Diode untersucht. Dazu gehören das Kontaktmaterial TCO sowie das zur Isolation verwendete Polymer SU-8. Zum anderen bilden die intrinsischen und dotierten α -Si:H Schichten den in den Experimenten verwendeten Dünnschichtdetektor. Zum Verständnis der Funktionsweise des Bauelements werden der örtliche Verlauf der elektrischen Feldstärke, der Energiebänder und der Ladungsträgerkonzentrationen untersucht. Es folgen Betrachtungen des Dunkel- und des Hellstroms verbunden mit der Erläuterung der spektralen Empfindlichkeit des Detektors.

5.1 Transparentes und leitfähiges Oxid

5.1.1 Die Struktur des TCO

Die Kombination von elektrischer Leitfähigkeit und optischer Transparenz im sichtbaren Spektralbereich kann entweder durch sehr dünne Metallschichten ($\sim 10\text{ nm}$) z. B. aus Silber (Ag) oder Gold (Au) [BK97], alternativ aber auch durch so genannte Vielfachoxide der Metalle wie Zink (Zn), Gallium (Ga), Cadmium (Cd), Indium (In) oder Zinn (Sn) realisiert werden. Für die Herstellung der transparenten leitfähigen Schichten des α -Si:H Dünnschichtdetektors wird, wie in Kapitel 3.2.1 bereits erwähnt, ein oxidisches Target aus Zinkoxid (ZnO) dotiert mit 2 Gewichtsprozent Aluminiumoxid (Al_2O_3) verwendet. Angewendet werden die transparenten und leitfähigen Oxide z. B. in Wärmestrahlung reflektierenden Fensterscheiben, transparenten Heizelementen für Fenster, Antistatikbeschichtungen und als Kontaktelektroden für optoelektronische Bauelemente wie z. B. Displays, Leuchtdioden, Solarzellen und Detektoren.

Als II-VI Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von 3,2 bis 3,4 eV kristallisiert Zinkoxid in der hexagonalen Wurtzitstruktur [IL03, Ell01]. Abbildung 5.1 zeigt hierzu die sich aus zwei durchdringenden Gittern zusammengesetzte Struktur. Je ein Gitter ist mit Zinkatomen bzw. mit Sauerstoffatomen besetzt. Darüber hinaus sind die beiden Gitter entlang der Anisotropieachse c um einen Bruchteil des Gitterparameters a_0 verschoben. Jedes Atom hat vier Bindungen mit den nächsten Nachbarn der jeweils anderen Atomsorte. Die Gitterparameter für Raumtemperatur können nach EDWARDS *et al.* [EPJ⁺04] mit $a_0 = 0,325\text{ nm}$ und $c_0 = 0,521\text{ nm}$ angegeben werden. Darüber hinaus sei noch die Schmelztemperatur mit 2240°C und die Dichte bei Standardbedingungen mit $5,7\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ aufgeführt.

Für intrinsische TCOs liegt das Fermi-niveau bei Raumtemperatur innerhalb der Bandlücke. Das vollständig besetzte Valenzband trägt nicht zur Leitfähigkeit bei. Außerdem ist die Ladungsträgerdichte von Zinkoxid mit $n < 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ relativ gering [Ell01]. Um dauerhaft eine hohe Anzahl zur Leitfähigkeit beitragender Ladungsträger zur Verfügung zu stellen, muss das Metalloxid dotiert werden. Die hieraus resultierenden Zustände liegen im günstigen Fall nahe des Leitungs- bzw. Valenzbandes, um die benötigte Aktivierungsenergie zur Anregung von Ladungsträgern gering zu halten.

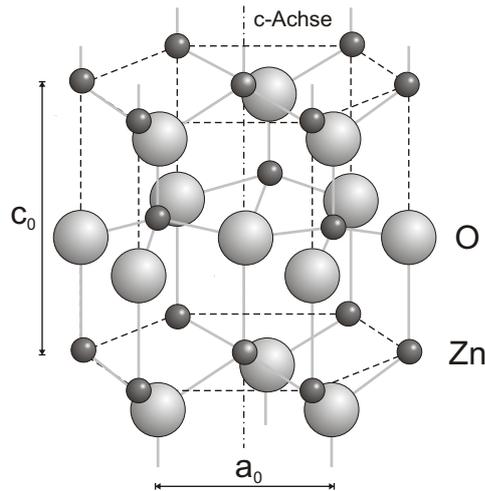


Abb. 5.1: Wurtzitstruktur von Zinkoxid (ZnO) mit den Gitterparametern a_0 , c_0 und der Anisotropieachse (c -Achse).

Mit Hilfe der so genannten extrinsischen Dotierung, dem Einbau von Fremdatomen in das Atomgitter, wird die Ladungsträgerdichte signifikant erhöht. Im Falle des Zinkoxid verwendet man entweder dreiwertige Atome wie Aluminium (Al), Bor (B), Gallium oder Indium auf Zink-Gitterplätzen oder aber siebenwertiges Fluor (F) oder Chlor (Cl) auf Sauerstoff-Gitterplätzen, um eine n-Dotierung zu erzielen. Die verbleibenden bindungsfreien Elektronen können dann mit einer relativ niedrigen Aktivierungsenergie von ca. 60 meV ins Leitungsband befördert werden, wodurch Ladungsträgerdichten von bis zu $1,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ erreicht werden können. Hierbei ist jedoch die Dotierung durch die Löslichkeitsgrenze des Dotierstoffes in Zinkoxid begrenzt [Ell01].

Im Falle hoher Dotierung bildet sich beim dotierten Zinkoxid ein Band aus Donatorniveaus aus, innerhalb dessen auch das Fermi-niveau des undotierten Zinkoxids liegt. Hieraus resultiert eine Steigerung der n-Dotierung, welche das Fermi-niveau weiter zum Leitungsband hin verschiebt. Bei hinreichend großer Ladungsträgerdichte kommt es zum Verschmelzen der Donatorniveaus mit dem Leitungsband, somit ist keine Energie mehr erforderlich, um Elektronen in das Leitungsband anzuheben. In diesem Falle bezeichnet man einen Halbleiter als entartet, denn er weist eine zu Metallen vergleichbare elektrische Leitfähigkeit auf.

Bei dem Modell von DRUDE [Dru00] wird angenommen, dass quasi freie Ladungsträger innerhalb eines Halbleiters wechselwirken und somit Streuvorgängen an Störstellen und Phononen unterliegen. In der Zeit zwischen zwei Streueignissen werden die Ladungsträger durch ein externes elektrisches Feld beschleunigt. Alle Teilchen des Elektronengases verteilen sich im Volumen und tragen in diesem Modell zum Strom bei. Das Verhalten von Ladungsträgern in einem Festkörper kann näherungsweise mit Hilfe der effektiven Masse beschrieben werden. Hierbei werden die komplexen Vorgänge an der Kristallstruktur analog zum Modell des freien Elektrons durch eine veränderte effektive Masse berücksichtigt, z. B. für Zinkoxid nach [SBJ+88] $0,28 \cdot m_e$. Auf diese Weise können die Ladungsträgerdichten näherungsweise beschrieben werden. Aus dem so genannten MOTT-Kriterium [Mot90] wiederum kann die kritische Ladungsträgerdichte n_{krit} beim Übergang zum entarteten Halbleiter über den effektiven BOHR'schen Radius a_{bohr}

abgeschätzt werden.

$$(n_{krit})^{1/3} \cdot a_{bohr} \approx 0,26 \quad (5.1)$$

Für Zinkoxid ergibt sich nach dem Kriterium [EPJ⁺04, Mot90] die kritische Ladungsträgerdichte zu $n_{krit} \geq 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Dies ist im Vergleich zu üblichen Ladungsträgerdichten in aluminiumdotiertem Zinkoxid ein relativ geringer Wert. Die Entartung kann also erreicht werden.

5.1.2 Die Vier-Punkt-Messmethode

Nach dem Modell von DRUDE kann, mit Hilfe der Bewegungsgleichung mit Streuterm, für den stationären Fall die Driftgeschwindigkeit und somit die Stromdichte parallel zum externen elektrischen Feld bestimmt werden. Über die Leitfähigkeit σ gelangt man dann zum elektrischen Widerstand R bzw. zum vielfach verwendeten Flächenwiderstand dünner Schichten R_{\square} , da er unabhängig von der Probengröße ist. Hierbei ist ϱ der spezifische Widerstand, q die Elementarladung sowie n die Anzahl und μ die Beweglichkeit der Ladungsträger.

$$R_{\square} = \frac{\varrho}{d} = \frac{1}{q \cdot n \cdot \mu \cdot d} \quad (5.2)$$

Mit Hilfe der Vier-Punkt-Methode kann der elektrische Flächenwiderstand dünner Schichten bestimmt werden. Hierzu werden vier Messnadeln in gleichem Abstand s entlang einer Linie auf die TCO-Schicht aufgesetzt. In Abbildung 5.2 ist der schematische Messaufbau zur Bestimmung des Flächenwiderstandes dargestellt. In die Schichtprobe wird ein konstanter Strom I eingepreßt, dessen Spannungsabfall an den beiden inneren Kontakten aufgrund des Schichtwiderstandes R_{\square} gemessen werden kann. Der Flächenwiderstand kann dann mit dem Kalibrierungsfaktor k für unendlich ausgedehnte, homogene Schichten, deren Dicke d viel kleiner ist als der äquidistante Abstand s der Messspitzen nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$R_{\square} = k \cdot \frac{U}{I} \quad \text{mit} \quad k = \frac{\pi}{\ln 2} \approx 4,53 . \quad (5.3)$$

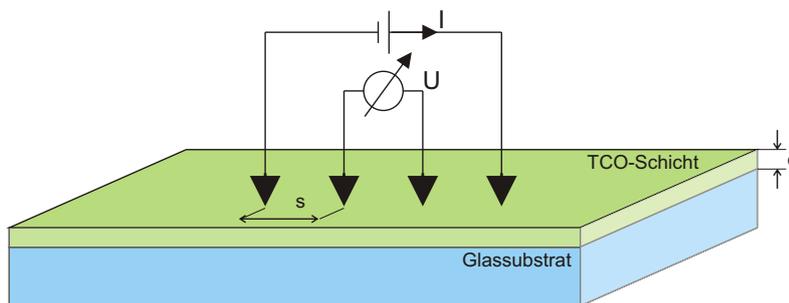


Abb. 5.2: Anordnung der Kontakte zur Bestimmung des elektrischen Flächenwiderstandes mit der Vier-Punkt-Methode. Die Kontaktstifte liegen jeweils im Abstand s auf einer Linie der zu vermessenden Schicht mit der Dicke $d \ll s$.

Aufgrund der geometrischen Verhältnisse bei der Kathodenzerstäubung des Zinkoxid ist die Schichtdicke und mithin der Flächenwiderstand nicht über die gesamte Substratfläche homogen. Da das Plasma sich radialsymmetrisch in dem Rezipienten ausbildet,

verläuft auch die Schichtdicke mit ihren höchsten Werten radialsymmetrisch aus der Mitte des Substrats nach außen hin abfallend. Zur Kontrolle wurden die erzeugten Schichten auf ihren Flächenwiderstand, ihre Schichtdicke und ihren reellen Brechungsindex hin untersucht.

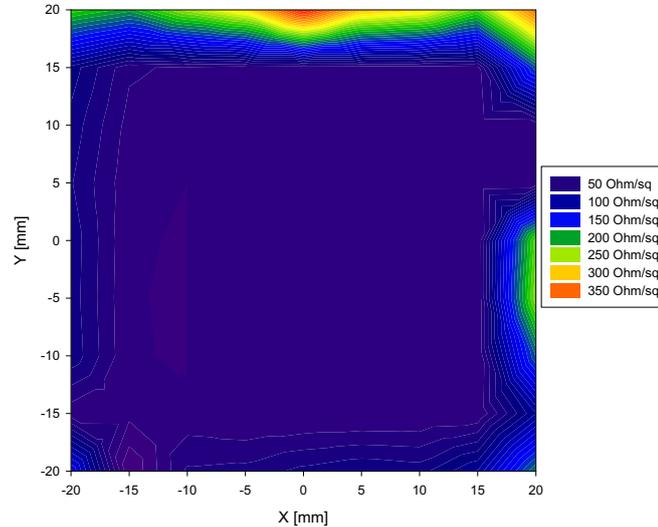


Abb. 5.3: Homogenität des Flächenwiderstandes entlang eines Messbereiches von $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ des Glassubstrates.

Abbildung 5.3 zeigt hierzu den örtlichen Verlauf des Flächenwiderstandes entlang eines Messbereiches von $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ des Glassubstrates. In weiten Bereichen innerhalb der Mitte des Substrates konnte eine homogene Verteilung des Flächenwiderstandes beobachtet werden. Im Durchschnitt lag bei den erzeugten Proben der Flächenwiderstand in der Substratmitte bei $32,8\ \Omega/\square$. Dieser Wert steigt leicht nach außen hin bis auf $50\ \Omega/\square$ an. An den Rändern des Substrates kann das Plasma seine homogene Form bezüglich der Substratoberfläche nicht aufrecht erhalten. Aufgrund der Substrathalterung aus Edelstahl bilden sich elektrische Feldspitzen an den Rändern aus und verursachen so den beobachteten Anstieg des Flächenwiderstands nach außen hin.

5.1.3 Optische Eigenschaften des TCO

Es wurden auch Messungen des örtlichen Verlaufs des Brechungsindex und der Schichtdicke durchgeführt, welche in Übereinstimmung mit den in Abbildung 5.3 dargestellten Daten stehen. Die statistische Auswertung der Messungen ergab für den bei einer Laserwellenlänge von 1301 nm elipsometrisch bestimmten Brechungsindex einen Wert von $n = 1,83 \pm 0,01$ und eine Schichtdicke von $d = (224,93 \pm 0,77)\text{ nm}$.

Der spektrale Verlauf von Transmission and Reflexion einer bis in die Entartung dotierten ZnO:Al-Schicht ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Hierbei wurden mit Hilfe eines geeigneten Messaufbaus die Transmission und Reflexion gemessen. Aufgrund des nötigen Lampenwechsels für den UV-Bereich weisen diese Messwerte im Vergleich zum NIR-Bereich eine leichte Abweichung auf. Daher wurde darauf geachtet, dass sich beide Kurven im Diagramm zur besseren Bewertung überlappen. Die Schicht mit der Dicke von $224,93\ \mu\text{m}$ weist eine Ladungsträgerdichte von ca. $8,2 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ sowie eine Beweglichkeit von ca. $32\text{ cm}^2/Vs$ auf, die anhand der von AGASHE *et al.* [AKH⁺04] publizierten

Daten durch Vergleich ermittelt wurden. Der Verlauf der Transmission und Reflexion kann in drei Bereiche untergliedert werden:

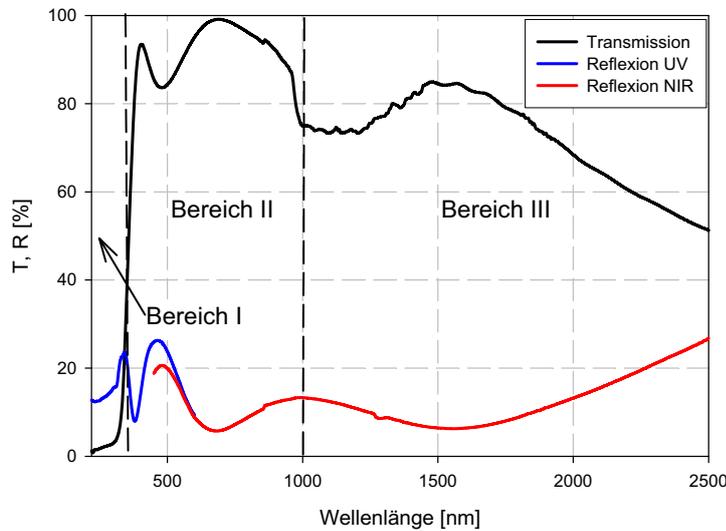


Abb. 5.4: Verlauf der Transmission und Reflexion (UV und NIR) einer bis in die Entartung dotierten ZnO:Al-Schicht.

Bereich I: Für die Fundamentalangregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband besitzen die Photonen genügend Energie. Aufgrund des Bandabstandes von ca. $3,2$ bis $3,4$ eV beobachtet man daher für die untersuchte ZnO:Al-Schicht eine niedrige Transmission für kurze Wellenlängen bis zu ca. 355 nm. Die Reflexion tritt an den Grenzflächen Luft-ZnO:Al sowie ZnO:Al-Glas und Glas-Luft wegen der Brechungsindexsprünge in Höhe von ca. 10 % auf. Es findet so gut wie keine Transmission statt. Die Ladungsträgerdichte hat über den BURSTEIN-MOSS-Effekt [Bur54, Mos54] einen Einfluss auf die Ausdehnung dieses Bereichs. Wegen des PAULI-Prinzips kann ein Elektron nur in einem bislang unbesetzten Zustand angeregt werden, hierdurch weitet sich die Bandlücke auf.

Bereich II: In diesem Bereich tritt keine Fundamentalabsorption mehr auf, da die Photonenenergie kleiner als die optische Bandlücke ist. Als Folge steigt die Transmission an und ist über den gesamten sichtbaren Spektralbereich bis in den nahen NIR-Bereich hoch. In Abhängigkeit der Schichtdicken treten Modulationen des transmittierten Lichts auf.

Bereich III: Im NIR-Bereich nimmt die Transmission ab. Dieses Verhalten kann durch die freien Ladungsträger erklärt werden, welche sich in Resonanz mit der externen Strahlung befinden und somit die Energie des Lichts aufnehmen. Folglich kann mit geringerer Ladungsträgerdichte auch das Maximum der Transmission im NIR-Bereich zu höheren Wellenlängen hin beeinflusst werden. Auch die Reflexion steigt bei noch größeren Wellenlängen an, so dass die Transmission immer weiter zurückgeht.

5.2 Der Brechungsindex von SU-8

Das Polymer SU-8 bildet, wie in Kapitel 3 beschrieben, durch photolithographische Strukturierung nicht nur die mikrofluidischen Kanäle, sondern wird auch benutzt um die ver-

tikalen Detektorflanken der Dünnschichtdiode zu isolieren. Besonders im Hinblick auf die Anwendung des SU-8 als Begrenzung der flüssigen Lichtwellenleiter wurde der Brechungsindex des Materials in [Spi05] einer genaueren Untersuchung unterzogen. Eine Recherche in den erhältlichen Datenblättern lieferte nur einen relativ weiten Bereich des Brechungsindex von 1,57 bis 1,7.

Die Verwendung eines ABBE¹-Refraktometers aus der Physikalischen Chemie scheiterte. Der Spalt zwischen dem Prisma des Messgerätes und dem festen SU-8 auf dem Glassubstrat wird in der Regel mit einer Flüssigkeit höheren Brechungsindexes aufgefüllt. Zum Einsatz kam das schon erwähnte Methylenjodid (CH_2I_2) wegen seiner transparenten Eigenschaften und geringen Viskosität. Trotz aller Bemühungen konnte mit diesem Verfahren der Brechungsindex des SU-8 nicht bestimmt werden. Aufgrund von Totalreflexion kann im Okular des Refraktometers eine Trennlinie zwischen einem hellen und einem dunklen Feld² identifiziert werden. Jedoch wurden bei der SU-8 Probe einige dunkle Linien innerhalb eines halbdunklen Feldes beobachtet, welche darüber hinaus kontinuierlich ineinander verschwammen. Ursache hierfür ist die Lösungseigenschaft des Methylenjodids für viele Polymere. Alternative Flüssigkeiten wie etwa DMN oder ODBB standen zu diesen Zeitpunkt für ein weiteres Experiment noch nicht zur Verfügung und wurden, nachdem elipsometrische Messungen des SU-8 vorlagen, auch nicht wiederholt.

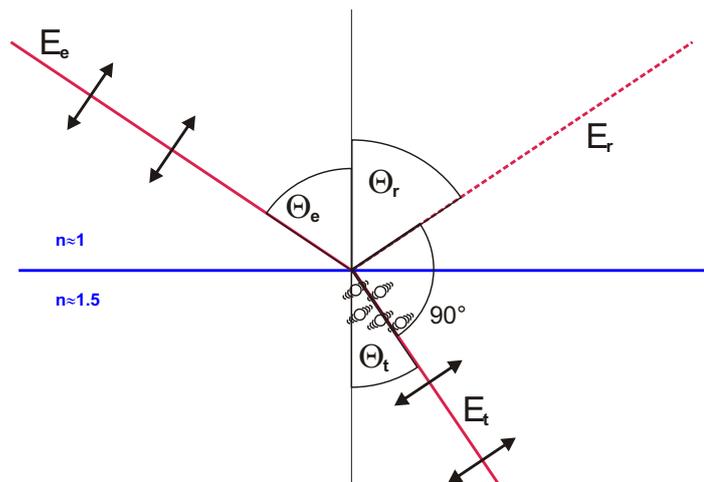


Abb. 5.5: Schematische Skizze zur Erläuterung des BREWSTER-Winkels anhand des beispielhaften Übergangs zwischen Luft (oben, $n \approx 1$) und Glas (unten, $n \approx 1,5$).

Um den Brechungsindex des verwendeten SU-8 2015 auf dem Glassubstrat dennoch bestimmen zu können, wurde auf die Messung des BREWSTER³-Winkels zurückgegriffen. Licht, welches mit einer Polarisation parallel zur Einfallsebene unter dem BREWSTER-Winkel auf eine Grenzschicht einfällt, wird nicht mehr reflektiert und dringt vollständig durch die Grenzschicht. Dieser Effekt beruht darauf, dass bei einer Lichtbrechung das Licht teilweise polarisiert wird. Die schematische Skizze der Vorgänge an einer Grenzfläche in Abbildung 5.5 erläutert dies anhand des beispielhaften Übergangs zwischen Luft

¹Benannt nach Ernst Karl Abbe, 1840-1905.

²Effekt aufgrund des Messprinzips: Das Abbe-Refraktometer misst den Winkel der Totalreflexion, wodurch das dunkle Feld entsteht.

³Benannt nach Sir David Brewster, 1781-1868.

(oben, $n \approx 1$) und Glas (unten, $n \approx 1,5$).

Betrachtet man die elektrische Feldkomponente eines einfallenden Strahls \vec{E}_e , welcher parallel zur Skizzenebene polarisiert ist, so regt das Licht die Elektronen des Materials zu Schwingungen an. Die wiederum von diesen Elektronenoszillationen ausgehenden Wellen überlagern sich konstruktiv beim Durchgang der Grenzfläche in Richtung des transmittierten Strahls \vec{E}_t . Der transmittierte und der reflektierte Strahl \vec{E}_r stehen orthogonal zueinander, wenn der einfallende Strahl unter dem BREWSTER-Winkel auf die Grenzschicht fällt. Mithin kann jedoch für den reflektierten Strahl aus den Elektronenoszillatoren keine elektrische Komponente für das Licht entstehen, da die Elektronen in diesem Fall in Ausbreitungsrichtung des reflektierten Strahles schwingen. Als Folge verschwindet die Intensität des reflektierten Strahles und der Strahl transmittiert vollständig durch die Grenzschicht [Hec94].

Gemäß Gleichung D.84, dem SNELLIUS'schen Gesetz, gilt für den Brechungswinkel β und den Einfallswinkel α :

$$\frac{\sin(\beta)}{\sin(\alpha)} = \frac{n_\alpha}{n_\beta}. \quad (5.4)$$

Gilt nun Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel, also $\Theta_e = \Theta_r$ wie in Abbildung 5.5, erhält man für $n_\alpha \approx 1$

$$\frac{1}{\sin(\Theta_t)} = \frac{\sin(\Theta_t)}{\sin(\Theta_r)}. \quad (5.5)$$

Weiterhin gilt $\Theta_t = 90^\circ - \Theta_r$ und man erhält im Kehrwert mit $\sin(x) = \cos(x - 90^\circ)$, $\cos(x) = \cos(-x)$ und $\frac{\sin(x)}{\cos(x)} = \tan(x)$:

$$n_\beta = \frac{\sin(\Theta_r)}{\sin(90^\circ - \Theta_r)} = \frac{\sin(\Theta_r)}{\cos(\Theta_r)} = \tan(\Theta_r). \quad (5.6)$$

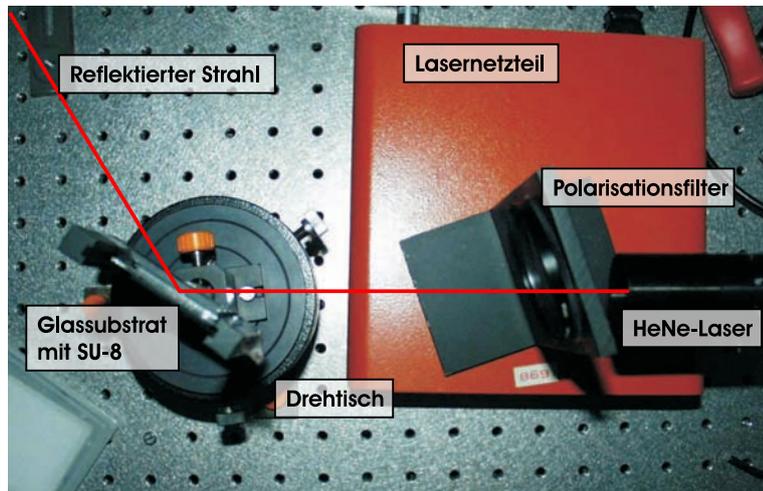


Abb. 5.6: Messaufbau zur Bestimmung des SU-8 Brechungsindex mit Hilfe der BREWSTER-Auslöschung.

Der gesuchte Brechungsindex lässt sich aus dem Tangens des Einfallswinkels bestimmen, wenn die BREWSTER-Auslöschung auftritt. Abbildung 5.6 zeigt hierzu den verwendeten Messaufbau zur Bestimmung des Brechungsindex mit Hilfe der BREWSTER-Auslöschung.

Die Messprobe, das Glassubstrat mit der SU-8 2015-Schicht, lässt sich mittels Feingewindeschrauben um die vertikale skalierte Achse drehen, so dass der Winkel, unter dem der Laser auf die Probe trifft, hier abzulesen ist. Da der genutzte Helium-Neon-Gaslaser ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) keinen stabil polarisierten Strahl liefert, wurde ein Polarisationsfilter für diesen Zweck genutzt. Der reflektierte Strahl wurde im dunklen Raum auf eine weiße Leinwand gelenkt. Hierbei wurden zwei Punkte sichtbar, von denen einer der Reflexion an der Glasoberfläche, der andere der Reflexion an der SU-8 2015-Schicht zuzuordnen ist. Die Probe wurde in den vier Messreihen aus Tabelle 5.1 jeweils so angeordnet, so dass sie von beiden Seiten beleuchtet und der Strahl nacheinander in beide Richtungen gelenkt wurde. Die Intensität des reflektierten Strahles nahm in der Nähe des BREWSTER-Winkels ab, wobei der Punkt mit der geringsten Intensität jeweils den Ablesewert des Auslenkungswinkels bestimmte. Tabelle 5.1 zeigt die ermittelten Messergebnisse.

Material	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	Kontrolle
Glas	56,830°	57,087°	56,830°	56,584°	57,083°
	57,040°	56,750°	56,833°	57,084°	56,833°
	56,834°	56,997°	56,827°	57,084°	57,083°
	56,834°	56,917°	56,750°	56,750°	
	56,797°	56,937°	56,833°		
	56,797°		56,334°		
			56,833°		
SU-8	58,790°	58,917°	58,960°	58,917°	58,667°
	59,000°	58,997°	59,043°	58,917°	58,750°
	58,667°	59,087°	59,035°	58,917°	58,667°
	58,667°	59,000°	59,958°	58,917°	
	58,667°	59,000°	59,000°		
	58,667°		58,960°		
			59,043°		

Tabelle 5.1: Ablesewerte des Auslenkungswinkels bei BREWSTER-Auslöschung zur Bestimmung des SU-8 Brechungsindex bei $\lambda = 632,8 \text{ nm}$.

Die Werte für die Winkel resultieren aus der Umrechnung von Bogenminuten, wie sie auf dem Drehtisch abzulesen sind, in dezimalgebrochene Werte. Das arithmetische Mittel aus den ermittelten Messwerten ergibt einen BREWSTER-Winkel von $56,8426^\circ$ für das verwendete Glassubstrat und $58,8884^\circ$ für das SU-8 2015, so dass hieraus für das Glas einen Brechungsindex von $n \approx 1,531$ und für das SU-8 2015 von $n \approx 1,657$ ermittelt werden kann.

Im Verlauf des Projekts ergab sich die Möglichkeit, sowohl den spektralen Verlauf des Brechungsindex als auch den des Extinktionskoeffizienten am Max Planck Institut für Polymerforschung (MPI) in Mainz zu bestimmen. Das Ergebnis ist im Diagramm in Abbildung 5.7 dargestellt und bestätigt die vorab vorgestellten Messungen mit Hilfe des BREWSTER-Winkels in vollem Umfang bis auf die dritte Nachkommastelle.

Der Verlauf des Brechungsindex und des Extinktionskoeffizienten von SU-8 2015 zeigt ein rasches Absinken im Bereich kurzer Wellenlängen. Während der Extinktionskoeffizient oberhalb einer Wellenlänge von ca. 350 nm verschwindet, zeigt der Verlauf des Brechungsindex jedoch einen kontinuierlichen Abfall über den gesamten sichtbaren Spektralbereich. Nach MOGENSEN *et al.* [Mog02] sinken die optischen Verluste eines SU-8 2025 Lichtwellenleiters im Bereich von 525 nm mit ca. 10 dB cm auf etwa 5 dB cm bei

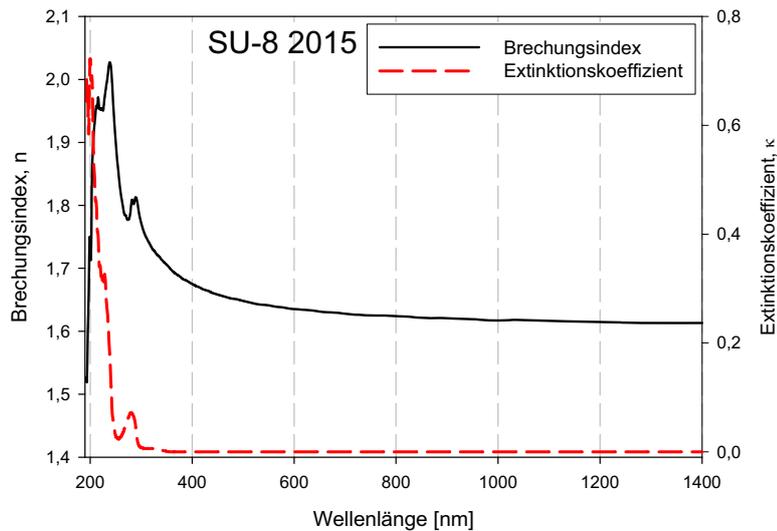


Abb. 5.7: Verlauf des Brechungsindex und des Extinktionskoeffizienten von SU-8 2015 als Funktion der Wellenlänge.

einer Wellenlänge von 900 nm. Aus diesem Grund wurde das Konzept des flüssigen Lichtwellenleiterkerns gegenüber einem festen Kern aus SU-8 bevorzugt und SU-8 dennoch weiter als Mantelmaterial eingesetzt.

5.3 Die amorphe pin-Diode im Sperrbetrieb

Der Aufbau des verwendeten a-Si:H Dünnschichtdetektors und dessen Funktionsweise soll in diesem Abschnitt am Beispiel einer qualitativen Bauelementbeschreibung erläutert werden. Dazu werden zunächst die ortsabhängigen Bänder- und Ladungsträgerkonzentrationsdiagramme einer pin-Diode vorgestellt. Darüber hinaus ist auch der Einfluss der Schichtdicken auf die Detektorempfindlichkeit von Bedeutung.

5.3.1 Verlauf der Energiebänder und Ladungsträgerkonzentrationen

Um Bauelemente aus a-Si:H modellhaft zu beschreiben, müssen die Zustände in der Bandlücke betrachtet werden. Die Besetzung der Zustände hängt von den Injektionsverhältnissen ab und beeinflusst das Rekombinationsverhalten entscheidend. Wie in Kapitel 2.1.1 dargestellt, treten in der Bandlücke des a-Si:H *Tail States* und *Dangling Bonds* auf. Hierbei hat der Leitungsbandausläufer Akzeptorcharakter, während der Valenzbandausläufer Donatoreigenschaften aufweist. Mittels der SHOCKLEY/READ/HALL-Statistik [Hal52, SR52] wird die Besetzung diskreter Zustände in der Bandlücke im Nichtgleichgewicht beschrieben. Dass diese auch für kontinuierliche Verteilungen gilt, wiesen TAYLOR und SIMMONS [TS72, ST72] nach. Im Rahmen der 0-Kelvin-Näherung kann die Besetzung der Zustände in der Bandlücke zu einer Stufenfunktion angenähert werden, wodurch die Integrationen der Besetzungsstatistik mit den Zustandsdichteverteilungen erheblich vereinfacht wird. Ansätze sowohl zur analytischen als auch zur numerischen Beschreibung a-Si:H basierter Bauelemente sind vorwiegend für die pin-Diode im Solarzellenbetrieb jedoch auch für den Photodetektorbetrieb veröffentlicht worden. Zum Überblick seien

hierzu für die numerische Modelle [Swa81, HS85, Gra89, PG90, Bru93b, Brü93a] genannt sowie für die analytischen Modelle [Cra83, IP91, FSP92, Sch96, Gie96, WE07] aufgeführt.

Abbildung 5.8 zeigt die Geometrievorgabe und Verlauf der Feldstärke, der Energiebänder und des Potentials sowie der Ladungsträgerkonzentrationen in einer symmetrischen pin-Struktur im Sperrfall (Photodiodenbetrieb) als Funktion des Ortes. Die betrachtete Struktur besteht aus einer eigenleitenden (i) a-Si:H Schicht, die zwischen zwei unterschiedlich dotierten a-Si:H Schichten eingeschlossen ist. Die p^+ - bzw. n^+ -Schicht bildet bei Kontakt mit der i-Schicht jeweils eine Raumladungszone aus, deren Weite im Sperrfall w_p bzw. w_n beträgt. Kontaktiert werden die hochdotierten halbleitenden a-Si:H Schichten an der Lichteintrittsseite des Detektors über eine TCO- bzw. auf der Rückseite über eine Metall-Schicht.

Im Sperrbetrieb der pin-Diode blockieren die Raumladungszonen die Injektion von Ladungsträgern in die i-Schicht und saugen die in der i-Schicht durch Photogeneration entstandenen Ladungsträgerpaare zu den Kontakten hin ab. Die Drift der photogenerierten Ladungsträger wird durch das elektrische Feld entlang der i-Schicht vorgegeben. Hierbei verstärkt die angelegte Sperrspannung das Feld noch weiter. Als Konsequenz der in das Bauteil eingebrachten Raumladungen kann das elektrische Feld nach der POISSON-Gleichung⁴ durch Integration ermittelt werden. In dem gestrichelt gezeichneten Verlauf der elektrischen Feldstärke in Abbildung 5.8 wird nach [Rie00] deutlich, dass als Folge der hohen Raumladung in den dotierten Schichten ein Großteil der Ladung in der i-Schicht direkt in der Nähe der Schichtübergänge akkumuliert. Im Weiteren sind die in der Bandlücke vorhandenen *Dangling Bond*-Zustände in der i-Schicht aufgrund der Lage des Ferminiveaus im Bereich nahe der n-Schicht negativ geladene D^- -Zustände bzw. im Bereich nahe der p-Schicht positiv geladene D^+ -Zustände. Die hierdurch verursachten Feldüberhöhungen an den pi- und ni-Grenzflächen finden ihre Konsequenz in der Schwächung des Feldes in der Mitte der i-Schicht. Die Feldschwächung geht einher mit einer Erhöhung der Rekombinationsrate, wodurch der Beitrag der Ladungsträger zum Photostrom sinkt. Darüber hinaus steigt die Feldschwächung mit zunehmender Beleuchtungsintensität an, da durch Generation weitere zusätzliche Ladungen besonders im Bereich der pi-Grenzschicht hinzu kommen.

Eines der ersten analytischen Modelle für amorphe pin-Strukturen wurde von CRANDALL publiziert [Cra83]. Hierbei wird, wie im Rahmen der meisten Modelle, die Ladung in der i-Schicht vernachlässigt und als ortskonstant angesetzt. Da sowohl die Beweglichkeit als auch die Lebensdauer, aus den vorab genannten Gründen, ebenfalls ortabhängig sein müssen, wird auch hier im Rahmen des CRANDALL'schen Modells das so genannte $\mu\tau$ -Produkt analog zur Feldstärke als konstant angesetzt. Der Verlauf der Bandlücke als Funktion des Ortes ist bestimmt durch die aufgrund der Raumladungszonen entstehenden Diffusionsspannungen, welche bei symmetrischer Dotierung zu je $U_D/2$ angegeben werden kann. Außerdem wird die Neigung der Bänder durch die angelegte Sperrspannung weiter gesteigert. Die unterschiedlichen Bandabstände des a-Si:H sind in der Skizze nach Abbildung 5.8 vernachlässigt. Typischerweise weist die p-Schicht eine Dicke von 20 nm mit einem Bandabstand von $1,76\text{ eV}$, die i-Schicht eine Dicke von 1350 nm mit einem Bandabstand von $1,69\text{ eV}$ und die n-Schicht 30 nm Dicke bei $1,66\text{ eV}$ Bandabstand auf. Das Gleichgewichtsferminiveau befindet sich im Bereich der dotierten Schichten zwischen Eigenleitungsniveau und dem jeweiligen Majoritätsband der dotierten Schicht. Die Quasiferminiveaus entfernen sich bei der Aufspaltung von ihren jeweiligen Bändern und

⁴Benannt nach Siméon-Denis Poisson, 1781-1840.

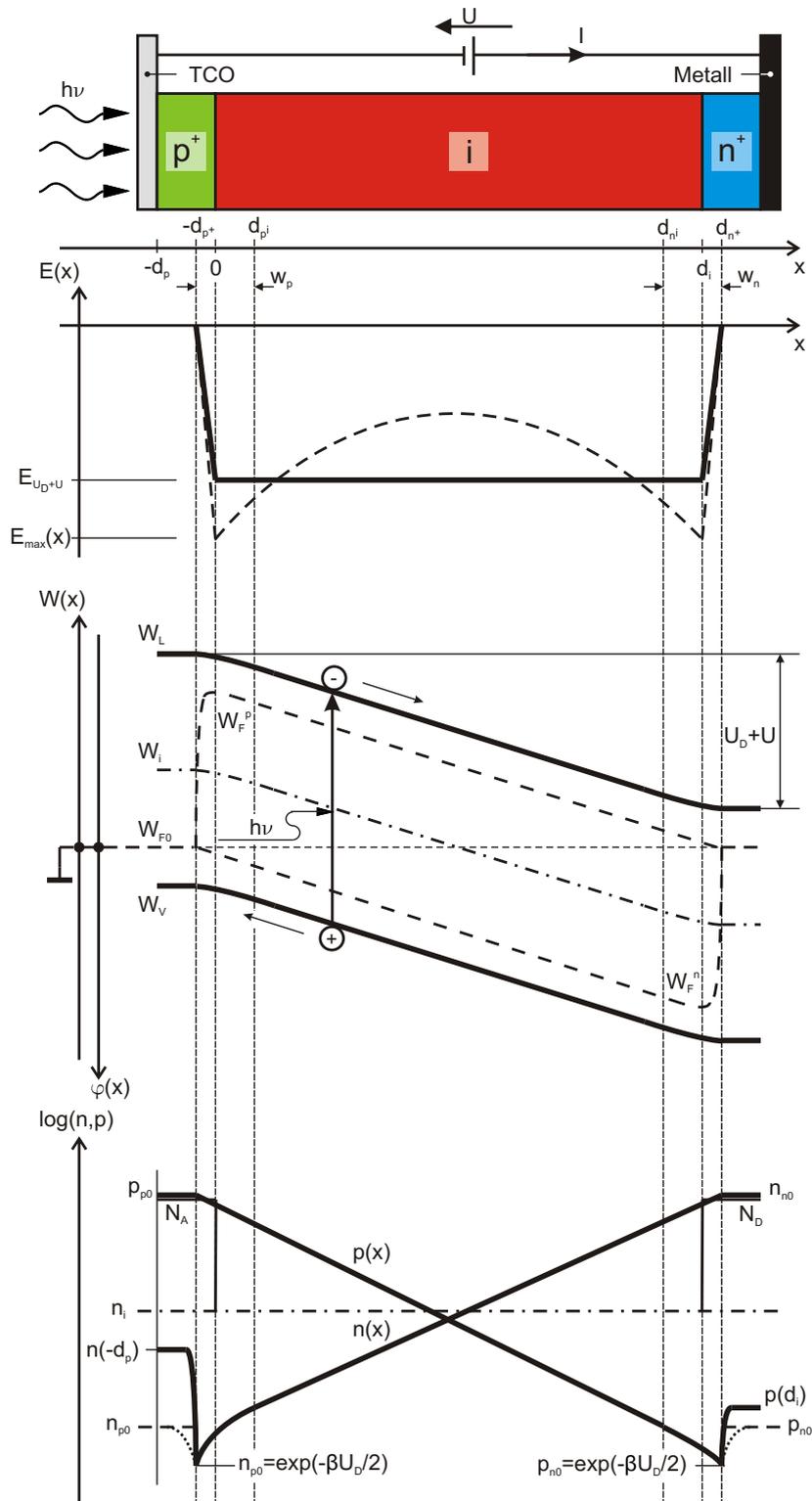


Abb. 5.8: Geometrievorgabe und Verlauf der Feldstärke, der Energiebänder und des Potentials sowie der Ladungsträgerkonzentrationen in einer symmetrischen pin-Struktur im Sperrfall (Photodiodenbetrieb) als Funktion des Ortes.

neigen sich analog zu den Ladungsträgerbändern entlang der i-Schicht. Der Vorteil des pin-Schichtaufbaus wird an dieser Stelle deutlich. Durch die Neigung der Bänder innerhalb der i-Schicht wird die Weite der Raumladungszone zur Strahlungsabsorption erhöht, so dass pin-Dünnschichtbauelemente besonders im sichtbaren Spektralbereich aufgrund ihres im Vergleich zu kristallinem Silizium höheren Absorptionskoeffizienten eine bessere Performance aufweisen können.

In [Rie00] werden die zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentrationen geeigneten Differentialgleichungen aus den Halbleiterstrom- und den Halbleiterkontinuitätsgleichungen für Niedriginjektion und Quasineutralität im stationären Fall angegeben. Das Ergebnis zeigt eine nach dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz entlang der i-Schicht exponentiell abfallende Generationsrate und ebenso exponentiell verlaufende Ladungsträgerprofile, deren Konzentrationswerte an den Rändern der Raumladungszone in Sperrrichtung um den Boltzmannfaktor $\exp(\beta U_D/2)$ abgesenkt sind. Im Beleuchtungsfall machen sich weiterhin die photogenerierten Ladungsträger bei den Minoritätsträgerprofilen bemerkbar. Diese werden entsprechend der Eindringtiefe der Photonen von ihrem Gleichgewichtswert angehoben. Die Rekombination an der Grenzfläche des a-Si:H zur TCO- bzw. Metallkontaktschicht ist ebenfalls in der Skizze in Abbildung 5.8 vernachlässigt.

5.3.2 Strom-Spannungs-Kennlinie

Man unterscheidet bei photoempfindlichen Bauelementen zwischen Dunkel- und Photostrom. Der so genannte Hellstrom bei Beleuchtung des Bauteils ergibt sich aus der Superposition dieser beiden Anteile. Abbildung 5.9 zeigt exemplarisch die logarithmisch aufgetragene Stromdichte als Funktion der Spannung einer a-Si:H pin-Diode. Dargestellt sind der Dunkelstrom und der Hellstrom bei einer Weißlichtbeleuchtungsstärke von 1000 lx.

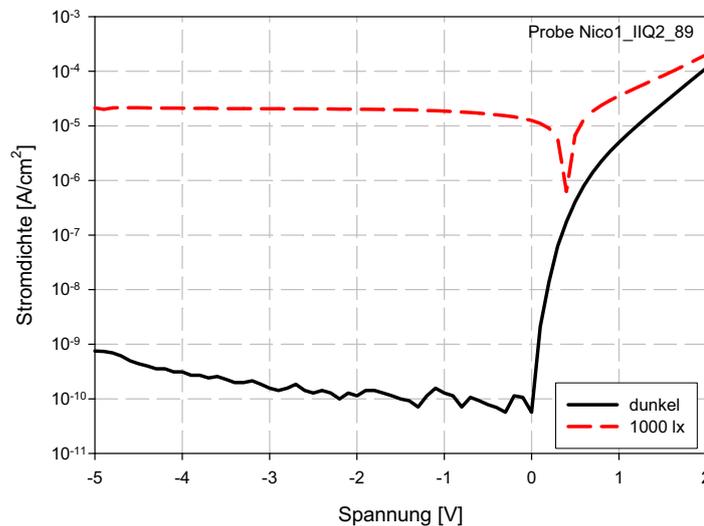


Abb. 5.9: Stromdichte als Funktion der Spannung einer a-Si:H pin-Diode, Dunkelstrom und Hellstrom bei einer Weißlichtbeleuchtungsstärke von 1000 lx.

Nach SCHIFF *et al.* [SSW96] kommt der Dunkelstrom bei einer pin-Struktur aufgrund von Injektion im Bereich der Kontakte und einem durch thermische Emission generierten Stromanteil in der Verarmungszone zustande. Der Generationsstrom hängt linear von

der Defektdichte, dem Volumen und der i-Schichtdicke ab, da die thermisch generierten Ladungsträger aus den Defektzuständen in die Bänder wechseln und dort vom elektrischen Feld zu den Kontakten hin abgesaugt werden [Str90]. Nach STREET resultiert die relativ geringe Spannungsabhängigkeit des Generationsstromanteils aus der COULOMB-Anziehung zwischen einem emittierten Ladungsträger und dem ortsfest verbleibenden Defektzustand.

Der von STREET angegebene Grenzwert des Dunkelstroms von ca. $10^{-11} A/cm^2$ wird von der in Abbildung 5.9 gezeigten Messung mit ca. $1,3 \cdot 10^{-10} A/cm^2$ zwar nicht ganz erreicht, liegt aber trotzdem auf passablem Niveau. Der Anstieg des Dunkelstroms bei hohen Sperrspannungen beruht auf der Injektion von Ladungsträgern aus den Kontakten über die dotierten Schichten in die i-Schicht hinein. Wegen der hohen elektrischen Feldstärke können in den Raumladungszonen die ionisierten Dotieratome nicht mehr vollständig abgebaut werden, so dass sich das elektrische Feld bis an den Metallkontakt bzw. die TCO-Schicht ausbreitet. Da die Dicke der p-Schicht zur Vermeidung der Absorptionsverluste im Hinblick auf das LAMBERT-BEER'sche Gesetz möglichst gering gehalten ist, tritt dieser Effekt zuerst am pi-Interface des Bauteils auf.

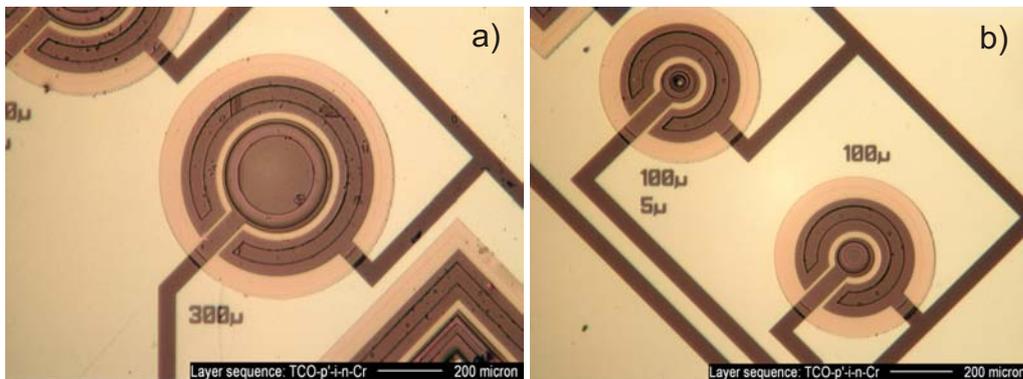


Abb. 5.10: a), b) Mikrophotographien der nach dem 4-Masken-Prozess hergestellten pin-Dioden auf einem $150 \mu m$ dicken Deckglassubstrat bei gleichzeitiger Mikroskopbeleuchtung mit Auf- und Durchlicht.

Die Abbildungen 5.10a und 5.10b zeigen Mikrophotographien der nach dem 4-Masken-Prozess hergestellten pin-Dioden auf einem $150 \mu m$ dicken Deckglassubstrat bei gleichzeitiger Mikroskopbeleuchtung mit Auf- und Durchlicht. Durch die gemischte Beleuchtung sind die vertikale Isolation der Detektorflanken mit SU-8 und der das vergrabene TCO kontaktierende Metallring besonders gut zu erkennen. Die Kontaktmetallisierung muss aufgrund der Detektortopologie Höhendifferenzen von bis zu ca. $3 \mu m$ überwinden. Darüber hinaus zeigt Abbildung 5.10b oben links eine Diode mit einem strukturierten *Pinhole* von $5 \mu m$ bei einem Durchmesser der photoaktiven Fläche von $100 \mu m$. Die Herstellung der Bauteile in Dünnschichttechnologie und die folgende einfache *Backend*-Prozessierung eröffnen den Photodetektoren viele Anwendungen im Bereich der Mikrofluidik. Der Einsatz einer ähnlich aufgebauten a-Si:H pin-Diode in einem miniaturisierten fluidischen Analysesystem mit separater Filterschicht, Fluidikkapillare und *Pinhole* wird z. B. in [KPS+03] beschrieben.

Um die Topologie des Detektors mikroskopisch darzustellen, wurden REM-Aufnahmen der auf einem oxidierten Siliziumsubstrat prozessierten Strukturen angefertigt. Abbildungen 5.11a und 5.11b zeigen die nach dem 4-Masken-Prozess hergestellten Detek-

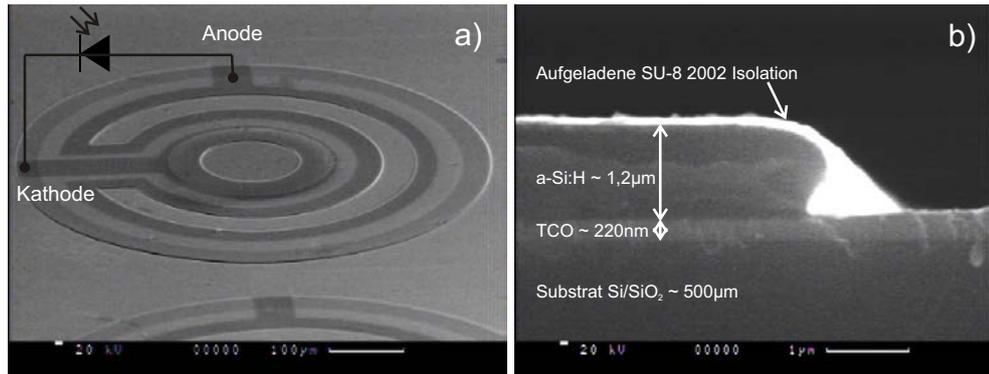


Abb. 5.11: a), b) Topologie und REM-Aufnahme der pin-Diode auf einem oxidierten Siliziumsubstrat mit angegebenen Schichtdicken.

toren. Gekennzeichnet sind die Anschlüsse der pin-Diode. Das Schnittbild in Abbildung 5.11b veranschaulicht die Schichtfolge auf dem Siliziumsubstrat angefangen vom TCO über die a-Si:H pin-Schichten und der durch das REM aufgeladenen SU-8 Detektorisolationsschicht. Beim Brechen des Siliziumsubstrates war es nicht zu vermeiden, dass das Polymer unkontrolliert reißt, jedoch erkennt man deutlich die vertikale Isolation der Detektorflanke aus SU-8.

5.3.3 Spektrale Empfindlichkeit

Der Photostrom eines a-Si:H pin-Dünnschichtdetektors ist proportional der eingestrahlten optischen Leistung und hängt darüber hinaus von diversen Material- und Geometrieparametern ab. Entsprechend des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes dringen die Photonen in die Schichten des Bauelements ein und generieren durch Absorption Ladungsträgerpaare. Die in der i-Schicht generierten Ladungsträgerpaare werden durch das angelegte elektrische Feld getrennt und tragen so zum Photostrom bei. Die in den dotierten Schichten generierten Ladungsträgerpaare unterliegen aufgrund der relativ hohen Defektdichte einer starken Rekombination und tragen daher kaum zum Photostrom bei.

In den in Abschnitt 5.3.1 aufgeführten analytischen Modellen werden nur die in der i-Schicht generierten Ladungsträger berücksichtigt. Als Ergebnis haben alle Modelle einen integralen Gesamtphotostrom, bei dem eine vom Ort abhängige Generationsrate innerhalb der i-Schicht angenommen wird. Eine von STERZEL [Ste04] vorgeschlagene Modifikation der Generationsrate berücksichtigt zusätzlich die Absorption in der p-Schicht. Die Gesamtgenerationsrate hat hierbei die Form

$$G = G_0 \cdot \exp[-\alpha(\lambda) \cdot d_p] \cdot (1 - \exp[-\alpha(\lambda) \cdot d_i]) \quad (5.7)$$

Setzt man diese Gesamtgenerationsrate in eines der analytischen Modelle ein, so dämpft der Exponentialterm mit d_p die Generationsrate, was physikalisch der Absorption des kurzwelligeren Lichtes in der p-Schicht gleichkommt. In Abbildung 5.12 ist die spektrale Empfindlichkeit einer a-Si:H pin-Diode mit der Diodensperrenspernung als Parameter mittels Messdaten exemplarisch dargestellt.

Die Begrenzung bei höheren Wellenlängen erfolgt aufgrund des Bandabstandes des Materials ab ca. 800 nm. Bei kurzwelligem Licht können die Photonen wie vorab beschrieben die i-Schicht des Bauteils nicht mehr erreichen. Die aufgrund der Detektorschichten

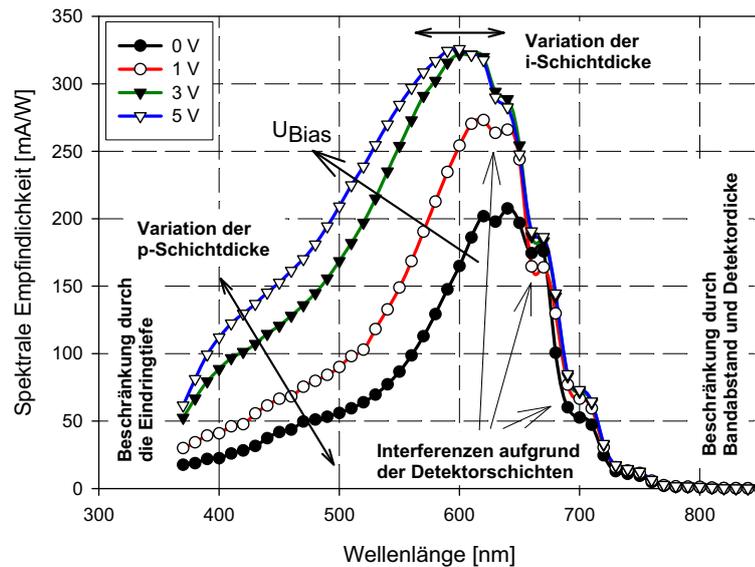


Abb. 5.12: Spektrale Empfindlichkeit einer $a\text{-Si:H}$ pin-Diode mit der Diodensperrspannung als Parameter.

auftretenden Interferenzerscheinungen machen sich bei den gefertigten pin-Dioden im Bereich zwischen 600 und 800 nm bemerkbar. Eine Variation der i-Schichtdicke macht sich zum einen durch eine Verschiebung und zum anderen durch eine geringfügige Änderung des Maximalwertes der spektralen Empfindlichkeit bemerkbar. Die Erhöhung der p-Schichtdicke hingegen wirkt sich ausschließlich im kurzwelligen Spektralbereich durch eine Reduzierung der Empfindlichkeit aus. Die Spannungsabhängigkeit der spektralen Empfindlichkeit kann in erster Linie durch den schnelleren Ladungsträgertransport in der i-Schicht erklärt werden. Da aber, wie in Abschnitt 5.3.1 erläutert, sowohl die Beweglichkeit als auch die Lebensdauer ortabhängig sind, erreichen die analytischen Modelle schnell eine hohe Komplexität und werden daher außer Acht gelassen. Bei den numerischen Modellen wird die Spannungsabhängigkeit der spektralen Empfindlichkeit jedoch berücksichtigt.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Funktionsweise des für die Experimente genutzten $a\text{-Si:H}$ pin-Dünnschichtdetektors erläutert. Besondere Aufmerksamkeit fiel dem transparenten Frontkontakt der Diode aus TCO und der Isolationsschicht aus dem Polymer SU-8 zu, da diese zwar zur Funktion des Bauelements keinen direkten Beitrag leisten, jedoch im Hinblick auf die fluidische Arbeitsumgebung von Bedeutung sind. Das TCO stellt einen hervorragenden jedoch auch gegenüber chemischen Reagenzien empfindlichen Frontkontakt dar. Das Konzept, einen vergrabenen und durch SU-8 geschützten Frontkontakt aus TCO für Dünnschichtsensoren in fluidischer Arbeitsumgebung zu verwenden, wurde erstmalig realisiert. Auch die Isolation der vertikalen Detektorflanke mit SU-8 wurde in der Literatur noch nicht beschrieben.

Das TCO kristallisiert in einer Wurtzitstruktur und weist einen Bandabstand von ca. $3,3\text{ eV}$ auf. Durch extrinsische Dotierung mit Aluminium entsteht der Charakter

eines n-Halbleiters in dem die bindungsfreien Elektronen mit der relativ niedrigen Aktivierungsenergie von ca. 60 meV ins Leitungsband befördert werden können. Nach dem MOTT-Kriterium entartet der Halbleiter bei Dotierungsdichten $\geq 3 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$. Für die hergestellten TCO-Schichten kann, durch Vergleich mit den in [AKH⁺04] publizierten Daten, die Ladungsträgerdichte zu ca. $8,2 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ sowie die Beweglichkeit zu ca. $32\text{ cm}^2/Vs$ abgeschätzt werden.

Der Flächenwiderstand der Probe kann entsprechend des DRUDE-Modells hergeleitet werden und mit der Vier-Punkt-Messmethode bestimmt werden. Die Homogenität des durchschnittlichen Flächenwiderstands in der Substratmitte von $32,8\ \Omega/\square$ bleibt entlang eines $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ Messbereiches nahezu konstant mit Ausnahme der Substratrandbereiche, da hier unvermeidliche Feldverzerrungen aufgrund der Substrathalterung auftreten. Der bei 1301 nm elipsiometrisch bestimmte Brechungsindex des TCO hat einen Wert von $n = 1,83 \pm 0,01$ und eine dabei ermittelte Schichtdicke von $d = (224,93 \pm 0,77)\text{ nm}$. Die untersuchte TCO-Schicht weist eine hohe Absorption bis zu Wellenlängen von ca. 355 nm auf. Wird die Photonenenergie kleiner als die optische Bandlücke, so steigt die Transmission an und bleibt über den gesamten sichtbaren Spektralbereich bis in den nahen NIR-Bereich mit ca. 90% hoch.

Der Brechungsindex des Polymers SU-8 wird nur sehr vage von 1,57 bis 1,7 in der Literatur angegeben. Eine eigens angefertigte Untersuchung mit Hilfe der Messung des BREWSTER-Winkels ergab für das verwendete Glassubstrat CG7059 einen Brechungsindex von $n \approx 1,531$ und für das SU-8 2015 von $n \approx 1,657$ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 632,8\text{ nm}$. Der Vergleich mit den am MPI angefertigten Messungen des spektralen Verlaufs von Brechungsindex und Extinktionskoeffizient bestätigt die angestellten Untersuchungen.

Zum Verständnis der Funktionsweise der a-Si:H pin-Diode im Sperrbetrieb wurde der örtliche Verlauf der elektrischen Feldstärke, der Energiebänder und der Ladungsträgerkonzentrationen diskutiert. Bei moderaten Sperrspannungen blockieren die Raumladungszonen die Injektion von Ladungsträgern in die i-Schicht und saugen die durch Photogeneration entstandenen Ladungsträgerpaare zu den Kontakten hin ab. Aufgrund der örtlichen Raumladungsverteilung kommt es zu Feldüberhöhungen an den pi- und ni-Übergängen, wodurch eine Schwächung des elektrischen Feldes in der Mitte der i-Schicht resultiert. In den analytischen Modellen wird jedoch die Ladung in der i-Schicht vernachlässigt und als ortskonstant angesetzt. Der Bandverlauf der pin-Diode ähnelt dem eines pn-Übergangs bei dem jedoch die Raumladungszone mittels der i-Schichtdicke aufgeweitet wird. Dies gilt ebenso für den Verlauf der Ladungsträgerkonzentrationen wobei jedoch die beleuchtungsabhängige Injektion von Ladungsträgern berücksichtigt werden muss.

Die an den hergestellten Dünnschichtdetektoren vermessenen Dunkel- und Hellstromkennlinien weisen den für a-Si:H pin-Dioden typischen Verlauf auf. Die erreichten Dunkelströme von ca. $1,3 \cdot 10^{-10}\text{ A/cm}^2$ liegen eine Größenordnung über dem von STREET angegebenen Grenzwert des Dunkelstroms von ca. 10^{-11} A/cm^2 . Der Photostrom eines a-Si:H pin-Dünnschichtdetektors ist proportional zur eingestrahltten optischen Leistung und hängt darüber hinaus von diversen Material- und Geometrieparametern ab. Die spektrale Empfindlichkeit einer a-Si:H pin-Diode zeigt eine Begrenzung bei höheren Wellenlängen aufgrund des Bandabstandes ab ca. 800 nm und bei kurzwelligem Licht eine Beschränkung aufgrund der Eindringtiefe.

6 Experimentelle Untersuchungen auf dem ALM

In diesem Kapitel werden die durchgeführten experimentellen Untersuchungen auf dem ALM vorgestellt. Zuerst wird die Funktionsfähigkeit des flüssigen Lichtwellenleiters demonstriert, bevor im Weiteren auf die Detektion in den Mikrokapillaren des ALM mittels der a-Si:H basierten Dünnschichtdetektoren eingegangen wird. Diese sind im Einzelnen die fluoreszente Detektion pH-Wert sensitiver Anthracenderivate sowie die elektrochemilumineszente Detektion von Rutheniumkomplexverbindungen.

6.1 Realisierung des flüssigen Lichtwellenleiters auf dem ALM

Da die Integration von Lichtwellenleitern reproduzierbare und geometrisch stabile Anordnungen auf einem Trägersubstrat voraussetzt, wurde nach technologischen Möglichkeiten unter Berücksichtigung der ALM-Technologieplattform recherchiert. Die Idee, einen flüssigen Lichtwellenleiter auf dem ALM zu integrieren, entstammt einer spontanen Überlegung während des Literaturstudiums über Lichtwellenleiter im Rahmen der Entwurfsphase des in Abschnitt 3.2.3 vorgestellten Layouts. Durch den Einsatz flüssiger Lichtwellenleiter erfolgt deren Integration kostengünstig und effizient, da zusätzliche Prozessschritte entfallen können. Die Herstellung und der Aufbau des flüssigen Lichtwellenleiters werden in Kapitel 3.4 beschrieben. Im Rahmen einer Diplomarbeit [Spi05] konnten die in den folgenden Abschnitten vorgestellten Untersuchungsergebnisse zur Funktionsweise des flüssigen Lichtwellenleiters auf dem ALM gewonnen werden.

Den in dieser Arbeit vorgestellten flüssigen Lichtwellenleitern ist gemein, dass sie das Anregungslicht orthogonal zur Detektionsrichtung an die Mikrokapillare des ALMs mit hoher Intensität führen. Auf diese Weise erreicht man bei dem in Abschnitt 6.1.2.1 vorgeschlagenen Konzept des mikrofluidischen, monolithisch integrierten Fluoreszenzdetektors eine geometrische Trennung der Anregungswellenlänge und unterstützt so das Filter-/Detektorelement.

6.1.1 Inbetriebnahme des flüssigen Lichtwellenleiters

Um Totalreflexion an den Grenzschichten des Lichtwellenleiters zu ermöglichen, muss das lichtführende Medium einen größeren Brechungsindex aufweisen als das ihn umgebende Medium. Unter diesen Voraussetzungen kann das Licht unter flachen Winkeln durch den Lichtwellenleiter geführt werden und bis zur Analysekapillare gelangen. Als flüssiges Medium kam in den Experimenten Methylenjodid (CH_2I_2) zum Einsatz. Es hat einen Brechungsindex im Bereich von $n = 1,76$. Jedoch gilt zu beachten, dass es häufig als starkes Lösungsmittel eingesetzt wird und daher auch das SU-8 angreift. Weiterhin stellt auch die im Vergleich zu den Analysefluiden hohe Viskosität von Methylenjodid mit $\eta = 0,43 \text{ Pa s}$ ein mögliches Hindernis beim Befüllen der Lichtwellenleiterstruktur dar.

Zu Beginn der Inbetriebnahme des flüssigen Lichtwellenleiters stellte sich die Frage nach der Einkopplung einer lichtführenden Glasfaser an den flüssigen Lichtwellenleiter

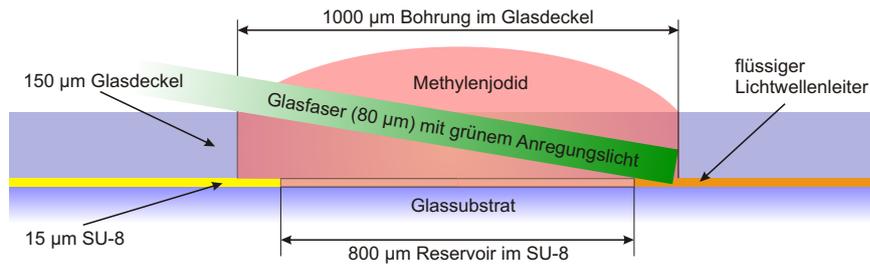


Abb. 6.1: Vertikal maßstabsgetreuer Querschnitt durch eine Reservoiröffnung des ALM mit Glasdeckel sowie einer externen Glasfaser zur Einkopplung der Anregungswellenlänge.

auf dem ALM. Die in vertikaler Richtung maßstabsgetreue Abbildung 6.1 veranschaulicht diesen Sachverhalt. Sie zeigt eine Reservoiröffnung des ALM mit Glasdeckel sowie die externe Glasfaser zur Einkopplung der Anregungswellenlänge. Da die Dicke der SU-8-Schicht in der Regel nur $15 - 25 \mu\text{m}$ beträgt, kann die Glasfaser nicht zwischen Glasdeckel und Substrat passen. Vielmehr ist ein Großteil der Stirnseite der $80 \mu\text{m}$ dicken Glasfaser schräg gegen die Reservoirkante des Glasdeckels gerichtet. Dadurch wird der Hauptanteil des Lichtes von der Glasfaser in den Glasdeckel eingekoppelt und somit an dem flüssigen Lichtwellenleiter vorbei bis zur Kante des Deckglases geleitet.

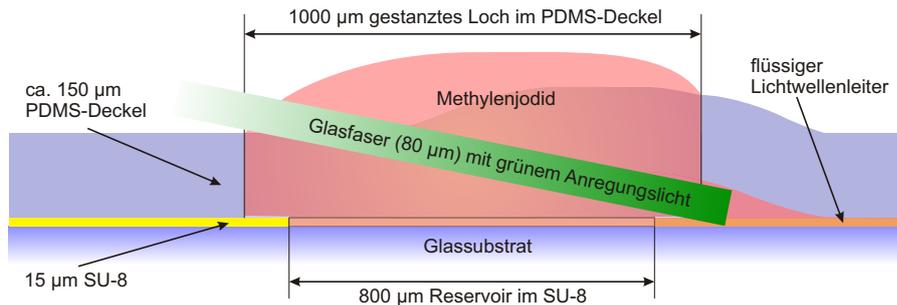


Abb. 6.2: Vertikal maßstabsgetreuer Querschnitt durch eine Reservoiröffnung des ALM mit PDMS-Deckel sowie einer externen Glasfaser zur Einkopplung der Anregungswellenlänge.

Aufgrund experimenteller Erfahrungen aus Untersuchungen der Mikropumpen des ALM [Sch05] konnten anstatt eines Glasdeckels flexible Deckel aus Polydimethylsiloxan (PDMS)¹ eingesetzt werden. Durch Nutzung dieser Erfahrungen konnte der gebondete PDMS-Deckel lokal begrenzt an dem Reservoir angehoben werden, um so die Glasfaser unter den Deckel zu führen. Abbildung 6.2 zeigt die Glasfaser, nachdem sie unter dem PDMS-Deckel platziert wurde. Auch hier wurde der Querschnitt durch die Reservoiröffnung des ALM mit PDMS-Deckel in vertikaler Richtung maßstabsgetreu dargestellt. Die geometrischen Verhältnisse im Bereich der Einkopplung sind zwar in Bezug auf die zu erwartenden Verluste denkbar ungünstig, jedoch kann dieser Umstand durch eine relativ hohe Eingangsleistung des Lasers an der Einkopplung zur Glasfaser kompensiert werden.

¹Bei Silikonen werden die Siliziumatome über Sauerstoffatome verknüpft, wobei die übrigen Valenzen der Siliziumatome von organischen Resten (z. B. Methylgruppen) besetzt werden. An jedes zentrale Siliziumatom können zusätzlich zwei Kohlenstoffatome gebunden sein. Das so entstandene Molekül wird als PDMS bezeichnet.

sirt werden. Gemeinsam mit der Glasfaser ergibt sich so ein sich verjüngender flüssiger Lichtwellenleiter, der bis zur Analysekapillare führt.

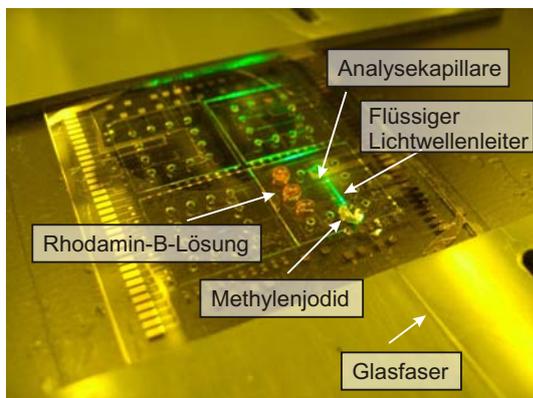


Abb. 6.3: Experimenteller Aufbau zur Demonstration der Funktion des integrierten flüssigen Lichtwellenleiters auf dem ALM.

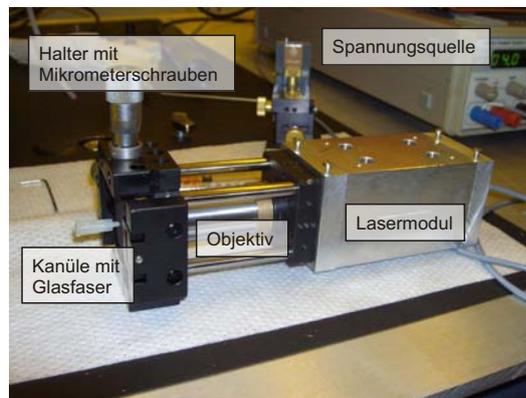


Abb. 6.4: Anordnung zum Einkoppeln eines Laserstrahles in eine Glasfaser bestehend aus Objektiv, Halter und Lasermodul.

Abbildung 6.3 zeigt den experimentellen Aufbau zur Demonstration der Funktion des integrierten flüssigen Lichtwellenleiters auf dem ALM. Wie vorab beschrieben, wurde in diesem Fall ein Glassubstrat mit PDMS-Deckel verwendet. Zur Inbetriebnahme wurde zuerst Methylenjodid mit einer Pipette in das Befüllungsreservoir des flüssigen Lichtwellenleiters gegeben. Die Befüllung der Lichtwellenleiterstruktur nimmt aufgrund der Viskosität des Methylenjodid ca. 30 s in Anspruch. Danach kann der PDMS-Deckel am Reservoir mit Hilfe einer Mikropositioniervorrichtung mit einer Nadel an der Spitze vorsichtig angehoben werden, so dass das ausgangsseitige Ende der Glasfaser darunter geschoben werden kann.

Am eingangsseitigen Ende der Glasfaser wird das grüne Licht eines Halbleiterlasers $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$ in die Glasfaser eingekoppelt. Dazu wird die in Abbildung 6.4 dargestellte Anordnung bestehend aus Objektiv, Halter und Lasermodul verwendet. Der Aluminiumquader rechts beinhaltet das Lasermodul und kühlt dies zugleich. Die am Quader befestigten Montagestangen dienen dazu, den austretenden Strahl entlang der optischen Achse mittels eines Mikroskopobjektivs zu fokussieren. Mit Hilfe einer geeigneten Kanüle kann die Glasfaser dann leicht ohne Beschädigungen in das System eingeführt werden, um dann mittels Mikrometerschrauben in diesem Fokus bewegt werden zu können.

6.1.2 Mikroskopische Beobachtungen an der Analysekapillare

Um zu erwartenden Problemen bei der Befüllung des flüssigen Lichtwellenleiters vorzubeugen wurde eine trapezförmige Mikrokapillarstruktur gewählt. Am eingangsseitigen Ende des flüssigen Lichtwellenleiters beträgt die Breite der Kapillare $300 \mu\text{m}$ und verjüngt sich bis zum ausgangsseitigen Ende auf $80 \mu\text{m}$ bei einer Länge der Struktur von immerhin 6 mm . Abbildung 6.5a zeigt eine colorierte Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahme der SU-8 Struktur des flüssigen Lichtwellenleiters mit schmalen Seitenkanälen, die der Entlüftung der Struktur beim Befüllen dienen. Weiterhin ist am ausgangsseitigen Ende des Lichtwellenleiters, wie in Abbildung 6.5b illustriert, eine in SU-8 strukturierte Zylinderlinse realisiert, um das Licht möglichst in der Analysekapillare zu refokussieren. Aufgrund der beschränkten Auflösung der Belichtungsmasken kommt

in erster Linie die Rauigkeit der Kapillarwände zustande. Dies wird anhand der REM-Aufnahme in Abbildung 6.5c deutlich. Gezeigt ist eine hoch aufgelöste Detailaufnahme der Krümmung an der Zylinderlinse. Hier tritt der zu beobachtende technologische Effekt der Übertragung des Maskenbelichtungsrasters am deutlichsten zu Tage.

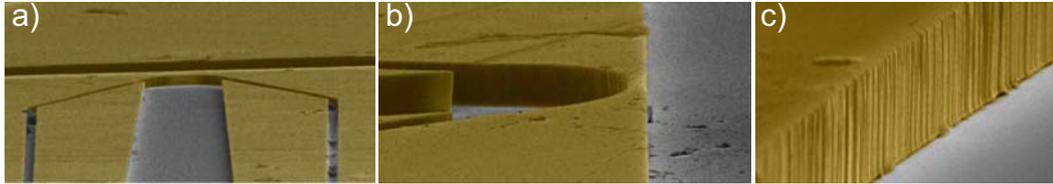


Abb. 6.5: Colorierte REM-Aufnahme der SU-8-Struktur des flüssigen Lichtwellenleiters in den Bildern a) und b), sowie eine höher aufgelöste Detailaufnahme der vertikalen Wandrauigkeit der SU-8-Schicht in Bild c).

Die mikroskopischen Beobachtungen an der Analysekapillare wurden mit Hilfe des Fluoreszenzfarbstoffes Rhodamin-B 610 mit einer Konzentration von $c = 3,86 \cdot 10^{-5} M$ in Ethanol durchgeführt. Dazu zeigt Abbildung 6.6 die Mikrophotographie der Fluoreszenzanregung im Analysekanal ohne Filter zur Unterdrückung der Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$. Es lässt sich beobachten, dass an strukturierten Kapillarwänden aus SU-8 sowohl im Lichtwellenleiter selbst als auch in unmittelbarer Nähe an der Analysekapillare Anregungslicht wegen Streuung aufgrund der Grenzflächenrauigkeit aus- bzw. eintritt. Der größte Teil des Anregungslichtes tritt jedoch wie beabsichtigt durch die im SU-8 strukturierte Zylinderlinse an der Grenze zur Analysekapillare aus und gelangt so in den Kanal, um dort den Farbstoff zum Fluoreszieren anzuregen.

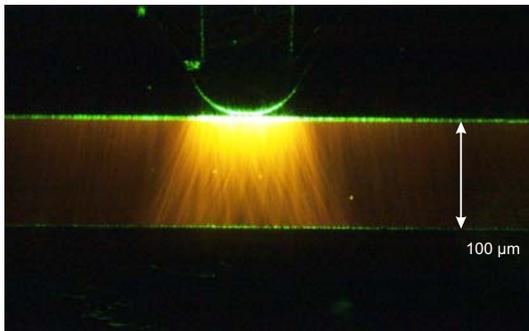


Abb. 6.6: Mikrophotographie der Fluoreszenzanregung von Rhodamin B im Analysekanal ohne Filter zur Unterdrückung der Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$.

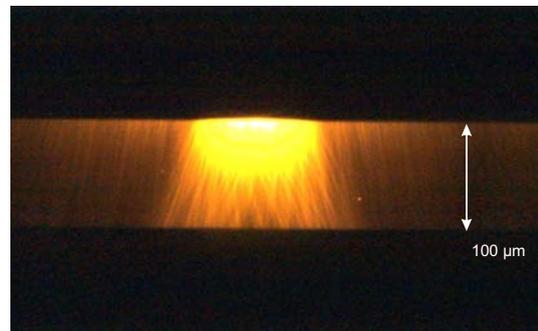


Abb. 6.7: Mikrophotographie der Fluoreszenzanregung von Rhodamin B im Analysekanal mit Filter zur Unterdrückung der Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$.

In Abbildung 6.7 wurde ein Filter im Strahlengang des Mikroskops benutzt, um das gestreute Anregungslicht zu dämpfen. Hierbei wird besonders deutlich, dass die Analysekapillare im nahen Umfeld des flüssigen Lichtwellenleiters vom gestreuten Anregungslicht geringerer Intensität durchflutet wird.

Das Ziel, das Anregungslicht in der Analysekapillare zu refokussieren, konnte mit dieser Anordnung nicht erreicht werden. Dies hat folgende Gründe: Zum einen gelangt das Anregungslicht nicht als paralleles Strahlenbündel zum ausgangseitigen Ende des

flüssigen Lichtwellenleiters und zum anderen werden aus dem aus der Grenzflächenrauigkeit resultierenden Streueffekt noch zusätzliche ungerichtete Lichtanteile erzeugt. Daher vermag es die Zylinderlinse nicht, das unter manigfaltigen Winkeln aus dem flüssigen Lichtwellenleiter austretende Licht auf einen Punkt zu bündeln. Die Grenzflächenrauigkeit kann in erster Näherung in die Größenordnung der Toleranz der Belichtungsmaske geschätzt werden. Die liegt mit 200 nm unterhalb der Wellenlänge des Anregungslichtes, so dass man den Streumechanismus nach [Sch00] in den Übergang von der RAYLEIGH- hin zur RAYLEIGH-GANS-DEBYE-Streuung einordnen kann.

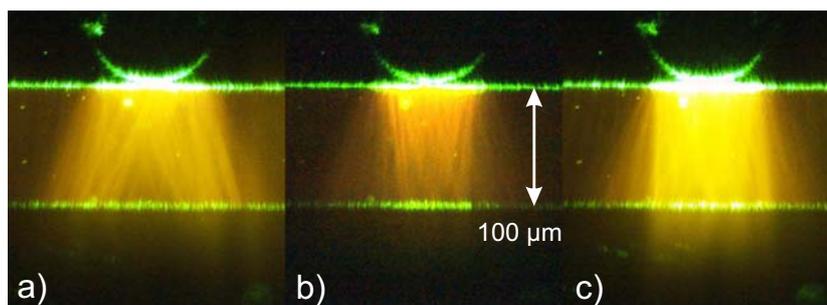


Abb. 6.8: Resultierende Strahlungsprofile in der Analysekapillare durch Variation am eingangseitigen Ende der Glasfaser.

Weiterhin ist es daher auch nicht verwunderlich, dass sich das Strahlungsprofil des aus dem flüssigen Lichtwellenleiter austretenden Lichts variieren lässt, indem am eingangseitigen Ende der Glasfaser die Einkopplungsposition im Fokus des Objektivs mit den Mikrometerschrauben bewegt wird (siehe Abbildung 6.4). Hierzu werden in Abbildung 6.8 drei resultierende Strahlungsprofile in der Analysekapillare gezeigt, die bei den Untersuchungen erzeugt wurden. Abbildung 6.8b vermittelt einen Eindruck wie nach der Zielvorgabe eine optimierte Einkopplung des flüssigen Lichtwellenleitergeometrie aussehen soll. Idealerweise möchte man später den Fokussierungspunkt innerhalb der Analysekapillare mit Hilfe der zylindrischen Linse am Ausgang des Lichtwellenleiters definieren können.

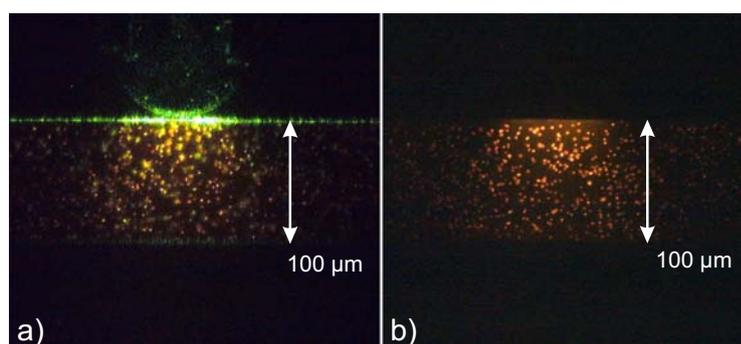


Abb. 6.9: Fluoreszierende Marker im Analysekanal mit a) und b) ohne Filter zur Unterdrückung der Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 532\text{ nm}$.

Fluoreszierende Marker² werden oft in der Diagnostik eingesetzt, um beispielsweise

²FluoSpheres MoBiTec GmbH (carboxylate-modified microspheres, $1,0\text{ }\mu\text{m}$, nilo red, fluorescent 535/575)

Zellen mit besonderen Eigenschaften zu identifizieren. Die Marker eignen sich jedoch auch hervorragend, um die Fließgeschwindigkeit der Flüssigkeiten in den Mikrokapillaren zu bestimmen und können darüber hinaus mit Hilfe des flüssigen Lichtwellenleiters mit fluoreszentschem Anregungslicht beleuchtet werden. Abbildung 6.9 zeigt hierzu Mikrophotographien fluoreszierender Marker im Analysekanal, welche mittels Videoaufnahmen des sich bewegenden Fluids angefertigt wurden. Man erkennt in Abbildung 6.9a sowohl die Streuung des Anregungslichts an der Kapillarkante als auch an den Markern selbst. Die Fluoreszenz der Marker ist hingegen in diesem Bild nicht besonders gut zu erkennen. Setzt man jedoch wieder ein entsprechendes optisches Filter im Strahlengang des Beobachtungsmikroskops ein, so sind die bei 575 nm fluoreszierenden Marker, wie Abbildung 6.9b zeigt, deutlich zu erkennen. Durch das Tiefpassverhalten des optischen Filters wird das kurzwelligere Anregungslicht unterdrückt.

6.1.2.1 Konzept zur laserinduzierten Fluoreszenzanalyse auf dem ALM

Nach der erfolgreichen Demonstration des flüssigen Lichtwellenleiters wurde in Analogie zu makroskopischen Analysesystemen ein Konzept zur laserinduzierten Fluoreszenzanalyse (LIF) auf dem ALM entworfen, welches jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert werden konnte. Der Vorteil des vorgeschlagenen Konzepts liegt in niedrigeren Anschaffungskosten im Vergleich zu makroskopischen Analysesystemen sowie in einer evidenten schnelleren und portablen Anwendungsapplikation, welche für eine spätere Vermarktung wichtig sind.

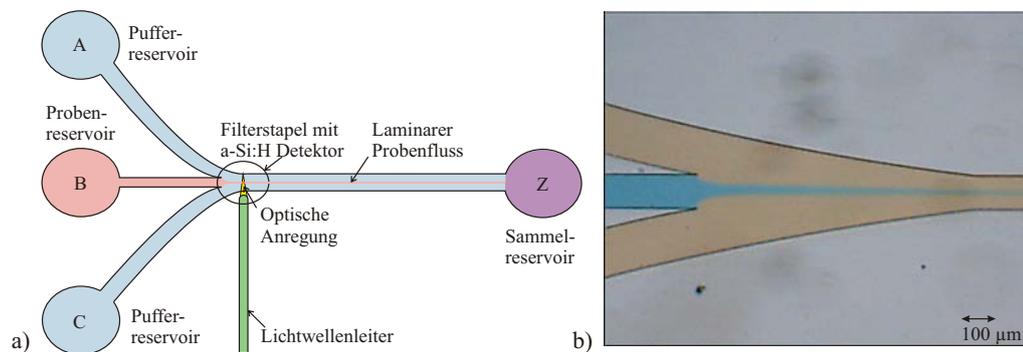


Abb. 6.10: a) Prinzipieller Aufbau der Analysestrecke zur LIF-Detektion mit flüssigem Lichtwellenleiter, Filter und Detektor; b) Mikrophotographie einer laminaren Analytströmung (blau) welche in ihrer Dimension durch die Pufferströmung (rötlich) gezielt beeinflusst werden kann.

Mit der vorgeschlagenen Anordnung aus Abbildung 6.10 kann die Signalerfassung auf Basis der LIF realisiert werden. Hierbei werden chemische Sensormoleküle durch einen integrierten flüssigen Lichtwellenleiter zur Fluoreszenz angeregt. Die Detektion erfolgt durch ein wie in Abschnitt 3.3 vorgestelltes Gesamtsystem aus Filter und a-Si:H basiertem Dünnschichtdetektor. Die Pufferreservoire und das Probenreservoir sind in Abbildung 6.10a über eine gemeinsame Kapillare, z. B. $(100 \times 15)\text{ }\mu\text{m}^2$, mit dem Sammelreservoir verbunden. Entweder hydrodynamisch mittels monolithisch integrierter Mikropumpen oder über extern angelegte elektroosmotische Spannungen U_{AZ}, U_{BZ}, U_{CZ} an den Reservoiren wird ein Fluss erzeugt, der proportional zu den Pumpendrückeren oder den angelegten Spannungen ist. Das Ergebnis ist eine, in Abbildung 6.10b dargestellte,

laminare Strömung des Analyten, welche im Vergleich zum Kapillarquerschnitt erheblich schmaler ist. Mit Hilfe dieser Technik kann das Detektionsvolumen des Analyten variiert werden. Weiterhin kann die vorgeschlagene Anordnung unter Einbeziehung der fluoreszenten Marker als Mikro-Durchflusszytometer genutzt werden, bei dem die Marker quasi geordnet entlang der Kapillarachse geführt und unterhalb des kombinierten Filter/Sensor-Dünnschichtstapels detektiert werden sollen.

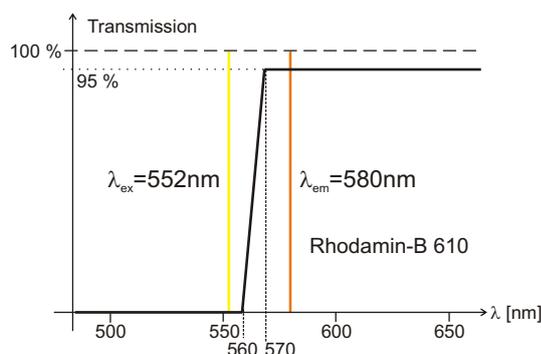


Abb. 6.11: Exemplarische Filtertransmission für Rhodamin-B 610.

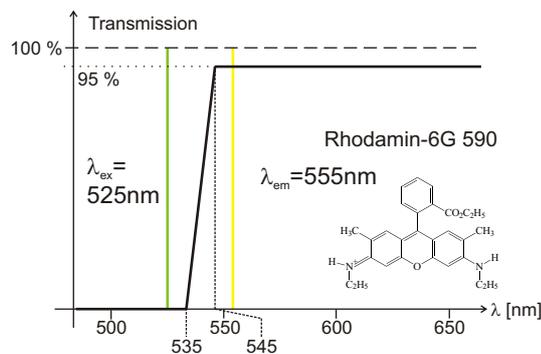


Abb. 6.12: Exemplarische Filtertransmission für Rhodamin-6G 590.

Um die Funktionsfähigkeit des Systems zu testen, werden Filter benötigt, deren Transmission auf die verwendeten chemischen Reagenzien abgestimmt sind. Als Fluoreszenzfarbstoffe sollen Rhodamin-6G 590 und Rhodamin-B 610 verwendet werden. Da die Absorptions- und Emissionsspektren der Farbstoffe abhängig von der verwendeten Lösungssubstanz und Konzentration sind, können an dieser Stelle die benötigten, auf dem Deckglas abzuschneidenden Filter nur exemplarisch spezifiziert werden. In Abbildung 6.11 und 6.12 sind dazu die geforderten Filtertransmissionen mit Angabe der zugehörigen maximalen Anregungs- bzw. Emissionswellenlängen der Farbstoffe dargestellt. Die zu realisierenden Filter sollen darüber hinaus eine Transmission von ca. 95% aufweisen. Die Unterdrückung der Anregungswellenlänge durch den Filter/Detektor-Stapel kann durch die gezielte Beeinflussung der spektralen Empfindlichkeit des Detektors, wie in Kapitel 5.3 beschrieben, unterstützt werden.

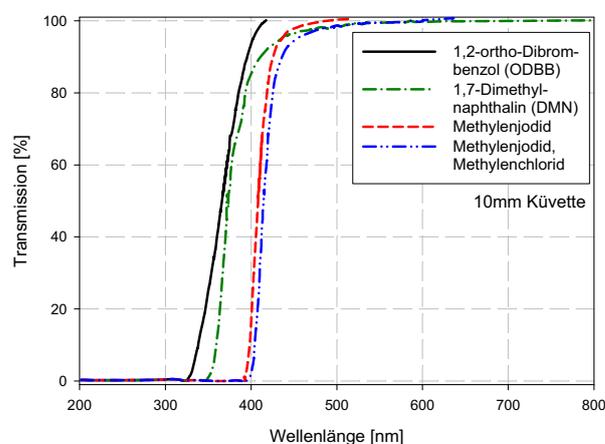


Abb. 6.13: Wellenlängenabhängige Transmissionsdaten geeigneter Substanzen zur flüssigen Lichtwellenleitung.

Für die Anregung z. B. der im folgenden Abschnitt beschriebenen Sensorsubstanz (2,6-Donor-Akzeptor substituierte Anthracenderivate) wird idealerweise eine Laserdiode mit einer Emissionswellenlänge von 380 nm verwendet. Dazu wurde das verwendete Methyljodid als Medium des flüssigen Lichtwellenleiters in einem Spektrometer untersucht. Wie Abbildung 6.13 zeigt, enden jedoch sowohl die Transmission von Methyljodid als auch die der Mischung Methyljodid/Methylenchlorid bereits knapp oberhalb von 400 nm . In Kooperation mit den Kollegen des $C\mu$ wurde daher nach flüssigen Medien für die Lichtwellenleitung unterhalb von 400 nm gesucht. Hierbei zeigte sich, dass **ortho-Dibrombenzol (ODBB)** und **Dimethylnaphthalin (DMN)** geeignete Kandidaten für diese Aufgabe sein können. **ODBB** weist bei 375 nm noch eine Transmission in einer 10 mm Küvette von 65 % auf, was bedeutet, dass eine entsprechend hohe Leistung in den Lichtwellenleiter eingespeist werden muss.

6.2 Fluoreszente Detektion pH -Wert sensitiver Anthracenderivate

Praktische Erfahrungen mit der Detektion von chemischen Fluoreszenzsensoren wurden anhand des Systems der 2,6-Donor-Akzeptor substituierten Anthracenderivate gesammelt [SSW⁺04, SSW⁺05a]. Ziel ist es, den sicheren Nachweis der pH -Wert sensitiven Fluoreszenz mit Hilfe der **a-Si:H** Dünnschichtdetektoren des **ALMs** ohne den Einsatz aufwändiger Filterelemente vornehmen zu können. Die in den folgenden Abschnitten vorgestellten Untersuchungsergebnisse konnten im Rahmen einer Diplomarbeit [Ple04] gewonnen werden.

6.2.1 Mikro-Durchflusszytometerstruktur auf dem ALM

Als Untersuchungsstruktur für die fluoreszente Detektion wurde das im vorhergehenden Abschnitt kurz vorgestellte Mikro-Durchflusszytometer gewählt, da auf diese Weise das Detektionsvolumen noch weiter verringert werden kann.

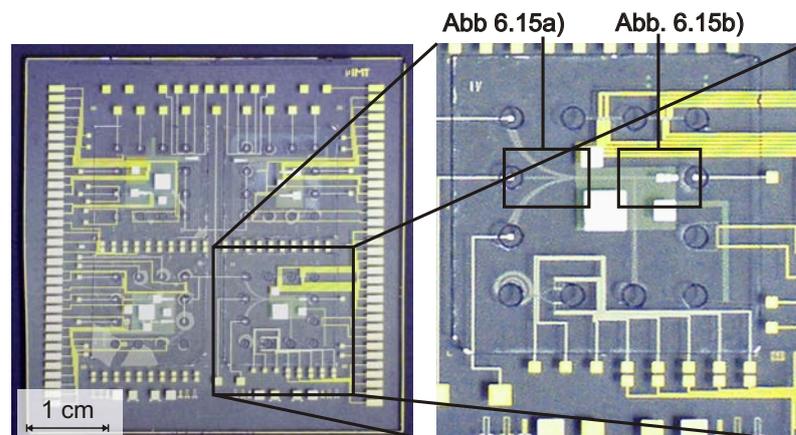


Abb. 6.14: Chippographie eines monolithisch integrierten **ALM** basierend auf einem Glassubstrat mit Detailvergrößerung des Quadranten, der die Mikro-Durchflusszytometerstruktur beherbergt.

Abbildung 6.14 zeigt hierzu die Chipphotographie eines monolithisch integrierten ALM basierend auf einem Glassubstrat mit Detailvergrößerung des Quadranten, der die Zytometerstruktur beherbergt. In den Reservoirbohrungen sind Metallkontakte zur Initiierung elektroosmotischer Flüsse zu erkennen. Darüber hinaus lassen sich auf dem Deckglas sowohl das grünlich erscheinende TCO als Detektor-Frontkontakt als auch der in diesem Fall aus Chrom bestehende Metall-Rückkontakt des aus $a\text{-Si:H}$ bestehenden pin-Dünnschichtstapels identifizieren. Wie in Abbildung 6.14 angedeutet, wurden für eine genauere Betrachtung der Struktur Mikrophotographien angefertigt. Abbildung 6.15a zeigt das Probenreservoir mit Kontaktpad und den Fokussierungsbereich der Struktur. Bei dem Layout des Mikro-Durchflusszytometers wurde kein senkrecht aufeinander treffen der Kanäle gewählt wie es oft bei Zytometerstrukturen zu finden ist. Vielmehr wurden gebogene Kanalstrukturen nach dem Vorbild von HUH *et al.* [HTW⁺02] realisiert, in welchen die Pufferlösung geführt wird, um bei der Versuchsdurchführung der Einfachheit halber mit druckgetriebenen Fluidströmen externer Spritzenpumpen, so wie z. B. in den Abbildungen 6.10b und 6.24 visualisiert, arbeiten zu können.

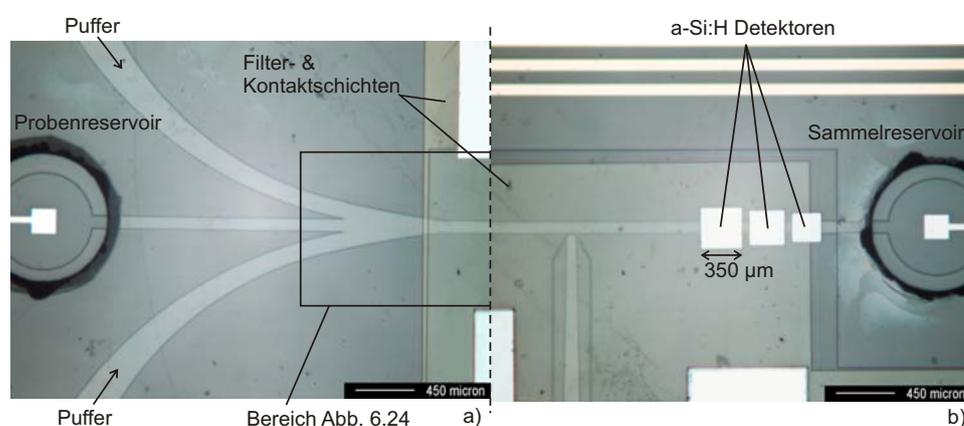


Abb. 6.15: Zweiteilige Mikrophotographie der Durchflusszytometerstruktur auf dem ALM; a) Probenreservoir mit Kontaktpad und Fokussierungsbereich, b) Detektionsbereich mit $a\text{-Si:H}$ Detektoren vor dem Sammelreservoir.

Abbildung 6.15b zeigt den Analysebereich mit $a\text{-Si:H}$ Detektoren vor dem Sammelreservoir, ebenfalls mit Kontaktpad. Die Kantenlänge des für die Messungen genutzten quadratischen Detektors beträgt $350\ \mu\text{m}$. Darüber hinaus ist auf der linken Seite der im Kapitel 6.1 beschriebene flüssige Lichtwellenleiter zu sehen. Unterhalb der Detektoren ist großflächig der aus zwei TCO-Schichten und einer Schicht aus Siliziumnitrid bestehende Frontkontakt des Detektors angeordnet.

6.2.2 Chemische Eigenschaften von Anthracenderivaten

In einer Teildisziplin beschäftigt sich die Organische Photochemie mit der Entwicklung neuartiger Fluoreszenzsonden [Val01, dGG⁺97] als eine hervorragende Methode zur Detektion von Analyten, die bei geeigneten Fluorophoren mit hoher Sensitivität und oft hohen Selektivitäten durchgeführt werden kann. Eines der Grundprinzipien der Fluoreszenzanalytik beruht auf Fluorophoren, die direkt mit einer Funktionalität oder einem Rezeptor verknüpft sind und darüber hinaus einen direkten Einfluss auf die Emissionseigenschaften des Sensormoleküls haben. Physikalisch bedeutet dies, dass wenn der zu

bestimmende Analyt den Substituenten³ chemisch verändert oder gar eine Wirt-Gast-Wechselwirkung mit dem Rezeptor eingeht, so hat das in der Regel eine Änderung der Fluoreszenzeigenschaften zur Folge. Wenn diese Wechselwirkungen hinreichend selektiv sind, kann die Veränderung der Fluoreszenz als Nachweis für den Analyten genutzt werden.

Bei den vorgestellten Messungen wurden 2,6-Disubstituierte Anthracenderivate⁴ verwendet [IMM00, Wai05], welche in Kooperation mit den Kollegen des C μ für eine Anwendung auf dem ALM modifiziert wurden. In Abbildung 6.16 ist das verwendete Anthracenderivat abgebildet und wird im Folgenden kurz vorgestellt.

Anthracenderivate eignen sich zum Einsatz auf einem ALM, bei dem sehr kleine Mengen nachgewiesen werden sollen, in erster Linie aus zwei Gründen. Zum einen haben Chromophore charakteristische Absorptions- und Emissionseigenschaften und zum anderen weisen sie eine hohe Quantenausbeute auf. Das Anthracenderivat Ox, die genaue Bezeichnung lautet 2-[2'-(6'-Methoxyanthracenyl)]-4,4-Dimethyl-2-Oxazolin, hat die gewünschte Eigenschaft einer Farbverschiebung bei Protonierung (H^+) z. B. durch Zugabe von Säure. Die Substituenten in der 2- und 6-Position des Anthracens sind über ein aromatisches π -System⁵ linear konjugiert. Diese Eigenschaft ermöglicht die Synthese von Elektronendonator/-akzeptor-Systemen, d. h. im angeregten Zustand findet ein intramolekularer Ladungstransfer aufgrund konjugativer und kooperativer Einflüsse der Substituenten statt. Dadurch wird das Dipolmoment im angeregten Zustand signifikant zum Grundzustand verändert, woraus eine Farbverschiebung im Fluoreszenzspektrum resultiert.

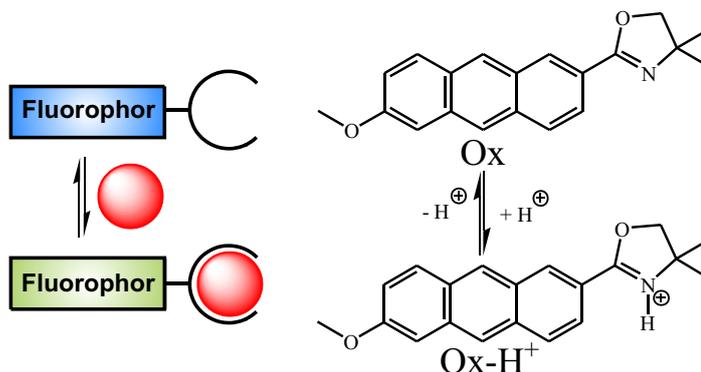


Abb. 6.16: Strukturformeln des unprotonierten Ox und des protonierten Ox – H^+ Anthracenderivates nach [IMM00, Wai05].

In Abbildung 6.17 ist die UV-Titration⁶ des Anthracenderivates Ox bei verschiedenen pH -Werten zu sehen. Die Konzentration des Anthracenderivates Ox betrug $10^{-4} M$. Bei $380 nm$ tritt ein so genannter isobestischer Punkt auf, d. h. an diesem Punkt ist die Absorption unabhängig von dem pH -Wert der Lösung. Die sich dadurch ergebenden gleichen Anregungsbedingungen sowohl des unprotonierten als auch des protonierten Anthracenderivates eignen sich besonders im Hinblick auf die notwendige Kalibrierung eines zu entwickelnden Messsystems. In Abbildung 6.16 sind das unprotonierte (Ox) und

³ Molekülfragment, welches an der Stammverbindung chemisch gebunden ist.

⁴ Anthracen ist eine aromatische Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindung. Derivate sind von der Stammverbindung abgeleitete Moleküle.

⁵ System aus konjugierten Doppelbindungen.

⁶ Zugabe eines Analyten zu einer Lösung bestimmter Konzentration und anschließender Messung der Absorption.

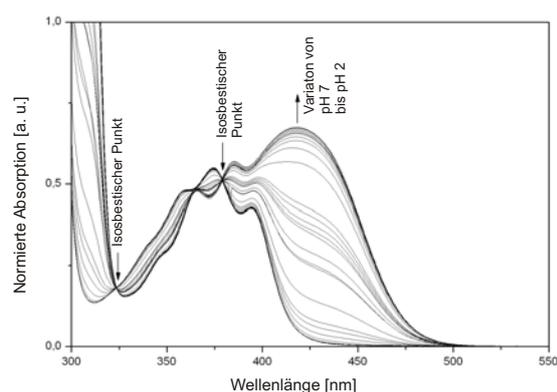


Abb. 6.17: UV-Titration des Anthracenderivates Ox mit Salzsäure HCl in Methanol CH_4O ($c = 10^{-4} \text{ M}$).

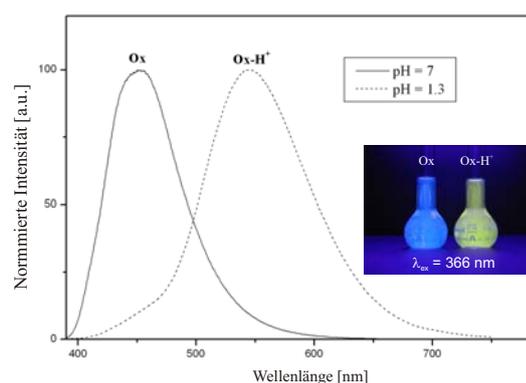


Abb. 6.18: Normalisierte Fluoreszenzspektren der Anthracenderivate Ox und $\text{Ox} - \text{H}^+$ in Methanol bei $\lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$ und $c = 10^{-4} \text{ M}$.

das protonierte ($\text{Ox} - \text{H}^+$) Fluorophor als Strukturformeln und in farblichen Schemata dargestellt. Diese korrespondieren mit den in Abbildung 6.18 gemessenen spektral verschobenen Fluoreszenzspektren bei unterschiedlichen pH -Werten mit der Anregungswellenlänge $\lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$ und einer Konzentration von 10^{-5} M . Diese Farbverschiebung kann auch visuell wahrgenommen werden, wie Abbildung 6.18 zeigt. Der verhältnismäßig große STOKES-Shift von beinahe 100 nm Wellenlänge ermöglicht es, von der Differenz der spektralen Empfindlichkeit des $\alpha\text{-Si:H}$ pin-Detektors in diesem Wellenlängenbereich Gebrauch zu machen. Tabelle 6.1 zeigt die wellenlängenabhängigen Werte zu Lebensdauer, Extinktion und Quanteneffizienz für das verwendete Anthracenderivat.

Wellenlänge $\lambda[\text{nm}]$	Lebensdauer		Extinktion $\lg \epsilon$	Quanteneffizienz $\text{QE}_F[\%]$
	$\tau_1[\text{ns}]$	$\tau_2[\text{ns}]$		
280	14,3	3,8	-	-
380	14,4	3,7	-	-
444	11,7	3,2	3,61	48

Tabelle 6.1: Wellenlängenabhängige Werte zu Lebensdauer, Extinktion und Quanteneffizienz für das verwendete Anthracenderivat.

6.2.3 Messaufbau zur fluoreszenten Detektion

Der Messaufbau zur fluoreszenten Detektion konnte durch Erweiterung und Umbau eines vorhandenen optischen Messplatzes für die spektrale Empfindlichkeit von Dünnschichtdetektoren realisiert werden. Als Grundvoraussetzung für die Messungen an Fluidikchips muss gewährleistet werden, dass der ALM waagrecht montiert werden kann.

In Abbildung 6.19 ist hierzu der veränderte Aufbau zur fluoreszenten Detektion in der Messbox dargestellt. Neben den bestehenden optischen Komponenten wie Blende, Linse, Strahlteiler und Referenzdiode sowie der Vorverstärker mitsamt Ansteuerung wurden dem Messplatz noch ein neuartiger Probenhalter und eine programmierbare Spritzenpumpe hinzugefügt. Die eigenkonstruierte Pumpe - bestehend aus einer Steuerelektronik, einem Schrittmotor, einem Getriebe, einer Welle, einem Schlitten und einer Mikroliterspritze - ist in der Lage, Flüssigkeiten von $31,2 \text{ nl/min}$ bis $4 \mu\text{l/min}$ zu pumpen. Die

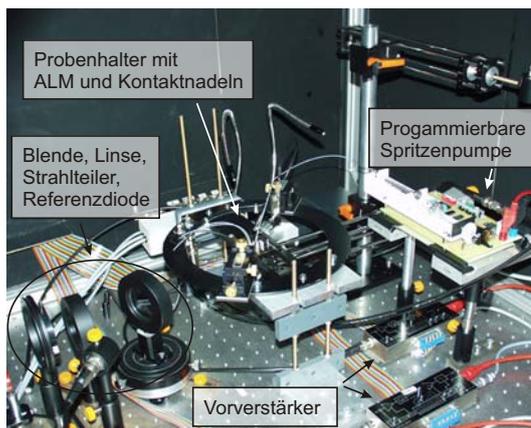


Abb. 6.19: Aufbau zur fluoreszenten Detektion in der Messbox.

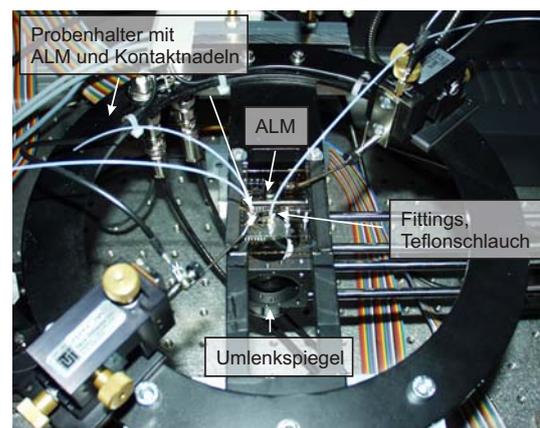


Abb. 6.20: Probenhalter mit ALM und Kontaktnadeln.

Funktion des Messplatzes, nämlich die Messung der spektralen Empfindlichkeit, wurde nicht verändert, was mit der Vermessung einer bekannten Referenzprobe belegt werden konnte.

Weiter erforderte der Umbau auch eine Anpassung des Strahlengangs, welche mit Hilfe eines Umlenkspiegels zwischen dem Strahlteiler und dem Probenhalter erfolgt ist. Abbildung 6.20 zeigt hierzu den Probenhalter mit einer kontaktierten ALM-Probe sowie den fluidischen Schnittstellen mit den Teflonschläuchen. Die *Fittings*⁷ werden zum einen benötigt, um das Volumen der Reservoirs zu vergrößern und zum anderen übernehmen sie die Funktion eines Stutzens, der für das Anbringen des Teflonschlauches notwendig ist. Diese *Fittings* selbst bestehen aus geformten Aderendhülsen. Gewünscht ist ein im Vergleich zu herkömmlichen Aderendhülsen ebener Fuß, welcher in einer Pressvorrichtung erzeugt wird, um das *Fitting* mit einem Zweikomponentenkleber direkt auf das Reservoir kleben zu können.

6.2.4 Versuchsdurchführung zur fluoreszenten Detektion

Im Rahmen der Versuchsdurchführung wurden zunächst die Messung der spektralen Empfindlichkeit sowie die Aufzeichnung der Strom-Spannungs-Kennlinie an dem gefertigten ALM bei leerer Analysekapillare vorgenommen, um Referenzdaten zu erhalten. Das Substrat und insbesondere die pin-Dioden auf den Deckgläsern (3-Masken-Prozess) des ALM wurden nach den Tabellen im Anhang E.1 und E.3 gefertigt.

Es hat sich bei den Referenzmessungen gezeigt, dass die erreichbare Dunkelstromdichte aufgrund der nicht isolierten und damit ungeschützten Detektorflanken besonders während der Experimentalphase Schwankungen unterzogen war, die nur durch eine zügige Durchführung des Experiments und nachträgliche Kontrolle zu minimieren waren. Der maximale Quantenwirkungsgrad der für diesen Versuch genutzten a-Si:H basierten pin-Diode lag bei ca. 32%, konnte jedoch im Laufe des Projekts bei neueren Proben bis auf ca. 70% gesteigert werden. Abbildung 6.21 zeigt die vor der Versuchsdurchführung ermittelte Stromdichte als Funktion der Spannung für die eingesetzte a-Si:H basierte pin-Diode auf dem ALM einmal ohne Beleuchtung und mit einer relativ schwachen Beleuchtungsstärke von 180 lx. Ein Diagramm der spektralen Empfindlichkeit der a-Si:H

⁷engl. Fitting: übersetzt „Anschlussstück“

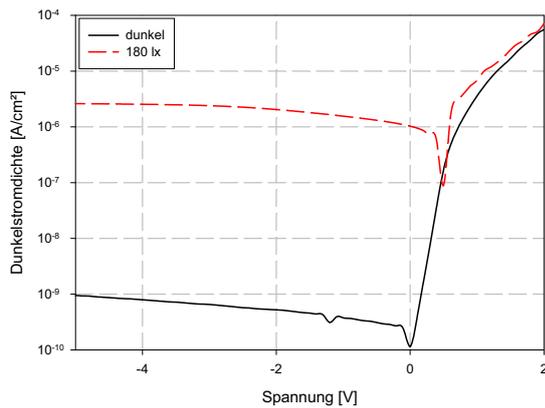


Abb. 6.21: Stromdichte als Funktion der Spannung für die eingesetzte *a-Si:H* basierte *pin*-Diode auf dem ALM mit der Beleuchtungsstärke als Parameter.

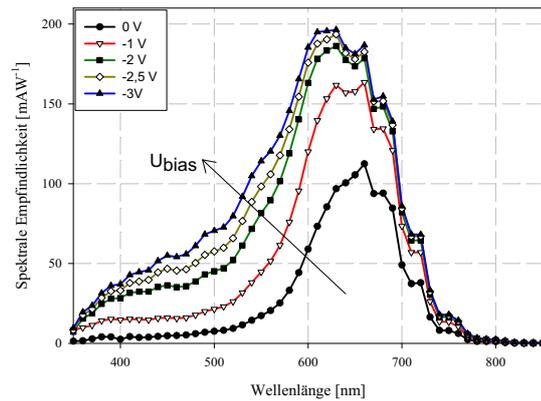


Abb. 6.22: Spektrale Empfindlichkeit der *a-Si:H* basierten *pin*-Diode auf dem ALM mit der Diodensperrenschnung als Parameter.

basierten *pin*-Diode auf dem ALM mit der Diodensperrenschnung im Bereich von 0 bis 3 V als Parameter ist in Abbildung 6.22 dargestellt.

Das Mehrschichtsystem aus TCO, Siliziumnitrid und einer zweiten TCO-Schicht als Detektor-Frontkontakt transmittiert oberhalb einer Wellenlänge von 500 nm nur ca. 80 % der auf den Detektor treffenden Photonen. Dieser Zusammenhang lässt sich aus dem in Abbildung 6.23 dargestellten Diagramm abschätzen, welches die Transmission, Reflexion und Absorption als Funktion der Wellenlänge des Schichtsystems unterhalb der *pin*-Diode zeigt. Hierbei können die Schichtdicken und Brechungsindizes für die zwei TCO-Schichten mit $d \approx 200 \text{ nm}$ und $n \approx 1,91$ und für die Siliziumnitridschicht mit $d \approx 600 \text{ nm}$ und $n \approx 1,72$ angegeben werden. Die zusätzlichen Modulationen im Vergleich zu Abbildung 5.4 in Abschnitt 5.1.3 sind auf FABRY-PEROT Interferenzen an den Schichten des Filters zurückzuführen.

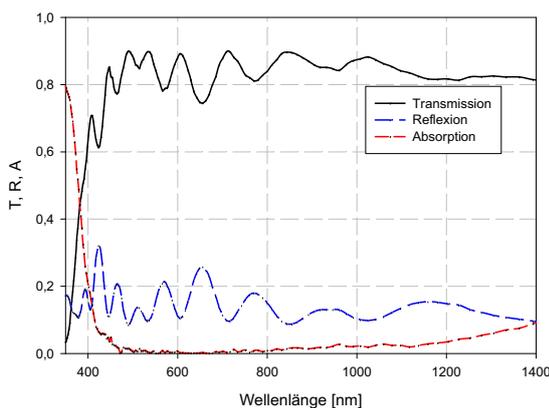


Abb. 6.23: Transmission, Reflexion und Absorption als Funktion der Wellenlänge des Schichtsystems unterhalb der *pin*-Diode.

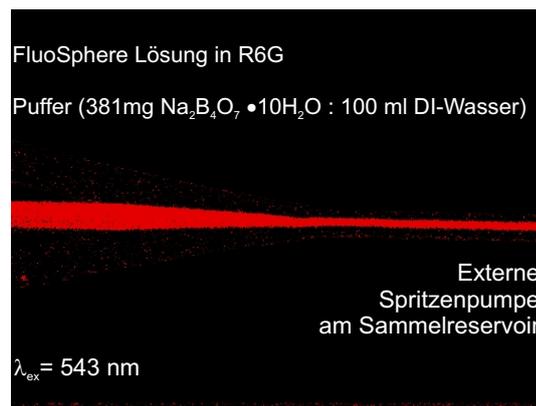


Abb. 6.24: Visualisierte hydrodynamische Fokussierung in der Mikro-Durchflusszytometerstruktur.

Um die Funktionsweise der Mikro-Durchflusszytometerstruktur zu demonstrieren, wurde mit Hilfe einer hoch konzentrierten Lösung der fluoreszierenden Marker im Farb-

stoff Rhodamin-6G 590 (4 mg:10 ml) und einer Pufferlösung (381 mg $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$: 100 ml DI-Wasser) der Fokussierungsbereich bei Anschluss einer externen Spritzenpumpe am Sammelreservoir mikroskopiert. Das Ergebnis, die visualisierte hydrodynamische Fokussierung in der Mikro-Durchflussszytometerstruktur, ist in Abbildung 6.24 präsentiert. Die Flussrate der fluoreszierenden Marker konnte durch die Aufnahme des Vorgangs mit einer Kamera und anschließender Auswertung der Bilder zu ca. $8 \mu\text{l}/\text{min}$ bestimmt werden.

Aufgrund des Kapillarquerschnitts von $(15 \times 100) \mu\text{m}^2$ und der Kantenlänge des Detektors von $350 \mu\text{m}$ kann ein gesamtes Detektionsvolumen von $0,525 \text{nl}$ unterhalb der Diode errechnet werden. Zu Beginn des Tests wurden die Analyten, zuerst deprotoniertes Ox und dann protoniertes Ox – H^+ Anthracenderivat in einem laminaren Fluss zweidimensional zwischen Ethanol hydrodynamisch fokussiert. Die Anfangskonzentration des Anthracenderivats betrug 10^{-5}M in Methanol und die Pumprate am ausgangsseitigen Ende der Mikro-Durchflussszytometerstruktur $1 \mu\text{l}/\text{min}$. Mit Hilfe des am Messplatz installierten Monochromators wurde eine Beleuchtungsstärke von $(3 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \leq E_{\text{opt}} \leq 30 \mu\text{W}/\text{cm}^2)$ aus Wellenlängen im Bereich von 350 bis 650nm erzeugt um das Anthracenderivat optisch zum Fluoreszieren anzuregen. Das Ethanol selbst diente hauptsächlich zum Spülen der Kapillare zwischen den Messungen, wurde aber zum Vergleich eventuell zurückbleibender Analysereste in der Kapillare ebenfalls vermessen. Die Messungen wurden bei einer Diodensperrespannung von $2,5 \text{V}$ durchgeführt.

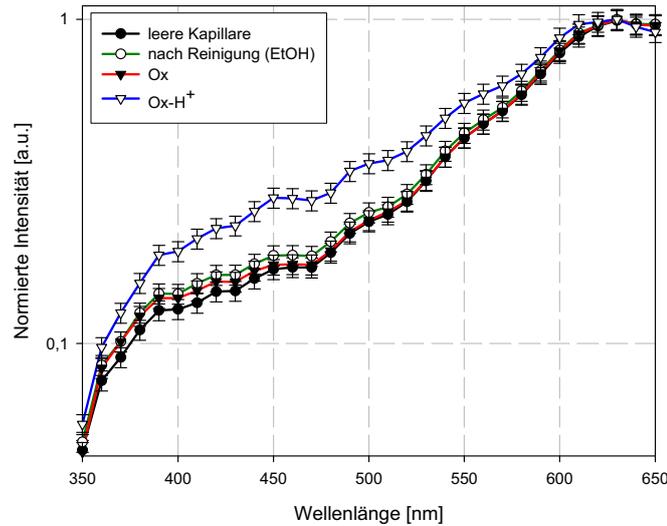


Abb. 6.25: Auf den Maximalwert normalisierte logarithmische Darstellung der Detektorintensität bei Zugabe der zwei Analyten mit einer Anfangskonzentration von 10^{-5}M .

Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 6.25 in einer auf den Maximalwert der Intensität normalisierten logarithmischen Darstellung aufgetragen. Dabei wurde der für die Analyten und für das eingesetzte Schichtsystem unterhalb der pin-Diode relevante Spektralbereich von 350 bis 650nm berücksichtigt. Das Diagramm zeigt die Kurvenverläufe der spektralen Detektorintensität bei leerer Kapillare, nach der Reinigung bei gefüllter Kapillare mit Ethanol, die Detektorintensität bei einer Anfangskonzentration von 10^{-5}M des unprotonierten Anthracenderivats Ox und die des protonierten Anthracenderivats Ox – H^+ .

Wie erwartet werden kann, liegen die Messungen bei leerem Kanal, Ethanol und dem

unprotonierten Anthracenderivat Ox im Bereich der maximalen Messungenauigkeit von ca. $\pm 3\%$ nah beieinander. Dies ist sowohl für den leeren Kanal als auch für den vermessenen Spülschritt mit Ethanol genau so zu erwarten. Da das in Abbildung 6.18 vorgestellte Fluoreszenzspektrum der Analyten, so wie in der Chemie üblich, nur als normiertes, bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 380\text{ nm}$ vermessenes Fluoreszenzspektrum vorliegt, muss berücksichtigt werden, dass die absolute Fluoreszenzintensität des unprotonierten Anthracenderivats Ox tatsächlich um etwas mehr als eine Größenordnung geringer ist als die des protonierten Anthracenderivats Ox – H⁺. Darüber hinaus fällt das Intensitätsspektrum des unprotonierten Anthracenderivats Ox bereits ab einer Wellenlänge von 450 nm rasch ab, wohingegen die Empfindlichkeit der Detektordiode erst ab 520 nm signifikant ansteigt. Somit liegt auch die Messung des unprotonierten Anthracenderivats Ox sozusagen auf einer dynamischen Basisreferenzlinie im Rahmen der Messabweichungen. Mithin auch aus diesem Grund wurde das chemische System der Anthracenderivate für eine fluoreszente Testmessung gewählt.

Im Gegensatz zum unprotonierten Anthracenderivat Ox zeigt die protonierte Spezies bei gleicher Konzentration eine signifikante Steigerung der Detektorintensität über den relevanten Wellenlängenbereich. Von Beginn der Transmission des Schichtsystems unterhalb der pin-Diode an, bei etwa 370 nm, ist die gegenüber der unprotonierten Spezies gesteigerte Fluoreszenz des Ox – H⁺ messbar. Als signifikant kann die Messung im isosbestischen Punkt bei 380 nm wegen der gleichen Absorptionseigenschaft der Spezies betrachtet werden. Da sowohl die Fluoreszenzintensität der protonierten Spezies als auch die Empfindlichkeit der Detektordiode über der Wellenlänge ansteigen, bleibt der messbare Signalabstand im weiteren Verlauf nahezu konstant. Aufgrund der Normierung der Messsignale streben die Kurven im Diagramm aus Abbildung 6.25 bis hin zum erreichten Maximalwert wieder zusammen. Da beide Spezies lediglich am isosbestischen Punkt über gleiche Absorptionseigenschaften verfügen, kann festgestellt werden, dass das System die Fähigkeit zur Fluoreszenzmessung besitzt.

Zur Verdeutlichung des Potentials, welches zur Optimierung des Systems noch genutzt werden kann, sei angemerkt, dass der eingesetzte Detektor einen Quantenwirkungsgrad von maximal 32 % bei 2,5 V Sperrspannung aufwies. Im Rahmen der Weiterentwicklung der verwendeten Detektoren konnten im Laufe der Dissertation Wirkungsgrade von 60 bis 70 % erreicht werden. Aufgrund des gesamten Detektionsvolumens von 0,525 nl unterhalb der Diode kann die Grenze der detektierten Stoffmenge zu minimal $\sim 5,25\text{ fmol}$ angegeben werden. Eine vergleichbare Untersuchungstechnik wurde von FIXE *et al.* [FCPC04] in einem zweidimensionalen Aufbau, mit einem aus 15 Schichten bestehenden Interferenzfilter und einem a-Si:H basierten Photowiderstand, angewendet. Die von FIXE erreichte Detektionsgrenze wurde mit $\sim 2,5\text{ pmolDNA/cm}^2$ spezifiziert. Bezogen auf die verwendete Detektionsflächen von $600\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ bzw. $30\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ bei FIXE kann die detektierte Stoffmenge hier in einem Bereich von 7,5 bis 150 fmol, im Vergleich zu den im Rahmen dieser Arbeit erzielten fluoreszenten Detektionsgrenze, angegeben werden.

6.3 ECL-Detektion von Rutheniumkomplexverbindungen

Das Auftreten einer gut sichtbaren Chemilumineszenz bei der Ein-Elektronen-Oxidation organischer Ruthenium(II)- zu Ruthenium(III)-Verbindungen wurde erstmals von HERCULES und LYTTLE 1966 beschrieben [WT88]. Während Lumineszenz- und Absorptionmessungen eine auf dem ALM integrierte Strahlungsquelle voraussetzen, kommen Chemilumineszenzverfahren ohne diese Einschränkung aus. Eine Variante der Chemilu-

mineszenz, die **Elektrochemilumineszenz (ECL)** [Bar04, KG94] hat aufgrund der einfachen Anwendungsprinzipien, ihres hohen Dynamikbereichs (6 Größenordnungen) und der hohen Empfindlichkeit (200 *fM*) bereits Eingang in die klinische [Bar04], medizinische [RN02] und biologische [HVH⁺02] Diagnostik gefunden.

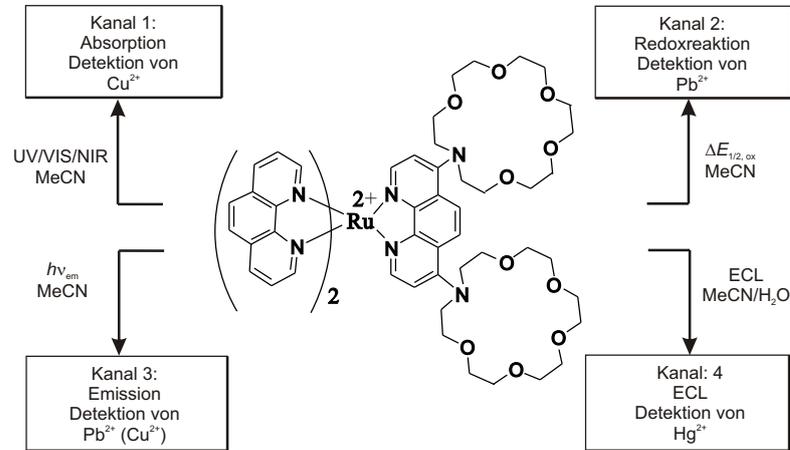


Abb. 6.26: Konzept und Strukturformel des verwendeten chemischen Sensormoleküls basierend auf einer Rutheniumkomplexverbindung zur parallelen Detektion von Metallionen nach [SL07].

Als chemische Grundlage für die Detektion auf dem ALM dienen das in Abbildung 6.26 dargestellte Konzept und die Strukturformel des verwendeten Sensormoleküls basierend auf einer Rutheniumkomplexverbindung zur parallelen Detektion von Metallionen nach [SL07]. Hierin können Metallionen wie Blei (Pb^{2+}), Quecksilber (Hg^{2+}) und Kupfer (Cu^{2+}) durch eine Redoxreaktion oder aber auf optischem Wege durch Absorption, Anregungslumineszenz allgemein und durch ECL nachgewiesen werden. Basis hierfür ist der in Abbildung 6.26 gezeigte Phenanthrolin-Ruthenium-Komplex mit zwei kovalent gebundenen Kronenether-Untereinheiten. Sowohl die besondere Verbindung als auch deren gezieltes Design für den Einsatz in einem μTAS , wie z. B. dem ALM, fanden im chemischen Wissenschaftsbereich besondere Beachtung [de 07]. Die in den folgenden Abschnitten vorgestellten Ergebnisse beruhen daher zum großen Teil auf der interdisziplinären Kooperation mit Dr. Hengwei Lin, dessen Dissertation [Lin07] die Synthese der speziellen Rutheniumkomplexverbindungen beinhaltet.

6.3.1 ECL-Untersuchungsstruktur auf dem ALM

Für die ECL-Untersuchungsstruktur auf dem ALM wurde eine Mikrokapillare mit einer kleinen Reaktionskammer gewählt. Abbildung 6.27 zeigt hierzu die Photographie und Detailvergrößerung des für die Experimente gefertigten ALM, basierend auf einem Glassubstrat. Die Detailvergrößerung zeigt in einem Quadranten den ECL-Testbereich. Entlang der nur schwach erkennbaren rechtwinklig angeordneten Mikrokapillare sind darüber liegend die a-Si:H pin-Dioden mitsamt Leiterbahnen auf dem Deckglas zu erkennen. Darüber hinaus befindet sich am Boden der Kapillare jeweils unterhalb des Detektors ein Triplet aus metallischen Kontakten zur Initiierung der ECL-Reaktion. Die Leiterbahnen sowie die Kontakte bestehen hierbei aus Chrom/Gold- und Platin- oder Silberschichten.

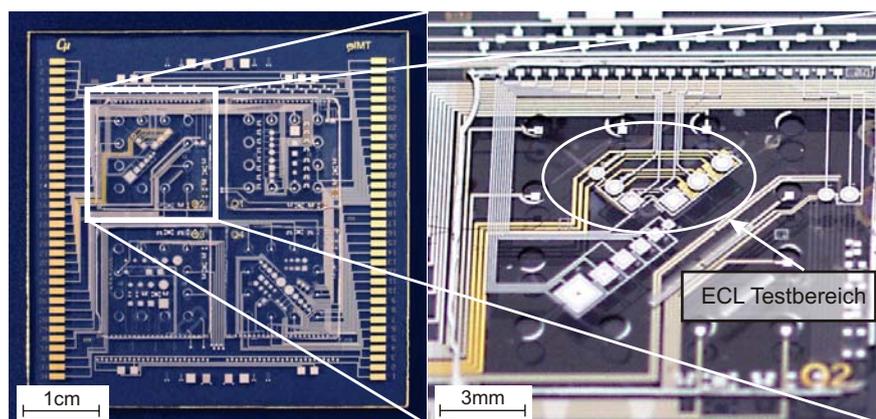


Abb. 6.27: Photographie und Detailvergrößerung eines *ALM* basierend auf einem Glassubstrat. Die Detailvergrößerung zeigt den *ECL*-Testbereich mit den aus Gold bzw. Silber gefertigten Metallleiterbahnen am Boden der Mikrokapillaren sowie den darüber angeordneten *a-Si:H* pin-Dioden auf dem Deckglas.

In Abbildung 6.28 wird der Aufbau einer *ECL*-Messzelle eingehender betrachtet. Die Mikrophotographie zeigt in 6.28a die auf einem Glassubstrat aufgebrachtten *ECL*-Elektroden aus Chrom/Goldschichten mit einer Fläche von $0,09 \text{ mm}^2$. Die Elektroden werden für die *ECL*-Reaktion in Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode unterteilt. Abbildung 6.28b zeigt die resultierende *ECL*-Teststruktur mit einem $200 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ kapillaren Detektionsbereich bei einer Höhe von $20 \mu\text{m}$ und darüber angeordneten *a-Si:H* pin-Dioden mit einer photosensitiven Fläche von $500 \mu\text{m}$ im Durchmesser. Ausgehend von der Geometrie kann das Volumen innerhalb der Messzelle mit $1,2 \text{ nl}$ angegeben werden. Es muss jedoch beachtet werden, dass nur in unmittelbarer Nähe der Arbeitselektrode die lumineszente Reaktion abläuft, d. h. also in dem Bereich, in dem von der Arbeitselektrode noch ein Ladungstransfer zu dem in Lösung befindlichen Rutheniumkomplex stattfinden kann.

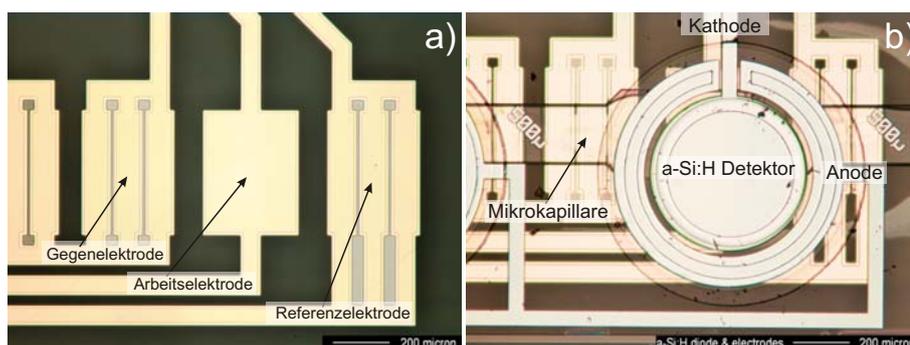


Abb. 6.28: Mikrophotographien der hergestellten *ECL*-Teststruktur. a) Glassubstrat mit *ECL*-Elektroden aus Chrom/Goldschichten mit einer Fläche von $0,09 \text{ mm}^2$. b) Resultierende *ECL*-Teststruktur mit einem $200 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ kapillaren Detektionsbereich bei einer Höhe von $20 \mu\text{m}$ und darüber angeordneten *a-Si:H* pin-Dioden mit einer photosensitiven Fläche von $500 \mu\text{m}$ im Durchmesser.

Um ein elektrisches Potenzial an einer Elektrode, die sich in einem Elektrolyten befindet, zu kontrollieren, wird in der Elektrochemie ein Potentiostat verwendet. Dieser

ist notwendig, da sich aufgrund oberflächennaher Prozesse an der Elektrode beim Eintauchen in einen Elektrolyten die elektrochemischen Potenziale ändern, sofern man eine Anordnung mit zwei Elektroden nutzt und nur das elektrische Potenzial zwischen diesen beobachtet. Weiterhin sei an dieser Stelle bemerkt, dass eine Elektrode in der Elektrochemie die Metallelektrode selbst mit dem Elektrolyten in ihrer Umgebung und den Ionen darin bezeichnet. Das Problem kann durch den Einsatz einer Anordnung aus drei Elektroden, welche über einen Regelkreis gesteuert sind, gelöst werden.

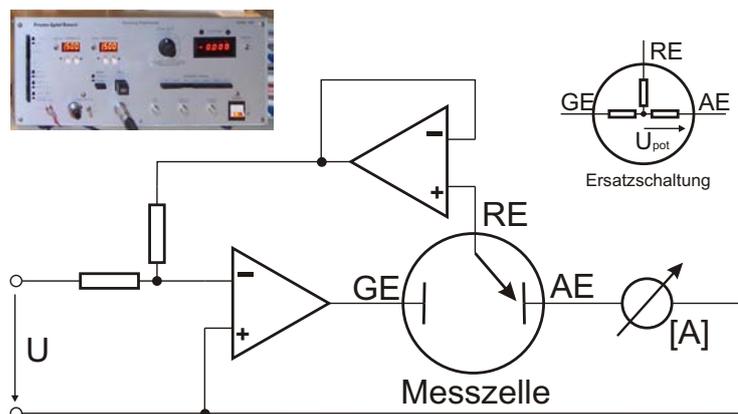


Abb. 6.29: Photographie des Potentiostaten und schematisches Ersatzschaltbild der Messzelle bestehend aus drei Elektroden sowie der Regelschaltung aus einem stromgesteuerten invertierenden Verstärker und einem Spannungsfolger.

Abbildung 6.29 zeigt das Ersatzschaltbild der Messzelle, bestehend aus den drei Elektroden, die jeweils mit einem spezifischen Widerstand in der Mitte geschaltet sind. An den Elektrodenoberflächen bilden sich, abhängig vom Material und dem Elektrolyten, unbekannte Widerstände aus, an denen bei Stromfluss Spannungen abfallen, die das Potenzial an der Arbeitselektrode AE absenken. Daher muss, um das Potenzial U_{pot} an der Arbeitselektrode konstant zu halten, eine Regelschaltung eingesetzt werden. Die aus [Dun88] stammende Schaltung in Abbildung 6.29 zeigt die prinzipielle Funktion des hierzu verwendeten Potentiostaten⁸. Die Regelschaltung stellt den Strom durch die Messzelle zwischen Gegenelektrode GE und Arbeitselektrode derart ein, dass sich das benötigte Potenzial U_{pot} an der Arbeitselektrode ergibt. Dieses besteht zwischen der metallenen Elektrode und dem Elektrolyten im Volumen und fällt über dem sich an der Elektrodenoberfläche ausbildenden Widerstand ab. Zusätzlich wird mittels eines Spannungsfolgers das Potenzial U_{pot} an der Referenzelektrode RE hochohmig abgetastet und auf einen invertierenden Verstärker an der Gegenelektrode zurück gekoppelt. Da auch die Referenzelektrode, welche in der Regel aus einem edleren Metall besteht, den Spannungsabfall über dem sich ausbildenden Widerstand an der Elektrodenoberfläche misst, kann über die Kenntnis der elektrochemischen Spannungsreihe das Potenzial U_{pot} an der Arbeitselektrode nachgeregelt werden.

6.3.2 Chemische Eigenschaften von Rutheniumkomplexverbindungen

Die Ein-Elektronen-Oxidation organischer Ruthenium(II)- zu Ruthenium(III)-Komplexsalze erfolgt z. B. in einer schwefelsauren Bleidioxidlösung. Bei der Zugabe starker Basen

⁸Potentiostat Model 362 von *Princeton Applied Research*

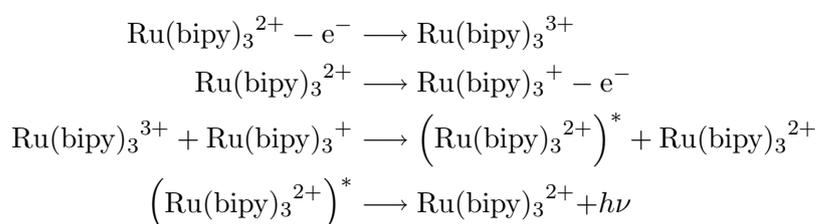
werden die Ruthenium(III)-Komplexsalze wieder zu den entsprechenden Ruthenium(II)-Komplexsalzen reduziert. Als Basen kommen z. B. auch Natronlauge, Natriumborant NaBH₄ und Hydrazin N₂H₄ in Frage. Die Intensität der orangefarbenen Chemilumineszenzmission hängt von der Stärke der Säure, deren Anion, dem Ruthenium-Komplex und der Base ab.

Im Grundzustand liegt das orange Rutheniumkomplex-Ion, so wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, als Singulett vor. Durch Energieabsorption wird es in den angeregten Triplettzustand gehoben. Die Energiedifferenz der Zustände wird bei der Rückkehr in den Grundzustand in Form von sichtbarem Licht abgegeben. Diese Chemilumineszenzreaktion ist eine der wenigen, welche aus dem Triplettzustand heraus im makroskopischen Bereich eine im Dunkeln gut sichtbare Emission liefert [WTF88]. Da sowohl das Phosphoreszenz- als auch das Chemilumineszenzspektrum bei dieser Reaktion mit Ruthenium identisch sind, zeigt dies, dass die Lichtemission vom niedrigsten angeregten Ladungstransferzustand des Rutheniumkomplex-Ions erfolgt.

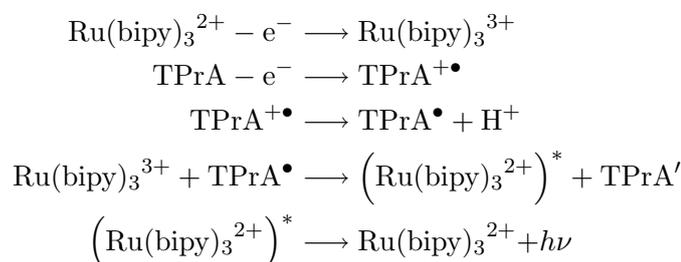
6.3.2.1 Der ECL-Reaktionsmechanismus

Das zur Zeit am häufigsten in kommerziellen Applikationen eingesetzte ECL-System ist das Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-System, das in Gegenwart von Tri-n-propylamin (TPrA) oxidativ initiiert wird [LP90]. Analog hierzu läuft auch der Reaktionsmechanismus des in Abbildung 6.26 bzw. 6.30 dargestellten Rutheniumsystems ab. In den folgenden Reaktionsgleichungen wird der ECL-Reaktionsmechanismus übersichtlich dargestellt:

Annihilation



Koreaktanter Mechanismus



Generell unterscheidet man hierbei nach [ZB00] zwischen der so genannten Annihilation⁹ und einem koreaktanten Mechanismus, welche beide jedoch gleichzeitig ablaufen. Maßgebend bei der Reaktion sind zum einen der Ruthenium-Komplex [Ru(bipy)₃²⁺] und zum anderen das vorab erwähnte TPrA [(CH₃ - CH₂ - CH₂)₃N] als Reaktionspartner.

⁹lat. annihilatio: das Zunichtemachen

An der Anode wird in beiden Mechanismen der Ruthenium-Komplex zusammen mit TPrA oxidiert und es bildet sich $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ und zusätzlich als Koreaktand noch $\text{TPrA}^{+\bullet}$. Aus dem $\text{TPrA}^{+\bullet}$ entsteht im koreaktanten Mechanismus wiederum ein Radikal, nämlich TPrA^\bullet $[(\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_2\text{NC}^\bullet\text{HCH}_2\text{CH}_3]$, da es sein überflüssiges Proton leicht abgibt. Im folgenden Schritt reduziert das Radikal das entstandene $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ zu $(\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+})^*$. Dieser so genannte Rückelektronentransfer vom Radikal auf die Ru^{3+} -Spezies produziert den angeregten $(\text{Ru}^{2+})^*$ -Komplex, der letztendlich Licht emittiert. Die relaxierte Ru^{2+} -Spezies steht in ihrer ursprünglichen Form dem Reaktionszyklus danach wieder zur Verfügung, wohingegen das Radikal sich durch die Reduktion verbraucht hat und anschließend zerfällt zu $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$.

Neue Erkenntnisse lassen jedoch nach [MCB02] auch noch andere Mechanismen zu, welche Gegenstand der Forschungsaktivitäten der Kollegen aus der organischen Chemie sind. Der Vorteil des Ruthenium(II)/Koreaktand-Verfahrens bei der ECL liegt darin, dass durch Anbringen von Bindungsstellen bzw. Erkennungsstellen am Komplex das System auf beliebige Analyten umgestellt werden kann. Da die Reaktion in vielen Schritten abläuft, ist sie sehr langsam. Im Vergleich zur Fluoreszenz gelangen bei dieser Art der Lumineszenz weniger Elektronen pro Zeiteinheit in den angeregten Zustand.

6.3.2.2 Spektroskopische Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die spektroskopischen Eigenschaften der sensitiven und selektiven ECL-Sensormoleküle vorgestellt. Der in Abbildung 6.30 dargestellte Tris(1,10-phenanthrolin) Ruthenium(II)-Komplex **1** wird über die kovalent gebundenen Kronenether-Untereinheiten für eine große Bandbreite von Metallionen in wässriger Lösung sensitiv [SL07]. Darüber hinaus ist auch die Strukturformel des Koreaktanten Tri-*n*-propylamin (TPrA) aufgezeigt. Der Komplex **1** wurde synthetisiert durch Rückflusskühlung von $\text{Cis}(\text{Phen})_2\text{RuCl}_2$ (Phen = 1,10-Phenanthrolin) und 4,7-bis(1-aza-4,7,10,13,16-pentaoxacyclooctadecyl)-1,10-Phenanthrolin in Ethanol für 24 h und anschließendem Ionenaustausch mit Hilfe von CsPF_6 .

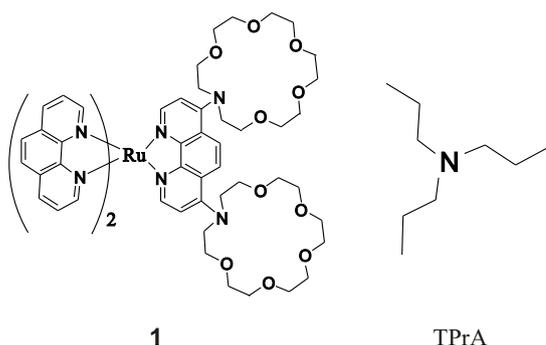


Abb. 6.30: Strukturformel der Rutheniumkomplexverbindung **1** und dem Koreaktand Tri-*n*-propylamin (TPrA).

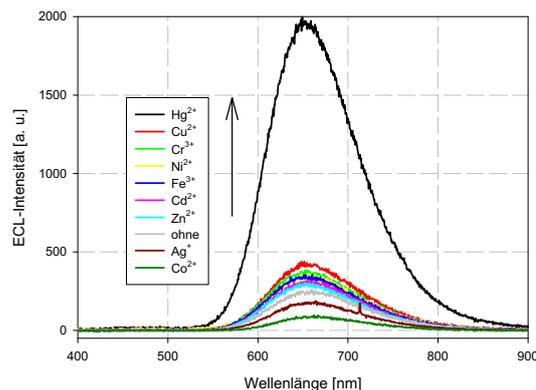


Abb. 6.31: ECL-Spektrum des Komplexes **1** mit verschiedenen Metallionen als Parameter.

Abbildung 6.31 zeigt das ermittelte ECL-Spektrum des Komplexes **1** mit einer Konzentration von $10 \mu\text{M}$ in Tetrabutylammonium Phosphat-Puffer $0,1 \text{ M}$. Die Lösung besteht aus einer Mischung $9 : 1 \text{ H}_2\text{O} : \text{Acetonitril}$ mit einem pH -Wert von $7,0$ und einer

Konzentration von 50 mM des TPrA Koreaktanten. Das Spektrum wurde für verschiedene Metallionen mit einer Konzentration von 50 μM aufgezeichnet, von denen Zn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} und Fe^{3+} einen lumineszenten Beitrag ohne Verschiebung des Emissionsmaximums lieferten. Die ECL-Intensität von **1** zeigt ein Maximum bei 657 nm.

Die Zunahme der lumineszenten Beiträge kann, bezogen auf den gewählten Referenzwert ohne Zugabe von Metallionen, für die einzelnen Ionenspezies mit Zn^{2+} ($I/I_0 = 1,2$), Cd^{2+} ($I/I_0 = 1,3$), Cr^{3+} ($I/I_0 = 1,5$), Fe^{3+} ($I/I_0 = 1,4$), Cu^{2+} ($I/I_0 = 1,7$) und Ni^{2+} ($I/I_0 = 1,4$) angegeben werden. Besonders bemerkenswert ist hierbei der Beitrag des Quecksilberions Hg^{2+} mit einer Zunahme von ($I/I_0 = 8,2$), was für eine hohe Sensitivität des chemischen Sensormoleküls spricht. Im Falle der Metallionen Ag^+ ($I/I_0 = 0,65$) und Co^{2+} ($I/I_0 = 0,30$) wird die Lumineszenz hingegen sogar abgeschwächt. Weiterhin kann kein lumineszenter Beitrag bei den Metallionen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} und Pb^{2+} gemessen werden.

Im Rahmen der Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die ECL-Intensität stark vom vorhandenen pH-Wert abhängt. Durch Variation des pH-Werts wurde festgestellt, dass bei Werten unterhalb von 6,0 nur noch eine sehr schwache Intensität zu beobachten war. Demgegenüber zeigte sich bei einem pH-Wert von 9,0 die maximal auftretende ECL-Emission. Aus praktischen Gesichtspunkten wurde hier eine neutrale Testlösung mit einem pH-Wert von 7,0 in den ALM-Experimenten gewählt. Weiterführende Resultate sind von SCHMITTEL *et al.* in [SLT⁺06, SL07] beschrieben.

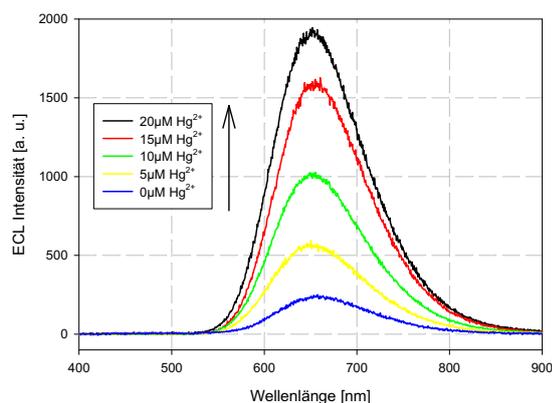


Abb. 6.32: ECL-Intensität von **1** ($c = 10 \mu\text{M}$) als Funktion der Wellenlänge und der Hg^{2+} -Konzentration als Parameter.

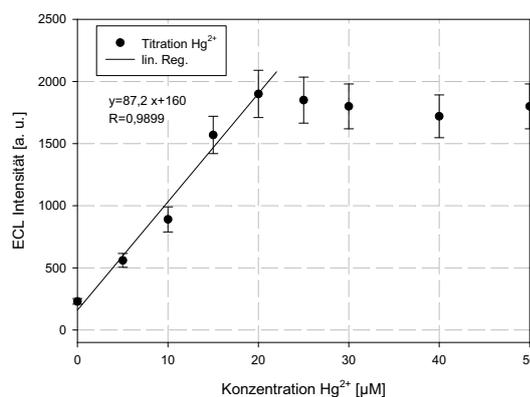


Abb. 6.33: Titrationsdiagramm der ECL-Intensität des Komplexes **1** für Quecksilberionen.

Im Folgenden wird die ECL-Titration für Quecksilberionen Hg^{2+} untersucht. Abbildung 6.32 zeigt hierzu die vermessenen Intensitätsspektren des Komplexes **1** mit einer Konzentration von 10 μM als Funktion der Wellenlänge sowie der Quecksilberkonzentration $c(\text{Hg}^{2+})$ als Parameter im Bereich von 0 bis 20 μM in Tetrabutylammonium Phosphat-Puffer 0,1 M. Die Auswertung der Messung ist in Abbildung 6.33 dargestellt. Es zeigt das Titrationsdiagramm der ECL-Intensität des Komplexes **1** für Quecksilberionen. Die ECL-Intensität steigt bei wachsender Konzentration der Quecksilberionen nahezu linear im Bereich von 0 bis 20 μM mit einem Regressionskoeffizienten von 0,9899 bis zu einem Verhältnis von 1:2 an. Dies belegt die hohe Selektivität des entwickelten Ruthenium(II)-Komplexes **1**, welcher so die Detektion von etwa 0,2 ppm Quecksilberionen in wässriger Lösung ermöglicht.

Abbildung 6.33 zeigt weiterhin, dass die Titrationskurve ab einer Konzentration von $20 \mu\text{M}$ abknickt, was jedoch leicht zu erklären ist. Da die Konzentrationen der beteiligten Spezies gerade mit $10 \mu\text{M}$ des Komplexes **1** und $20 \mu\text{M}$ Quecksilberionen gewählt wurden, ist offensichtlich, dass die beiden an **1** kovalent gebundenen Kronenether-Untereinheiten alle abgesättigt sind und die Titrationskurve ab dieser Konzentration flach verläuft.

6.3.3 Messaufbau zur Detektion von Rutheniumkomplexverbindungen

Um die Experimente auf dem ALM durchführen zu können, wurde, wie in Abschnitt 1.2.2 berichtet, ein multifunktionaler Messplatz aufgebaut. Abbildung 6.34 zeigt die schematische Darstellung des für die Detektion von Rutheniumkomplexverbindungen verwendeten multifunktionalen Messplatzes. Eine Photographie des Messplatzes wurde bereits in Abbildung 1.2 vorgestellt.

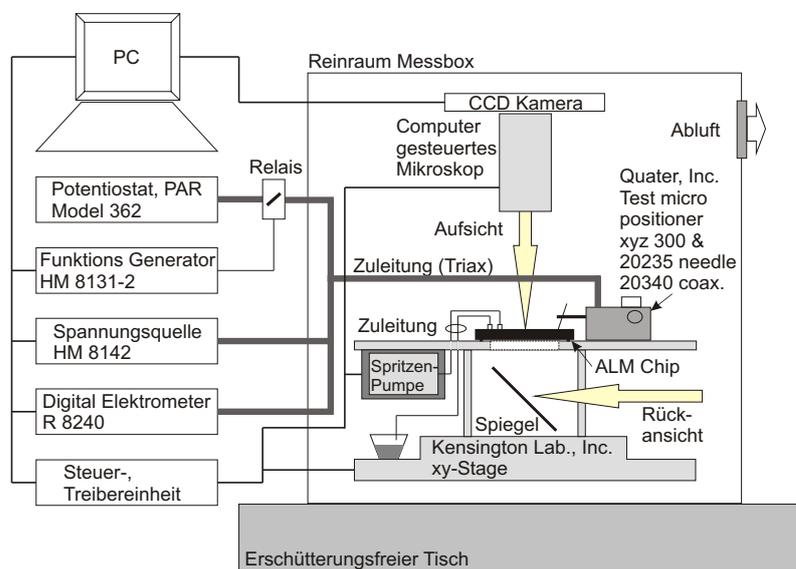


Abb. 6.34: Schematische Darstellung des für die Detektion von Rutheniumkomplexverbindungen verwendeten multifunktionalen Messplatzes.

Die Skizze zeigt die neben den Steuerungs- und Messeinheiten verwendete mechanische Konstruktion innerhalb einer Messbox, welche auf einem erschütterungsfreien Tisch montiert ist. In der Steuerungseinheit sind sowohl Microcontrollerplatinen zusammen mit den Treibermodulen der Schrittmotoren als auch notwendige Spannungsversorgungen untergebracht. Die Verbindung zwischen Steuerungseinheit und Computer wird durch eine 24-Bit Universal-I/O-Karte von *National Instruments* über einen Steuerbus realisiert. An diesem Bussystem sind sowohl die Microcontroller zur Steuerung der xy-Stage von *Kensington Lab, Inc.* als auch die für das Beobachtungsmikroskop angeschlossen. Die Anbindung von verschiedenen Messgeräten an den Computer wird durch eine IEEE-488 GPIB¹⁰-Schnittstelle realisiert. In diesem Fall sind dies neben einem Funktionsgenerator (HM8131-2) und einer Spannungsquelle (HM8142) von *HAMEG Instruments* noch ein Elektrometer (R8240) von *ADVANTEST*, die über die Schnittstelle mit Hilfe des Softwarepakets *LabVIEW* angesteuert werden. Darüber hinaus verfügt das Mikroskop

¹⁰engl. Institute of Electrical and Electronics Engineers-488 General Purpose Instrumentation Bus

noch über eine mit dem Computer verbundene CCD¹¹-Kamera zur Beobachtung. Ein zusätzlicher optischer Pfad wird über einen unterhalb der Probe im 45° Winkel angebrachten Spiegel realisiert.

Mittels eingelassener Magnete kann eine selbst konstruierte Spritzenpumpe in der Nähe des ALM befestigt werden. Der Vortrieb des einzusetzenden Spritzenkolbens kann zwischen ca. $3\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und $10\ \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ eingestellt werden. Die Pumprate ist dabei abhängig vom Volumen der Spritze. Mit Hilfe der magnetischen Mikromanipulatoren (xyz 300) von *Quater Research and Development* können die Messnadeln über dem ALM positioniert werden. Hierbei hilft das Mikroskop, dessen Arbeitsabstand genügt, um mit den Nadeln darunter zu hantieren.

6.3.4 Ergebnisse zur Detektion von Rutheniumkomplexverbindungen

Als Photodetektoren werden die a-Si:H pin-Dioden im Sperrbereich betrieben. Abbildung 6.35 zeigt hierzu in logarithmischer Auftragung die Stromdichte als Funktion der Spannung für die verwendete a-Si:H pin-Diode einmal ohne Bestrahlung und bei einer Weißlichtbeleuchtungsstärke von 1000 lx . Der bei nicht kontaktierten Nadeln gemessene Fehlerstrom des Elektrometers lag zwischen $1 \cdot 10^{-14}\text{ A}$ und $3 \cdot 10^{-14}\text{ A}$ und damit am Limit des Gerätes. Der Dunkelstrom der genutzten Photodiode liegt jedoch nur um eine Größenordnung darüber.

Der hohe Dynamikumfang von 100 bis nahezu 120 dB resultiert in erster Linie aus dem niedrigen Dunkelstrom der a-Si:H pin-Diode, welcher im betrachteten Intervall um eine Größenordnung zu höheren Sperrspannungen hin ansteigt. Dies ist umso mehr beachtenswert, da im Dynamikumfang bereits eine Dämpfung von geschätzten 10 % aufgrund der optischen Verluste des TCO-Frontkontaktes enthalten ist. In [Ste04] werden diese Verluste des TCO-Kontaktes sogar mit bis zu 25 % angegeben. Die aus der Bildsensorik bekannte Dunkelstromverdopplungstemperatur wird benutzt, um auf die Höhe des Dunkelstroms, ausgehend von einer definierten Temperatur auf Stromhöhe bei einer anderen Temperatur, zu schließen. Für die verwendeten a-Si:H pin-Dioden wird nach [Ste04] bei Raumtemperatur eine Verdopplungstemperatur von etwa 6 K angegeben. Dieser Umstand ist besonders bei Messungen an der Detektionsgrenze des Sensors zu beachten.

Das Spektralverhalten des verwendeten Sensors ist in Abbildung 6.36 dargestellt. Die Diode weist bei Raumtemperatur einen Empfindlichkeitsbereich von 320 bis 780 nm auf. Die maximale Quanteneffizienz von etwa 70 % wird bei 600 nm und einer Sperrspannung von 4 V erreicht. Ausgehend vom sichtbaren roten Spektralbereich verringert sich die Empfindlichkeit sukzessive über den grünen bis hin zum blauen Spektralbereich. Da das Maximum der Lumineszenz des Ruthenium(II)-Komplexes **1** bei 657 nm liegt, eignet sich die a-Si:H pin-Diode, um die auftretenden Photonen zu detektieren.

Als Resultat der ECL-Studien auf dem ALM erhält man das in Abbildung 6.37 zusammengestellte Diagramm der ECL-abhängigen Detektorströme als Funktion der Zeit mit der Konzentration des reinen Ruthenium(II)-Komplexes **1** als Parameter. In je 2,5 s-Intervallen wurde ein Schaltvorgang mit Hilfe des computergesteuerten Messplatzes vorgenommen, so dass bei konstantem Fluss in der Mikrokapillare von $1\ \mu\text{l}/\text{min}$ ausreichend Zeit für das Erreichen einer nahezu konstanten Lichtemission blieb. Dabei wurde die Konzentration des Komplexes **1** ohne die Zugabe von Metallionen im Bereich von 66 nM bis 100 μM variiert. Die eingestellte Spannung am Potentiostaten betrug 1,5 V bei einem

¹¹engl. Charge Coupled Device

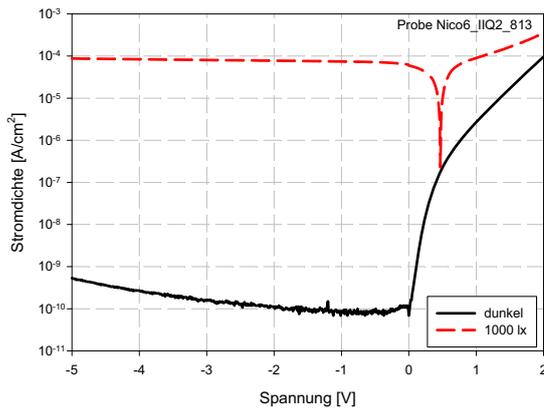


Abb. 6.35: Stromdichte als Funktion der Spannung für die verwendete *a-Si:H* pin-Diode einmal ohne Bestrahlung und bei 1000 lx.

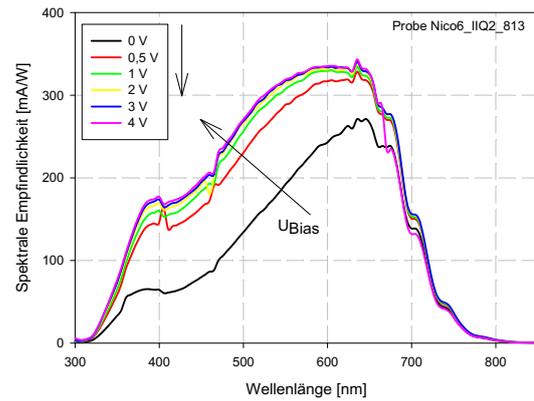


Abb. 6.36: Spektrale Empfindlichkeit der verwendeten *a-Si:H* pin-Diode mit der Diodensperrenschnung als Parameter.

zulässigen Strombereich von $10 \mu\text{A}$. Als Referenzelektrode wurde Silber (Ag) sowie als Gegen- und Arbeitselektrode Gold (Au) eingesetzt.

Dargestellt sind in Abbildung 6.37 neben der Messung an der leeren Kapillare die danach folgenden 16 Messdurchläufe. Die Studie zeigt, dass ein Messsignal bei einer Konzentration von 66 nM noch deutlich von der Referenzmessung zu unterscheiden ist. Hierbei wurde eine *a-Si:H* pin-Diode mit einer Fläche von $0,1257 \text{ mm}^2$ oberhalb der ECL-Arbeitselektrode verwendet. Aus den von [Ver03] und [MKK04] gesammelten Ergebnissen geht für miniaturisierte Analysesysteme ein Detektionslimit der detektierten Stoffmenge in der Größenordnung von μM hervor. Jedoch berichtete ARORA *et al.* bereits 2001 in [AEMM01] unter Nutzung eines sehr ähnlichen Ruthenium(II)-Komplexes über eine Detektionsgrenze von 100 nM , welche auf einem einfachen Glaschip mit externer Messapparatur erzielt werden konnte. Somit kann die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte ECL-Untersuchung auf dem ALM als Beleg der Messungen von ARORA angesehen werden. Eine integrierte optische ECL-Detektion liefert im Vergleich zu makroskopischen Messanordnungen eine - wenn auch geringfügig - verbesserte Performance.

Die Anstiegszeit des Detektorstromes sinkt mit steigender Konzentration des Ruthenium(II)-Komplexes **1** vom ms - bis zum μs -Bereich hin ab, da immer mehr Rutheniumkomplexverbindungen an der relativ langsam ablaufenden Reaktion gleichzeitig teilnehmen können. Nach dem Abschalten der ECL-Arbeitselektrode sinkt der Detektorstrom exponentiell im μs -Bereich ab. Beim Abschalten von Messungen mit geringerer ECL-Intensität kann jedoch ein langsames Absinken des Detektorstromes beobachtet werden. Dies ist nach [Ble02] darauf zurückzuführen, dass der zeitliche Verlauf des Stromes in der *a-Si:H* pin-Diode kurz nach dem Abschalten der Beleuchtung durch die thermische Emission von im Leitungsbandausläufer eingefangenen Elektronen und im Valenzbandausläufer eingefangenen Löchern bestimmt wird. Nach einigen Millisekunden dominiert jedoch die thermische Emission aus den Dangling-Bonds. Die einsetzende Verarmung an Ladungsträgern nach Abschalten der ECL dauert so lange an, bis sich die Trap-Quasifermienergie einem Wert knapp über der Mitte der Bandlücke quasi stationär angenähert hat.

Die Empfindlichkeit des ECL-abhängigen Detektorstroms als Funktion der Konzentration des reinen Ruthenium(II)-Komplexes **1** ist in Abbildung 6.38 dargestellt. Die die sich ergebenden Resultate wurden durch Superposition von je drei aufeinander folgenden

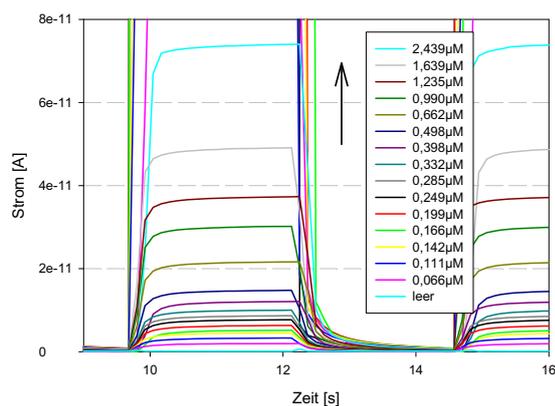


Abb. 6.37: *ECL-abhängiger Detektorstrom als Funktion der Zeit mit der Konzentration des reinen Ruthenium(II)-Komplexes 1 als Parameter.*

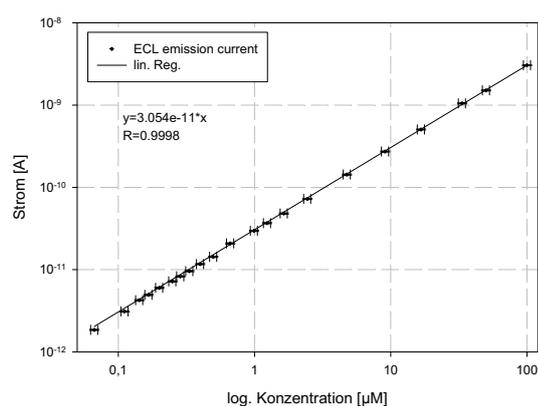


Abb. 6.38: *Empfindlichkeit des ECL-abhängigen Detektorstroms als Funktion der Konzentration des reinen Ruthenium(II)-Komplexes 1.*

Schaltzyklen gebildet. Innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs von 66 nM bis $100 \text{ } \mu\text{M}$ steigt die Sensitivität des Detektorstroms nahezu linear mit einem Regressionskoeffizienten von $0,9998$ an, wodurch sich ein Dynamikbereich von 60 dB ergibt. Der komplette Dynamikbereich des verwendeten Detektors konnte jedoch nicht ausgenutzt werden, da zum einen keine Mischungen des Komplexes **1** höherer Konzentration zur Verfügung standen. Zum anderen waren die Messungen bei niedrigsten Detektorströmen aufgrund der äußerst langen Dauer der Messungen äußerst schwierig, da zwischen jeder Messung die Kapillare sorgsam gespült werden muss. Darüber hinaus macht der Drift des Dunkelstroms, und damit der Referenzlinie der Messung, aufgrund der auftretenden zeitlichen Temperaturschwankung eine verlässliche Messung an der absoluten Detektionsgrenze des Systems unmöglich. Weiterführende Ergebnisse der Untersuchungen können den Publikationen [SLSB07a, SLSB07b] entnommen werden.

6.4 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel beschriebenen experimentellen Untersuchungen demonstrieren die Funktionalität der vorgestellten optischen Komponenten für den ALM. Die erstmalige Inbetriebnahme des flüssigen Lichtwellenleiters erläutert anhand detaillierter Querschnittsdarstellungen die Probleme bei der Einkopplung der Anregungswellenlänge in eine 15 bis $25 \text{ } \mu\text{m}$ dicke fluidische Schicht aus SU-8. Die Lösung, eine präparierte Glasfaser entlang einer keilförmig zulaufenden Faserführung im SU-8 zwischen Glassubstrat und Deckglas stirnflächig an den Lichtwellenleiterkern zu positionieren, wurde daher für ein neues Layout entwickelt. Hierbei liegt die Faser planar auf dem Substrat und lässt sich dort mittels einer Klebung fixieren. Darüber hinaus wurde spezielles Experimentalequipment eigens für die Kopplung der Glasfaser und des flüssigen Lichtwellenleiters angefertigt.

Die mikroskopischen Beobachtungen an der Analysekapillare zeigen, dass die auf Befüllbarkeit ausgelegte Versuchsstruktur vielversprechende Ergebnisse liefert. Es lässt sich beobachten, dass an den strukturierten Kapillarwänden aus SU-8 sowohl im Lichtwellenleiter selbst als auch in unmittelbarer Nähe der Analysekapillare Anregungslicht als Streuverlust aufgrund der Grenzflächenrauigkeit aus- bzw. eintritt. Der größte Teil des

Anregungslichtes tritt jedoch wie beabsichtigt durch die im SU-8 strukturierte Zylinderlinse an der Grenze zur Analysekapillare aus und gelangt so in den Kanal. Die hohe Anzahl an ausbreitungsfähigen Moden im Lichtwellenleiter kommt der Forderung, eine große Lichtleistung zu übertragen, entgegen. Lokal definierte Beleuchtungsprofile innerhalb der Analysekapillare zu realisieren wird dadurch jedoch schwieriger. Die Testaufnahmen mit fluoreszierenden Markern belegen jedoch, dass das entwickelte Konzept zur laserinduzierten Fluoreszenzanalyse auf dem ALM für eine künftige Demonstrationsanwendung interessant ist. Im Vergleich zum Methylenjodid weisen **ortho-Dibrombenzol (ODBB)** und **Dimethylnaphthalin (DMN)** bessere spektrale Eigenschaften als flüssiges Lichtwellenleiterkernmedium auf. Besonders **ODBB** besitzt bei 375 nm noch eine Transmission von 65% in einer 10 mm Küvette.

Die fluoreszente Detektion *pH*-Wert-sensitiver Anthracenderivate anhand einer Mikro-Durchflusszytometerstruktur auf dem ALM und darüber angeordneten **a-Si:H** basierten pin-Dioden belegt die Fähigkeit des entwickelten fluidischen Mikrosystems, auch ohne den Einsatz aufwändiger Filterelemente die Steigerung fluoreszenter Lichtanteile zu messen. Der verhältnismäßig große STOKES-Shift von beinahe 100 nm zwischen dem unprotonierten (Ox) und dem protonierten Anthracenderivat (Ox – H⁺) kann hierbei über die Differenz der spektralen Empfindlichkeit des Dünnschichtdetektors gemessen werden. Als signifikant kann die Messung im isobestischen Punkt bei 380 nm wegen der gleichen Absorptionseigenschaft der Spezies betrachtet werden. Der Einsatz eines einfachen Mehrschichtsystems aus **TCO** und Siliziumnitrid konnte wegen der schwierig anzupassenden Transmissionskante des Filtersystems keinen nennenswerten Beitrag zur Verbesserung der Detektionsperformance liefern. Darüber hinaus steigerte die verwendete Mikro-Durchflusszytometerstruktur die Komplexität der Messung erheblich und verhinderte eine genaue Abschätzung der unterhalb des Detektors vorherrschenden Analytkonzentration in der Mikrokapillare. Daher wurde das Ergebnis der Untersuchung auf die verwendete Ausgangskonzentration des Analyten bezogen. Die ermittelte Grenze der minimal detektierbaren Stoffmenge von $\sim 5,25\text{ fmol}$ liegt größenordnungsmäßig im Bereich international erreichter Limits von $\sim 7,5\text{ fmol}$ für vergleichbare Untersuchungstechniken.

Als Abschluss der im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Untersuchungen belegt die elektrochemilumineszente Detektion von Rutheniumkomplexverbindungen das Potential interdisziplinärer Forschung an ALMs. Das entwickelte Sensormolekül zur parallelen Detektion von Metallionen wie Blei (Pb²⁺), Quecksilber (Hg²⁺) und Kupfer (Cu²⁺) detektiert die Ionen entweder durch eine Redoxreaktion oder aber auf optischem Wege über Absorption, Anregungslumineszenz allgemein und durch **ECL**. Die Integration einer **ECL**-Reaktion des Sensormoleküls auf dem ALM konnte in einem Messvolumen von $1,2\text{ nl}$ realisiert werden. Hierbei wurden sowohl die Elektroden als auch die pin-Dünnschichtdiode monolithisch und hybrid zur Mikrokapillare integriert. Besonders die Lumineszenzzunahme von $I/I_0 = 8,2$ für Quecksilberionen (Hg²⁺) spricht für eine hohe Sensitivität und Selektivität des Moleküls. Die über einen Konzentrationsbereich von drei Größenordnungen durchgeführte Studie zeigt, dass sich das lumineszierende Molekül bis zu einer Konzentration von $\sim 66\text{ nM}$ noch nachweisen lässt. Diese Intensität steigt unter Anwesenheit von Quecksilberionen nochmals um den Faktor 8,2. Zwar wurde schon von Labchip-Nachweisen bis hin zum *pM*-Bereich berichtet, jedoch nur in Verbindung mit makroskopischer Detektionstechnik und vollkommen andersartigen Sensorreagenzien. Mit Hilfe des Berichts von ARORA *et al.* [**AEMM01**] konnte das erzielte Ergebnis dennoch international eingeordnet werden. ARORA erreichte eine Detektionsgrenze von 100 nM bei Nutzung eines sehr ähnlichen Ruthenium(II)-Komplexes sowie eines einfachen Glaschips mit externer Messapparatur.

7 Zusammenfassung

Der Einsatz von mikrofluidischen Analysesystemen eröffnet die Möglichkeit, durch die Integration von Strömungskapillaren in Kombination mit elektronischer Steuerung und optischer Sensorik auf einem Mikrochip eine präzise, reproduzierbare und kostengünstige Analyse (bio-)chemischer Reagenzien durchzuführen. Durch die Miniaturisierung von makroskopischen Verfahren ändern sich in dem Labchip physikalische Rahmenbedingungen, die mit wesentlichen Vorteilen bei der Diagnostik und Analytik einhergehen. Sowohl chemische als auch medizinische Anwendungen können portabel, kostengünstig und bedienungsfreundlich gestaltet werden, so dass diese weltweit, auch in dritte Welt Ländern, problemlos zum Einsatz kommen können.

Die Vorteile der Labchips resultieren in erster Linie aus der mit der Skalierung einhergehenden Reduzierung des Probenvolumens. Diese verursacht zwangsläufig ein dramatisches Absinken der Diffusionskonstante in den geringen Analysevolumina, so dass gleichzeitig die Sensitivität der Analyse bei erheblich geringerem Zeitbedarf gesteigert werden kann. Darüber hinaus greifen auch bei den Labchips die aus der klassischen Mikroelektronik bekannten Prinzipien, welche durch die Reduzierung der Strukturmaße gelten. Die bemerkenswerte Erhöhung der analytischen Informationsdichte auf den Labchips steigert die Effizienz durch den hoch parallelisierten Ablauf multipler Analysen und spart zusätzlich Zeit- und Kostenaufwand für den Nutzer.

Besonders in der Medizintechnik, z. B. in der Immunologie, Hämatologie, Mikrobiologie und für DNA-Tests, werden heute bereits kundenspezifische mikrofluidische Chips von Firmen wie beispielsweise *Boehringer Ingelheim microParts* oder *Micronit Microfluidics BV* kommerziell angeboten, die aber im Vergleich zu makroskopischen Konzepten keine integrierte Steuerung und Sensorik aufweisen. Der nächstfolgende konsequente Entwicklungsschritt führt zur Integration von Komponenten, die diese Fähigkeiten zu einem produktionstechnisch verträglichen Kostenaufwand realisieren können. Die vorgestellte Arbeit basiert auf der Idee, diese technologische Lücke auszufüllen und stellt eigens dafür entwickelte optische Komponenten auf Basis einer hochintegrationsfähigen technologischen Plattform, dem applikationsspezifischen Lab-on-Microchip (ALM), dar.

Mit dieser Arbeit wird ein wichtiger Beitrag zur Anwendbarkeit des vorgeschlagenen ALM-Konzepts geleistet. Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen demonstrieren, dass spezifisch entwickelte chemische Sensormoleküle mit Hilfe der hergestellten Dünnschichtdioden bis zu Konzentrationen von 66 nM bzw. Stoffmengen von $5, 25 \text{ fmol}$ detektierbar sind. Diese Detektionsgrenzen liegen im Vergleich mit anderen bereits publizierten miniaturisierten Analysesystemen in der Größenordnung international erreichter Limits. Die eingesetzten pH -Wert bzw. Metallion sensitiven Moleküle selbst sind Gegenstand interdisziplinärer Forschung, welche sich der Realisierung applikationsspezifischer Labchips widmet. Die analytische Abschätzung der auf das Detektionselement auftreffenden Photonen stellt den ersten Schritt zur Entwicklung einer modellhaften Beschreibung dar, die das neu eingebrachte fluidische Funktionsglied zwischen Beleuchtungsquelle und Filter/Detektoreinheit zur Ermittlung des resultierenden Detektorstromes berücksichtigt. Mit dem erfolgreichen Test eines flüssigen Lichtwellenleiters innerhalb eines auf SU-8 basierenden fluidischen Netzwerks wurde technologisches und wissenschaftliches Neuland betreten. Weiterhin konnte mit Hilfe der Methode der effektiven

Brechungsindizes (EIM) eine weiterentwickelte invertierte Rippenwellenleiterstruktur für die im ALM eingesetzten Materialien dimensioniert werden.

Die Entwicklung der für den ALM eingesetzten Herstellungsprozesse zielte nach der Projektvorgabe darauf ab, eine mikrofluidische Schicht gemeinsam mit ihren Funktionskomponenten monolithisch auf einem applikationsspezifischen Schaltkreis (ASIC) zu integrieren. Hierbei können zusätzlich auf dem Deckglas zur Versiegelung des Systems strukturierte Dünnschichtdetektoren aus amorphem Silizium hybrid integriert werden.

Der zu Beginn entwickelte 3-Masken-Prozess beinhaltete nicht die Isolation der vertikalen Detektorflanken des a-Si:H Schichtstapels und wies keine ausreichende Ätzselektivität zwischen TCO und Siliziumnitrid auf. Für diesen Prozess wurden spezielle Belichtungs- und Abscheidehalterungen gefertigt, da die verwendeten Deckglassubstrate mit $(15 \times 15) \text{ mm}^2$ und $150 \mu\text{m}$ Dicke an keine Standardsubstratgröße anzupassen waren. Die erreichte Positionierungstoleranzen bei den Belichtungsschritten betrug $\pm 10 \mu\text{m}$. Die aufgrund der Reservoirbohrungen entstanden Wülste beim Aufbringen der photoempfindlichen Lackschicht konnten, genauso wie die am Deckglassubstratrand auftretenden Lacküberhöhungen, im Verlauf der Prozessentwicklung minimiert werden.

Der grundlegend veränderte 4-Masken-Prozessablauf zur Herstellung der a-Si:H basierten Sensoren auf dem Deckglassubstrat umgeht die vorab genannten Nachteile und ist aufgrund des eingesetzten SU-8-2 wesentlich betriebstabiler in fluidischer Umgebung. Der Vorteil des 4-Masken-Prozesses liegt in dem unterhalb des Detektorstapels bzw. des SU-8-2 vergrabenen TCO-Frontkontakts, da dieser gegenüber Säuren und Basen sehr empfindlich ist. Auch wird durch das SU-8-2 die unerwünschte Molekülanlagerung an den Flanken des Detektorstapels dauerhaft unterbunden. Darüber hinaus konnte durch den Entwurf einer speziellen Teflonhalterung die Prozesshandhabung der empfindlichen Deckglassubstrate erheblich sicherer gestaltet werden. Die erzielte Positionierungstoleranz mit einer neuerlich im DRIE-Verfahren hergestellten Siliziumsubstrathalterung wurde auf $\pm 2 \mu\text{m}$ abgesenkt werden. Zum Einsatz des SU-8-2 als Isolationsmaterial für Dünnschichtdetektoren existieren keine Quellen und somit kann diese Bauteilentwicklung als einzigartig angesehen werden.

Die Idee, flüssige Lichtwellenleiter innerhalb einer aus SU-8 bestehenden fluidischen Labschicht einzusetzen, wird ebenfalls von keiner anderen Forschergruppe verfolgt. Die auf diese Weise realisierte orthogonale Anordnung von Anregungs- zur Detektionsrichtung des optischen Systems dient gleichzeitig der Unterdrückung der Anregungswellenlänge. Die Struktur wurde, nach erfolgreichen ersten Tests, unter dem Gesichtspunkt der problematischen Faser-Chip-Kopplung entworfen. Das Resultat waren eine Faserführung, spezielle Entlüftungskapillaren und minimierte Trennstege, welche den flüssigen Bereich der Lichtwellenführung abgrenzen.

Die vorgestellten Modellrechnungen beziehen sich einerseits auf die verwendete Detektor- und Kapillargeometrie zur Abschätzung der auf den Detektor auftreffenden Photonen und andererseits auf den Entwurf eines invertierten flüssigen Rippenwellenleiters nach der EIM.

Die analytische Betrachtung der von einem Kugelstrahler am Boden der Mikrokapillare auf den Detektor auftreffenden Photonen dient der Ermittlung der Sammeleffizienz der Anordnung. Unter Berücksichtigung des Raumwinkels Ω in Abhängigkeit der quadratisch angesetzten Detektorgeometrie l und dem Detektorabstand r_K erbrachte ein Vergleich mit einer numerischen Simulation übereinstimmende Resultate. Für die Wahl einer Detektorgröße mit einer Kantenlänge l von 100 bis $500 \mu\text{m}$ und einem Abstand von $r_K = 150 \mu\text{m}$ können Sammeleffizienzen im Bereich von ca. 5 bis 26 % erreicht werden.

Der Einfluss der Absorption kann aufgrund der geringen Weglänge zur fluidischen Mikrokapillare für Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda) < 1 \text{ cm}^{-1}$ vernachlässigt werden. Weiterhin leistet auch die Reduzierung der transmittierten Leistung um 1,7% durch den Einfluss der Brechung keinen allzu hohen Beitrag zu den optischen Verlusten.

Die Abschätzung der auf den Detektor auftreffenden Photonen liefert ein kompaktes Ergebnis. Dabei wurden sowohl die Absorption außerhalb der Mikrokapillare als auch fluoreszente Löscheffekte vernachlässigt. Zur Unterdrückung der Anregungswellenlänge wurde ein optisches Filter unterhalb der Detektordiode angesetzt. Die Diskussion von Gleichung 4.14 zeigt, dass bereits kleine Ungenauigkeiten in der Konzentration das Ergebnis stark verfälschen können. Auch die proportionalen Faktoren in Gleichung 4.14 führen rasch zu bemerkbaren Änderungen. Ebenfalls wurde die Sammeleffizienz über den Raumwinkel bestimmt und die Abschätzung berücksichtigt nicht alle Flächen in der unmittelbaren Umgebung von Kapillare und Detektor.

Die auf dem ALM integrierten flüssigen Lichtwellenleiter wurden im ersten Konzept nach Kriterien für eine gute Befüllbarkeit und mit einer zylindrischen Fokussierlinse an der Analysekapillare anhand der Brechungsindizes von SU-8, Glas und Methylenjodid entworfen. Eine analytische Beschreibung der entworfenen Struktur war geschlossen nicht möglich. Daher wurde im folgenden Entwicklungsschritt ein invertierter flüssiger Rippenwellenleiter für den ALM entwickelt, der mit Hilfe der EIM numerisch beschrieben werden konnte. Die Struktur wurde dazu in drei Teilbereiche planarer Lichtwellenleiter aufgeteilt. In Abhängigkeit der verwendeten Materialien wurden für die Dimensionen die Werte $d_2 = 15 \mu\text{m}$, $d_1 = 2 \mu\text{m}$ und $d_3 = 16,75 \mu\text{m}$ ermittelt, für die die Struktur in die ALM-Technologioplattform integrierbar ist. Im möglichen Winkelbereich des einfallenden Lichtes können bis zu 16 ausbreitungsfähige Moden in Längs- und Querrichtung entstehen. Das resultierende Brechzahlprofil entspricht dem eines rotationssymmetrischen Wellenleiters mit einem über dem Radius abfallenden Brechungsindex. Somit wird jede einfallende Welle mit überwiegend TE-Anteilen zum Mittelpunkt des Kerns hin geleitet, wodurch Verluste im Bereich der Ecken minimiert werden.

Das TCO stellt zwar einen hervorragenden jedoch gegenüber chemischen Reagenzien empfindlichen Frontkontakt dar. Der Flächenwiderstand des TCO ist homogen bzw. nahezu konstant und hat in der Substratmitte einen Wert von $32,8 \Omega/\square$. Der bei 1301 nm elipsiometrisch bestimmte Brechungsindex des TCO beträgt $n = 1,83 \pm 0,01$ und die gleichzeitig ermittelte Schichtdicke beträgt $d = (224,93 \pm 0,77) \text{ nm}$. Die untersuchte TCO-Schicht weist im UV-Bereich eine hohe Absorption bis zu Wellenlängen von ca. 355 nm auf. Wird die Photonenenergie kleiner als die optische Bandlücke, so steigt die Transmission an und bleibt über den gesamten sichtbaren Spektralbereich bis in den nahen NIR-Bereich mit ca. 90% hoch.

Der Brechungsindex des Polymers SU-8 wird nur sehr vage im Bereich von 1,57 bis 1,7 in der Literatur angegeben. Die Untersuchung mit Hilfe der Messung des BREWSTER-Winkels ergab für das verwendete Glassubstrat CG7059 einen Brechungsindex von $n \approx 1,531$ und für das SU-8 2015 von $n \approx 1,657$ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 632,8 \text{ nm}$. Der Vergleich mit den am MPI angefertigten Messungen des spektralen Verlaufs von Brechungsindex und Extinktionskoeffizient bestätigt die angestellten Untersuchungen.

Zum Verständnis der Funktionsweise der a-Si:H pin-Diode im Sperrbetrieb wurde der örtliche Verlauf der elektrischen Feldstärke, der Energiebänder und der Ladungsträgerkonzentrationen diskutiert. Der Bandverlauf der pin-Diode ähnelt dem eines pn-Übergangs, bei dem jedoch die Raumladungszone mittels der i-Schichtdicke aufgeweitet wird. Dies gilt ebenso für den Verlauf der Ladungsträgerkonzentrationen, wobei jedoch die beleuchtungsabhängige Injektion von Ladungsträgern berücksichtigt wird.

Die an den hergestellten Dünnschichtdetektoren vermessenen Dunkel- und Hellstromkennlinien weisen den für **a-Si:H** pin-Dioden typischen Verlauf auf. Die erreichten Dunkelströme von ca. $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ liegen eine Größenordnung über dem von STREET angegebenen Grenzwert des Dunkelstroms von ca. 10^{-11} A/cm^2 . Die spektrale Empfindlichkeit einer **a-Si:H** pin-Diode zeigt eine Begrenzung bei höheren Wellenlängen aufgrund des Bandabstandes (ab ca. 800 nm) und bei kurzwelligem Licht (ab ca. 300 nm) eine Beschränkung aufgrund der Eindringtiefe.

Die dargestellten experimentellen Untersuchungen demonstrieren die Funktionalität der vorgestellten optischen Komponenten für den **ALM**. Die erstmalige Inbetriebnahme des flüssigen Lichtwellenleiters erläutert anhand detaillierter Querschnittsdarstellungen die Probleme bei der Einkopplung der Anregungslichtwellenlänge in eine 15 bis $25 \mu\text{m}$ dicke fluidische Schicht aus SU-8. Die Lösung, eine präparierte Glasfaser entlang einer keilförmig zulaufenden Faserführung im SU-8 zwischen Glassubstrat und Deckglas stirnflächig an den Lichtwellenleiterkern zu positionieren, wurde daher für ein neues Layout entwickelt. Hierbei liegt die Faser planar auf dem Substrat und lässt sich dort mittels einer Klebung fixieren.

Die mikroskopischen Beobachtungen an der Analysekapillare zeigen vielversprechende Ergebnisse. Zwar wurde beobachtet, dass an den strukturierten Kapillarwänden aus SU-8 sowohl im Lichtwellenleiter selbst als auch in unmittelbarer Nähe der Analysekapillare Anregungslicht als Streuverlust aufgrund der Grenzflächenrauigkeit aus- bzw. eintritt, der Großteil des Anregungslichtes jedoch tritt wie beabsichtigt durch die im SU-8 strukturierte Zylinderlinse an der Grenze zur Analysekapillare aus. Die hohe Anzahl an ausbreitungsfähigen Moden im Lichtwellenleiter kommt der Forderung, eine große Lichtleistung zu übertragen, entgegen. Lokal definierte Beleuchtungsprofile innerhalb der Analysekapillare zu realisieren wird dadurch aber schwieriger. Neu entwickelte flüssige Kernsubstanzen, **ortho-Dibrombenzol (ODBB)** und **Dimethylnaphthalin (DMN)**, weisen im Vergleich zum Methylenjodid bessere spektrale Eigenschaften auf. Besonders **ODBB** erreicht bei 375 nm noch eine Transmission von 65 % in einer 10 mm Küvette.

Die auf Fluoreszenz beruhende Steigerung des Lichtanteils *pH*-Wert-sensitiver Anthracenderivate konnte mit Hilfe des **ALM** detektiert werden. Die beiden Spezies der Anthracenderivate wiesen dabei einen **STOKE'S**-Shift von beinahe 100 nm zwischen ihrer unprotonierten (Ox) und ihrer protonierten (Ox – H⁺) Form auf. Die Verwendung eines Dreischichtfiltersystem aus **TCO** und Siliziumnitrid konnte wegen seiner unzureichenden Performance keinen nennenswerten Beitrag zur Unterdrückung des Anregungslichtes liefern. Die ermittelte Grenze der minimal detektierbaren Stoffmenge von $\sim 5,25 \text{ fmol}$ liegt größenordnungsmäßig im Bereich international erreichter Limits von $\sim 7,5 \text{ fmol}$ für vergleichbare Untersuchungstechniken.

Das speziell zur elektrochemilumineszenten Detektion entwickelte Sensormolekül ist in der Lage parallel Metallionen wie Blei (Pb²⁺), Quecksilber (Hg²⁺) und Kupfer (Cu²⁺) zu detektieren. Es wurde eine **ECL**-Reaktion des Sensormoleküls auf dem **ALM** in einem Messvolumen von $1,2 \text{ nl}$ realisiert. Die Lumineszenzzunahme Hg²⁺ wurde mit $I/I_0 = 8,2$ ermittelt, daher weist der **ECL**-Komplex seine höchste Sensitivität für Quecksilberionen auf. Die über einen Konzentrationsbereich von drei Größenordnungen durchgeführte Studie zeigt, dass sich das lumineszierende Molekül bis zu einer Konzentration von $\sim 66 \text{ nM}$ noch nachweisen lässt. Diese Intensität steigt unter Anwesenheit von Quecksilberionen nochmals um den Faktor 8,2. Die von **ARORA** erreichte Detektionsgrenze von 100 nM , ebenfalls mit einem Ruthenium(II)-Komplex, bestätigt die durchgeführte Studie.

A Abkürzungsverzeichnis

AC	alternate current
ALM	applikationsspezifischer Lab-on-Microchip
ASIC	application specific integrated circuit
a-Si:H	hydrogenisiertes amorphes Silizium
BPM	beam propagation method
CFDRC	computational fluid dynamics research cooperation
CMOS	complementary metal oxide semiconductor
CPM	constant photocurrent measurement
Cμ	Forschungszentrum für Mikro- und Nanochemie und -Technologie
DC	direct current
DMN	Dimethylnaphthalin
DOS	density of states
DRIE	deep reactive ion etching
ECL	Elektrochemilumineszenz
EIM	Effektiv-Index-Methode
HOMO	highest occupied molecular orbital
IMT	Institut für Mikrosystemtechnik
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenzanalyse
LUMO	lowest occupied molecular orbital
MPI	Max Planck Institut für Polymerforschung
NIR	near infrared
ODBB	ortho-Dibrombenzol
OEIC	optoelectronic integrated circuit
PDMS	Polydimethylsiloxan
PECVD	plasma enhanced chemical vapor deposition
PVD	physical vapor deposition
REM	Rasterelektronenmikroskop
TCO	transparent conductive oxide
TFA	thin film on ASIC
UV	ultraviolett
μTAS	micro total analysis systems

B Abbildungsverzeichnis

1.1	Prinzipschaubild eines ALM.	3
1.2	Entwickelte Messeinrichtung für einen ALM.	5
2.1	Zustandsdichte und Bandstruktur von amorphem Silizium.	8
2.2	Modell der Zustandsdichte für amorphes Silizium.	9
2.3	Optischer Absorptionskoeffizient von amorphem Silizium.	12
2.4	Schematische Darstellung des FRANK-CONDON-Prinzips.	17
2.5	Schematische Darstellung des JABLONSKI-Diagramms.	18
2.6	Geometrie und prinzipieller Strahlverlauf eines planaren Lichtwellenleiters.	22
2.7	Moden eines planaren Lichtwellenleiters mit den Parameter d_c	24
3.1	Querschnitt eines ALMs auf einem Siliziumsubstrat.	29
3.2	Herstellung eines monolithisch integrierten ALMs auf einem Glassubstrat.	31
3.3	Prozessschritte a)-d) des Deckglases für einen ALM im 3-Masken-Prozess.	32
3.4	Prozessschritte e)-h) des Deckglases für einen ALM im 3-Masken-Prozess.	33
3.5	Belichtungshalterung mit Kavitäten zur Aufnahme der Deckglassubstrate.	34
3.6	Superposition zweier sich gegenüberliegender Justagemarken.	34
3.7	Inhomogene Beschichtung beim Deckglassubstrat.	35
3.8	Wülste des Photolacks auf dem Deckglassubstrat nach dem Schleudern.	35
3.9	Layout des ALM mit Experimenten für den 3-Masken-Prozess.	36
3.10	Querschnitt durch den ALM basierend auf einem Glassubstrat.	37
3.11	Prozessschritte a)-j) zur Herstellung des Deckglases für einen ALM im 4-Masken-Prozess.	38
3.12	Halterung aus Teflon für mehrere Deckglassubstrate.	39
3.13	Detail der Halterung aus Teflon für mehrere Deckglassubstrate.	39
3.14	Halterung aus Edelstahl für Transport und Lagerung.	40
3.15	Halterung aus Edelstahl zur Aufnahme der Deckglassubstrate.	40
3.16	Belichtungshalterung basierend auf einem Siliziumsubstrat.	41
3.17	Darstellung der Anordnung der Materialien in den Schichten eines ALMs.	41
3.18	Konzept zur Realisierung des flüssigen Lichtwellenleiters für den ALM.	42
3.19	Schematische Darstellung der Faser-Chip-Kopplung.	43
4.1	Geometrie zur Abschätzung der eingestrahnten Photonen.	46
4.2	Vergleich des Verhältnisses n_{ph} zur gesamten Kugeloberfläche.	47
4.3	Photonendichte eines einzelnen strahlenden Moleküls auf dem Detektor.	47
4.4	Absorptionsfaktor als Funktion des Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$	49
4.5	Brechzahlen als Funktion der Wellenlänge für Materialien des ALM.	50
4.6	Mikrophotographie einer pin-Diode mit <i>Pinhole</i> (4-Masken-Prozess).	51
4.7	Rückansicht einer pin-Diode mit <i>Pinhole</i> (4-Masken-Prozess).	51
4.8	Querschnitt des invertierten flüssigen Rippenwellenleiters.	54
4.9	Anordnung in drei verschiedene planare Lichtwellenleiter nach der EIM.	56
4.10	Moden ($M = m + 1$) des planaren Lichtwellenleiters 1 und 3.	58
4.11	Moden ($M = m + 1$) des planaren Lichtwellenleiters 2.	58

4.12	Relativer effektiver Brechungsindex des planaren Lichtwellenleiters 1 und 3.	58
4.13	Relativer effektiver Brechungsindex des planaren Lichtwellenleiters 2.	58
4.14	Einfallswinkel der ersten Mode in Abhängigkeit der Dicke d_1	59
4.15	Einfallswinkel ϑ als Funktion des Grenzwinkels, $d_2 = 15\mu m$	61
4.16	Einfallswinkel ϑ als Funktion des Grenzwinkels, $d_2 = 50\mu m$	61
4.17	Relativer effektiver Brechungsindex des invertierten Rippenwellenleiters. . .	62
5.1	Wurtzitstruktur von Zinkoxid (ZnO).	66
5.2	Bestimmung des Flächenwiderstandes mit der Vier-Punkt-Methode.	67
5.3	Homogenität des Flächenwiderstandes auf einem Glassubstrat.	68
5.4	Verlauf der Transmission, Reflexion und Absorption einer ZnO : Al-Schicht.	69
5.5	Schematische Skizze zur Erläuterung des BREWSTER-Winkels.	70
5.6	Bestimmung des Brechungsindex mit Hilfe der BREWSTER-Auslöschung.	71
5.7	Verlauf des Brechungsindex und des Extinktionskoeffizienten von SU-8 2015.	73
5.8	Geometrievorgabe und Verlauf der Feldstärke, der Energiebänder und der Ladungsträgerkonzentrationen.	75
5.9	Stromdichte als Funktion der Spannung einer a-Si:H pin-Diode.	76
5.10	Mikrophotographien der nach dem 4-Masken-Prozess hergestellten pin- Dioden.	77
5.11	Topologie und REM-Aufnahme der pin-Diode auf einem oxidierten Silizi- ums substrat.	78
5.12	Spektrale Empfindlichkeit einer a-Si:H pin-Diode.	79
6.1	Querschnitt durch eine Reservoiröffnung des ALM mit Glasdeckel.	82
6.2	Maßstabsgetreue Skizze zum Versuchsaufbau an der Waveguide.	82
6.3	Experimenteller Aufbau des integrierten flüssigen Lichtwellenleiters	83
6.4	Anordnung zum Einkoppeln eines Laserstrahles in eine Glasfaser	83
6.5	REM-Aufnahme der Struktur des flüssigen Lichtwellenleiters.	84
6.6	Fluoreszenzanregung von Rhodamin B im Analysekanal ohne Filter	84
6.7	Fluoreszenzanregung von Rhodamin B im Analysekanal mit Filter	84
6.8	Resultierende Strahlungsprofile in der Analysekapillare.	85
6.9	Fluoreszierende Marker im Analysekanal mit und ohne Filter.	85
6.10	Prinzipieller Aufbau der Analysestrecke und Mikrophotographie einer la- minaren Analytströmung.	86
6.11	Exemplarische Filtertransmission für Rhodamin-B 610	87
6.12	Exemplarische Filtertransmission für Rhodamin-6G 590	87
6.13	Wellenlängenabhängige Transmissionsdaten zur Lichtwellenleitung.	87
6.14	Chipphotographie eines ALM basierend auf einem Glassubstrat.	88
6.15	Zweiteilige Mikrophotographie der Durchflusszytometerstruktur.	89
6.16	Strukturformeln des unprotonierten Ox und des protonierten Ox – H ⁺ Anthracenderivates.	90
6.17	UV-Titration des Anthracenderivates Ox mit Salzsäure HCl.	91
6.18	Normalisierte Fluoreszenzspektren der Anthracenderivate Ox und Ox – H ⁺	91
6.19	Aufbau zur fluoreszenten Detektion in der Messbox.	92
6.20	Probenhalter mit ALM und Kontaktnadeln.	92
6.21	Stromdichte als Funktion der Spannung für eine a-Si:H basierte pin-Diode.	93
6.22	Spektrale Empfindlichkeit der a-Si:H basierten pin-Diode auf dem ALM.	93
6.23	Transmission, Reflexion und Absorption als Funktion der Wellenlänge.	93
6.24	Visualisierte hydrodynamische Fokussierung.	93

6.25	Normalisierte logarithmische Darstellung der Detektorintensität.	94
6.26	Konzept eines chemischen Sensormoleküls für Metallionen.	96
6.27	Photographie und Detailvergrößerung eines ALM.	97
6.28	Mikrophotographien der hergestellten ECL-Teststruktur.	97
6.29	Photographie des Potentiostaten und schematisches Ersatzschaltbild der Messzelle.	98
6.30	Strukturformel der Rutheniumkomplexverbindung und des Koreaktanten.	100
6.31	ECL-Spektren des Komplexes 1 für verschiedene Metallionen.	100
6.32	ECL-Intensität von 1 als Funktion der Wellenlänge.	101
6.33	Titrationendiagramm der ECL-Intensität für Quecksilberionen.	101
6.34	Schematische Darstellung des multifunktionalen Messplatzes.	102
6.35	Stromdichte als Funktion der Spannung.	104
6.36	Spektrale Empfindlichkeit der verwendeten a-Si:H pin-Diode.	104
6.37	ECL-abhängiger Detektorstrom als Funktion der Zeit.	105
6.38	Empfindlichkeit des ECL-Detektorstroms als Funktion der Konzentration.	105
D.1	Veranschaulichung der Wellenausbreitung im idealen Medium.	126
D.2	Wellenvektorkomponenten an einer Grenzschicht.	127
D.3	Betrachtung der Vorgänge an einer Grenzschicht nicht idealer Medien.	128

C Tabellenverzeichnis

4.1	Prozentualer Anteil der durch den Detektor abgedeckten Kugelfläche in Abhängigkeit des Detektorabstandes r_K	47
4.2	Auswertung und Ermittlung der Modenanzahl sowie der relativen effektiven Brechungsindizes	59
5.1	Ablesewerte des Auslenkungswinkels bei BREWSTER-Auslöschung.	72
6.1	Werte zu Lebensdauer, Extinktion und Quanteneffizienz für das verwendete Anthracenderivat	91
E.1	Prozessprotokoll zur Herstellung des Trägersubstrates mit Fluidiksystem .	135
E.2	Prozessprotokoll zum Bonden der Substrate	138
E.3	Prozessprotokoll zur Herstellung des Deckglases im 3 Masken-Prozess . . .	139
E.4	Prozessprotokoll zur Herstellung des Deckglases im 4 Masken-Prozess . . .	143

D Maxwell Gleichungen

MAXWELL's bedeutsame Schlussfolgerung 1864: „Wenn sich ein elektromagnetisches Feld wie eine Lichtwelle ausbreitet, dann ist das Licht nichts anderes als eine elektromagnetische Welle, dann ist das Licht elektromagnetischer Natur und folgt elektromagnetischen Gesetzen“ (aus [Bae97]).

Diese Beschreibung folgt der Idee des Welle-Teilchen-Dualismus mit der sich die beobachtbaren Eigenschaften von Licht beschreiben lassen. Auf der einen Seite gibt es den photoelektrischen Effekt, der sich durch Wechselwirkungen von Photonen und Elektronen im Halbleiter beschreiben lässt. Dem gegenüber stehen Welleneigenschaften wie Beugung und Brechung, die mit dem Teilchenmodell nicht zu erklären sind. Um auch solche Eigenschaften des Lichtes beschreiben zu können, wird Licht als elektromagnetische Welle aufgefasst und demzufolge ist Licht als eine Lösung der MAXWELL'schen-Gleichungen zu verstehen.

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{G} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{D.1})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{D.2})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{D.3})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (\text{D.4})$$

Des weiteren sind noch die Materialgleichungen zu beachten:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{D.5})$$

$$\vec{G} = \sigma \vec{E} \quad (\text{D.6})$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} . \quad (\text{D.7})$$

Von besonderem Interesse sind dabei die Materialgleichungen, da diese wichtige Erkenntnisse für die Herstellung eines Wellenleiters liefern. In ihrer Struktur und Form entstanden die folgenden Seiten zu den MAXWELL'schen Gleichungen im Rahmen einer betreuten studentischen Gruppenarbeit der Lehrveranstaltung des [IMT](#) zur fortgeschrittenen Halbleiter- und Mikroelektronik [BTR05] und wurde der Vollständigkeit halber in den Anhang der Dissertation aufgenommen.

D.1 Materialgleichungen

Die Leitfähigkeit σ verknüpft die Feldstärke \vec{E} mit der Stromdichte \vec{G} . Freie Ladungsträger bewegen sich aufgrund der Temperatur mit der so genannten Driftgeschwindigkeit v_i , wobei der Index i die verschiedenen Ladungsträger berücksichtigt. Unter Anwesenheit eines elektrischen Feldes erfolgt diese Bewegung gerichtet und es kommt zu einem Stromfluss. Demzufolge setzt sich die Leitfähigkeit folgendermaßen zusammen:

$$\sigma = \sum_i n_i b_i q_i . \quad (\text{D.8})$$

Dabei stellt $|b_i|$ die Beweglichkeit der Ladungsträger i , q_i ihre Ladung und n_i den volumenbezogenen Anteil der Ladung dar. Bei höheren Frequenzen (oberhalb der Relaxationsfrequenz) tritt der Anteil der Leitungsstromdichte im Vergleich zur Verschiebungsstromdichte $\frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$ in den Hintergrund, da die Ladungsträger nur eine begrenzte Bewegungsmöglichkeit aufgrund der interatomaren Bindungsverhältnisse aufweisen. Für niedrigere Frequenzen ist es genau umgekehrt.

Nun zur Beschreibung des Begriffes der Permeabilität: Es ergibt sich ein linearer, skalarer, lokaler und frequenzabhängiger Zusammenhang zwischen den Spektralkomponenten von \vec{D} und \vec{E} sowie zwischen \vec{B} und \vec{H} .

$$\vec{D} = \varepsilon_r(\vec{r}, \omega) \varepsilon_0 \vec{E} \quad (\text{D.9})$$

$$\vec{B} = \mu_r(\vec{r}, \omega) \mu_0 \vec{H} \quad (\text{D.10})$$

Die definierten Größen $\varepsilon_r(\vec{r}, \omega)$ und $\mu_r(\vec{r}, \omega)$ werden als relative Dielektrizitätskonstanten bzw. als relative Permeabilitätskonstanten bezeichnet. Um Verluste in einem Wellenleiter beschreiben zu können ohne einen Strom fließen zu lassen, werden diese dimensionslosen Größen im allgemeinen komplex angesetzt.

$$\underline{\varepsilon_r(\vec{r}, \omega)} = \varepsilon_r'(\vec{r}, \omega) - j\varepsilon_r''(\vec{r}, \omega) \quad (\text{D.11})$$

$$\underline{\mu_r(\vec{r}, \omega)} = \mu_r'(\vec{r}, \omega) - j\mu_r''(\vec{r}, \omega) \quad (\text{D.12})$$

Hierin beschreiben die Realteile die reaktiven Wirkungen der Materie. Das heißt die periodische Speicherung von elektrischer bzw. magnetischer Feldenergie im Material. Der Imaginärteil beschreibt hingegen die dissipative Wirkung, also laufende Umwandlung der Feldenergien in andere Energieformen, wie z. B. Wärme. Daraus resultiert der so genannte Verlustwinkel.

$$\tan(\delta(\omega)) = \frac{|\varepsilon_r''(\omega)|}{\varepsilon_r'(\omega)} \quad (\text{D.13})$$

Für die Betrachtung eines Wellenleiters für so genannte optische Frequenzen sind in erster Linie nur Materialien mit $\mu_r'' = 0$ interessant, woraus sich ergibt $\mu_r = \mu_r'$, das in den meisten Fällen gebräuchlicher Materialien zusätzlich noch mit $\mu_r = 1$ angesetzt werden kann.

Um den Unterschied zwischen leerem und nichtleerem Raum besser charakterisieren zu können, wurde die Suszeptibilität eingeführt. Es wird auch hier zwischen magnetischer und elektrischer Suszeptibilität unterschieden.

$$\varepsilon(\vec{r}, \omega) = 1 + \chi(\vec{r}, \omega) \quad (\text{D.14})$$

$$\mu(\vec{r}, \omega) = 1 + \chi_{mag}(\vec{r}, \omega) \quad (\text{D.15})$$

Der größte Vorteil der Betrachtung von Materialien mit Hilfe der Suszeptibilität liegt darin, dass eine additive Überlagerung der verschiedenen dielektrischen und magnetischen Effekte in Materialgemischen möglich ist.

$$\chi = \sum_v \alpha_v \chi_v \quad (\text{D.16})$$

Hierin bezeichnet α_v den Volumenanteil und χ_v die Suszeptibilität der Komponente V . Die Lichtgeschwindigkeit in einem idealen Medium berechnet sich aus

$$c_0 = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}} \quad (\text{D.17})$$

Im nichtidealen Medium verringert sich die Lichtgeschwindigkeit zu

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_r \mu_0 \varepsilon_r \varepsilon_0}}. \quad (\text{D.18})$$

Da die ε_r auch komplex werden kann, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \underline{c} &= \frac{1}{\sqrt{\mu_r \mu_0 \underline{\varepsilon}_r \varepsilon_0}} \\ \underline{c} &= \frac{c_0}{\sqrt{\mu_r \underline{\varepsilon}_r}}. \end{aligned} \quad (\text{D.19})$$

Diese Beziehungen zeigen deutlich, wie eng Licht bzw. Lichtausbreitung mit den Materialparametern korrelieren.

Der wichtigste Parameter zur Beschreibung von optischen Wellenleitern ist der, im allgemeinen Fall komplexe, Brechungsindex n . Er hängt direkt mit den elektromagnetischen Materialparametern zusammen.

$$n^2 = \frac{\mu \varepsilon}{\mu_0 \varepsilon_0} = \varepsilon_r \mu_r \quad (\text{D.20})$$

Wird eine komplexe relative Permeabilität angesetzt, so muss auch der Brechungsindex komplex geschrieben werden.

$$\begin{aligned} \underline{n} &= n' + jn'' \\ (n' - jn'')^2 &= \mu_r (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'') \\ n'^2 - n''^2 = \mu_r \varepsilon_r' & \quad 2n'n'' = \mu_r \varepsilon_r'' \end{aligned} \quad (\text{D.21})$$

Dieser Zusammenhang lässt sich direkt mit der Veränderung der Lichtgeschwindigkeit im nichtidealen Medium vergleichen.

$$\underline{n} = \frac{c_0}{\underline{c}} \quad (\text{D.22})$$

D.2 Lösung der Maxwell'schen Gleichungen in Dielektrika

Bei genauer Betrachtung der MAXWELL'schen Gleichungen im homogenen Medien wird folgender Zusammenhang ersichtlich:

$$\dots \vec{D} \xrightarrow{\frac{\partial}{\partial t}} \vec{H} \xrightarrow{\mu} \vec{B} \xrightarrow{\frac{\partial}{\partial t}} \vec{E} \xrightarrow{\varepsilon} \vec{D} \dots$$

Dies bedeutet, dass es sich um ein schwingungsfähiges System handelt, welches unter bestimmten Bedingungen zeitlich als auch örtlich periodisch durchlaufen wird, da die Gleichungen sowohl die zeitlichen als auch die örtlichen Zusammenhänge beschreiben. Demnach kann folgende Differentialgleichung aufgestellt werden.

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \times \vec{B} \\ &= -\mu \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \times \vec{H} \\ &= -\mu \frac{\partial}{\partial t} \left(\vec{G} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) \\ &= -\mu \frac{\partial}{\partial t} \left(\sigma \vec{E} + \frac{\partial \varepsilon \vec{E}}{\partial t} \right) \\ &= -\mu \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \end{aligned} \quad (\text{D.23})$$

Unter Anwendung des Entwicklungssatzes bei der Aufspaltung des doppelten Kreuzproduktes erhält man:

$$\Delta \vec{E} - \vec{\nabla} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \mu\sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}. \quad (\text{D.24})$$

Der Anteil $\vec{\nabla} \vec{\nabla} \cdot \vec{E}$ lässt sich in $\epsilon \vec{\nabla} \vec{\nabla} \cdot \vec{D}$ umformen, unter der Annahme eines homogenen Mediums ($\epsilon_r(\vec{r}, \omega) = \epsilon_r(\omega) \neq f(\vec{r})$ ist). Wenn nun Raumladungsfreiheit angenommen wird, was in einem Wellenleiter durchaus sinnvoll ist, vereinfacht sich durch $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho$ mit $\rho = 0$ der Ausdruck $\epsilon \vec{\nabla} \vec{\nabla} \cdot \vec{D}$ zu Null. Dadurch vereinfacht sich die Differentialgleichung und es ergibt sich die so genannte Telegraphengleichung.

$$\Delta \vec{E} = \mu\sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (\text{D.25})$$

Das gleiche Vorgehen bietet sich auch für die magnetische Induktion an und man erhält die gleiche Differentialgleichung.

$$\Delta \vec{B} - \vec{\nabla} \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = \mu\sigma \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} \quad (\text{D.26})$$

Durch die Quelfreiheit des magnetischen Feldes $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$ lässt sich die Differentialgleichung wie folgt vereinfachen.

$$\Delta \vec{B} = \mu\sigma \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} \quad (\text{D.27})$$

Die formale Lösung einer solchen Differentialgleichung erfolgt durch Separation. Dies bedeutet, es sind drei Differentialgleichungen (für jede Komponente der Vektoren) für das \vec{E} als auch für das \vec{B} Feld unter Berücksichtigung der Randbedingungen zu lösen. An dieser Stelle handelt es sich um eine ebene Welle, die sich im harmonischen Raum ausbreitet. Dies bedeutet, dass es möglich ist mit folgendem Ansatz zu arbeiten.

$$\vec{B} = B_0 e^{-j(\omega t + \vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{e}_B \quad (\text{D.28})$$

$$\vec{E} = E_0 e^{-j(\omega t + \vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{e}_E \quad (\text{D.29})$$

Hierbei repräsentiert \vec{k} den so genannten Wellenvektor, also die Ausbreitungsrichtung der Wellen im Raum. Durch diesen komplexen Ansatz vereinfachen sich die Operatoren der Vektoranalysis. Aus differenzierenden Operatoren werden einfache Vektoroperationen.

$$\vec{\nabla} = -j\vec{k}$$

Daraus ergibt sich, aus der Vereinfachung des ladungsfreien Raumes ($\rho = 0$)

$$\epsilon \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = j\epsilon \vec{k} \cdot \vec{E} = 0. \quad (\text{D.30})$$

Es folgt, dass \vec{k} und \vec{E} senkrecht aufeinander stehen müssen, was bedeutet, dass die Welle transversal in Bezug auf \vec{E} ist. Das gleiche Vorgehen bietet sich auch für die magnetische Induktion an, da ja $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$ ist.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = j\vec{k} \cdot \vec{B} = 0$$

Daraus folgt ebenfalls, dass eine Welle, die die Randbedingungen erfüllt, gleichermaßen transversal zu \vec{B} sein muss. Weiter ergibt sich auch aus den MAXWELL'schen-Gleichungen der Zusammenhang zwischen \vec{B} und \vec{E} .

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{E} &= -j\vec{k} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = j\omega \vec{B} \\ \vec{B} &= -\frac{\vec{k} \times \vec{E}}{\omega}\end{aligned}\quad (\text{D.31})$$

Verknüpft man die Gleichung D.1 und Gleichung D.2, so erhält man

$$\begin{aligned}\frac{1}{\mu} \vec{\nabla} \times \vec{B} &= -\frac{1}{\mu} \vec{\nabla} \times \frac{\vec{k} \times \vec{E}}{\omega} = \kappa \vec{E} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \\ \frac{1}{\mu} j\vec{k} \times \frac{\vec{k} \times \vec{E}}{\omega} &= \frac{j}{\mu\omega} \left(\vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{E}) - \vec{E}(\vec{k} \cdot \vec{k}) \right).\end{aligned}\quad (\text{D.32})$$

Da \vec{k} senkrecht auf \vec{E} steht, ergibt sich

$$\begin{aligned}\frac{1}{\mu} \vec{\nabla} \times \vec{B} &= -\frac{1}{\mu} \vec{\nabla} \times \frac{\vec{k} \times \vec{E}}{\omega} = \kappa \vec{E} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \\ -\frac{j}{\mu\omega} \vec{E}(\vec{k} \cdot \vec{k}) &= -\frac{j}{\mu\omega} \vec{E}|\vec{k}|^2 = \kappa \vec{E} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}.\end{aligned}\quad (\text{D.33})$$

Zusammenfassend kann man schreiben

$$\begin{aligned}-\frac{j}{\mu\omega} \vec{E}|\vec{k}|^2 &= \sigma \vec{E} - j\omega \varepsilon \vec{E} \\ |\vec{k}|^2 &= j\mu\sigma\omega + \mu\omega^2 \varepsilon.\end{aligned}\quad (\text{D.34})$$

Es ergibt sich die Dispersionsbeziehung für den homogenen, ladungsfreien Raum. Nur wenn diese Gleichung erfüllt ist, ist der komplexe Ansatz der elektrischen Feldstärke als auch der der magnetischen Induktion korrekt.

$$|\vec{k}|^2 - j\mu\sigma\omega - \mu\omega^2 \varepsilon = 0 \quad (\text{D.35})$$

Es gibt mehrere Möglichkeiten die Dispersionsbeziehung zu lösen. Alle laufen darauf hinaus, den komplexen Anteil der Gleichung durch Variation der Wellenparameter zu kompensieren, was letztendlich die Welle beschreibt, um damit die Lösbarkeit der Gleichung zu gewährleisten. Eine Möglichkeit, die physikalisch sinnvoll ist, ist die Kreisfrequenz ω komplex anzusetzen. Dies würde bedeuten, unter Anbetracht der komplexen Ansätze für \vec{B} und \vec{E} , dass sich ein exponentieller Dämpfungsterm, in Abhängigkeit von der Zeit, ausbildet. Eine andere Möglichkeit ist der Ansatz eines komplexen Wellenvektors, da damit - durch die Lösungsansätze der Felder - eine abklingende Welle in Abhängigkeit vom Ort realisiert werden kann. Damit ist es möglich, den absorbierenden Charakter von Materialien beschreiben zu können, der vom Weg abhängt. Um in Übereinstimmung mit der einschlägigen Literatur zu bleiben, wird folgende Vereinbarung getroffen:

$$|\vec{k}|^2 - \mu_r \mu_0 \omega^2 \varepsilon_0 \left(\varepsilon_r' + j \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) = 0. \quad (\text{D.36})$$

Demzufolge lässt sich die relative Dielektrizitätskonstante auch komplex schreiben als

$$\underline{\varepsilon_r(\vec{r}, \omega)} = \varepsilon_r'(\vec{r}, \omega) + j \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} = \varepsilon_r' + j\varepsilon_r'' . \quad (\text{D.37})$$

Ist $\varepsilon' \gg \varepsilon''$, so wird das Material als dielektrisch bezeichnet, wobei hingegen $\varepsilon'' \gg 1$ für eine hohe Konzentration freier Ladungsträger spricht, wie sie typischerweise bei Metallen zu finden ist. Der Zusammenhang zwischen komplexem Brechungsindex und komplexer Dielektrizitätskonstante lautet:

$$n'^2 = \frac{n'^2 - n''^2}{2} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_r' \varepsilon_0} \right)^2} + 1 \right) \quad (\text{D.38})$$

$$n''^2 = \frac{n'^2 - n''^2}{2} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_r' \varepsilon_0} \right)^2} - 1 \right). \quad (\text{D.39})$$

Hierin fungiert n' als verallgemeinerte Brechzahl und n'' wird als Extinktionskoeffizient bezeichnet. Der komplexe Ansatz des Wellenvektors lässt sich in folgender Form schreiben:

$$\vec{k} = \vec{\beta} - j\vec{\alpha}.$$

Setzt man diese Beziehung in die Dispersionsgleichung ein, erhält man:

$$j\mu\omega^2\varepsilon_0\varepsilon_r'' - |\vec{\beta}|^2 + |\vec{\alpha}|^2 + j\vec{\beta} \cdot \vec{\alpha} + \mu\omega^2\varepsilon_0\varepsilon_r' = 0. \quad (\text{D.40})$$

Es gilt für $\vec{\beta} = \beta\vec{e}_k$ und $\vec{\alpha} = \alpha\vec{e}_k$ und somit

$$j\mu\omega^2\varepsilon_0\varepsilon_r'' - \beta^2 + \alpha^2 + j\beta\alpha + \mu\omega^2\varepsilon_0\varepsilon_r' = 0. \quad (\text{D.41})$$

Kann diese Vereinfachung nicht getroffen werden, muss die Dispersionsbeziehung für jede Komponente der Vektoren separat berechnet werden. Als Beispiel sei hier der Fall genannt, dass nur eine Dämpfung in z-Richtung eintritt und die eigentliche Wellenausbreitung in x-Richtung stattfindet. Unter diesen Bedingungen erhält man eine inhomogene Welle.

Unter Nutzung der Vereinfachung erhält man:

$$\beta^2 = \omega^2 \frac{\mu\varepsilon_r'\varepsilon_0}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{\varepsilon_r''^2}{\varepsilon_r'^2}} + 1 \right) \quad (\text{D.42})$$

$$\alpha^2 = \omega^2 \frac{\mu\varepsilon_r'\varepsilon_0}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{\varepsilon_r''^2}{\varepsilon_r'^2}} - 1 \right). \quad (\text{D.43})$$

Werden nun wieder die Gleichungen für ε_r'' als auch die Beziehungen $c_0^2 = \frac{1}{\mu_0\varepsilon_0}$ und $n'^2 - n''^2 = \mu_r\varepsilon_r'$ eingesetzt, gilt:

$$\beta^2 = \omega^2 \frac{n'^2 - n''^2}{2c_0^2} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_r'\varepsilon_0} \right)^2} + 1 \right) \quad (\text{D.44})$$

$$\alpha^2 = \omega^2 \frac{n'^2 - n''^2}{2c_0^2} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_r'\varepsilon_0} \right)^2} - 1 \right). \quad (\text{D.45})$$

Vergleicht man dies mit den Ausdrücken für den komplexen Brechungsindex, so ergibt sich:

$$\beta^2 = \left(\frac{\omega}{c_0} n' \right)^2 \quad (\text{D.46})$$

$$\alpha^2 = \left(\frac{\omega}{c_0} n'' \right)^2. \quad (\text{D.47})$$

Betrachtet man den idealen Nichtleiter, also $\sigma = 0$, so gehen die Beziehungen über in

$$\beta^2 = \omega^2 \mu \varepsilon' \quad n''^2 = \left(\frac{\omega}{c_0} n \right)^2 \quad (\text{D.48})$$

$$\alpha^2 = 0 \quad n''^2 = 0. \quad (\text{D.49})$$

Mit $k = \beta + j\alpha$ ergibt sich $k^2 = \beta^2|_{\varepsilon''=0} = \omega^2 \mu \varepsilon'$, woraus wiederum $k = \pm \omega/c$ abgeleitet werden kann.

Um die Ergebnisse besser veranschaulichen zu können, wird nun eine Welle betrachtet, die sich in z-Richtung ausbreitet. Das bedeutet $\vec{k} = k \cdot \vec{e}_z$. Demzufolge muss die elektrische Feldstärke entweder in x-Richtung oder in y-Richtung zeigen; hier sei angenommen, sie zeige in y-Richtung. Demnach ergibt sich, unter Betrachtung einer idealen, ungedämpften Welle:

$$\vec{E} = E_0 \cdot \exp[-j(\omega t + kz)] \cdot \vec{e}_y \quad (\text{D.50})$$

$$\vec{B} = \frac{k \cdot E_0}{\omega} \cdot \vec{e}_x = \frac{k \cdot E_0}{\omega} \cdot \exp[-j(\omega t + kz)] \cdot \vec{e}_x. \quad (\text{D.51})$$

In realer Schreibweise:

$$\Re(\vec{E}) = \Re\{E_0 \cdot \exp[-j(\omega t + kz)]\} \cdot \vec{e}_y = E_0 \cdot \cos(\omega t + kz) \cdot \vec{e}_y \quad (\text{D.52})$$

$$\Re(\vec{B}) = \Re\left(\frac{k \cdot E_0}{\omega}\right) \cdot \vec{e}_x = \frac{k \cdot E_0}{\omega} \cdot \cos(\omega t + kz) \cdot \vec{e}_x. \quad (\text{D.53})$$

Es ist direkt der Zusammenhang zwischen Wellenlänge λ und k zu erkennen, denn beides bezeichnet die Periodizität des Ortes.

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{D.54})$$

Betrachtet man nun den gedämpften Fall also $k = \beta - j\alpha$, so erhält man:

$$\begin{aligned} \vec{E} &= E_0 \cdot \exp[-j(\omega t + \beta z)] \cdot \exp[-\alpha z] \cdot \vec{e}_y \\ &= E_0 \cdot \exp\left[-j\left(\omega t + \frac{\omega}{c_0} n' z\right)\right] \cdot \exp\left[-\frac{\omega}{c_0} n'' z\right] \cdot \vec{e}_y \end{aligned} \quad (\text{D.55})$$

$$\begin{aligned} \vec{B} &= \frac{(-j\alpha + \beta) \cdot E_0}{\omega} \cdot \vec{e}_x \\ &= \frac{(-jn'' + n') \cdot E_0}{c_0} \cdot \exp\left[-j\left(\omega t + \frac{\omega}{c_0} n' z\right)\right] \cdot \exp\left[-\frac{\omega}{c_0} n'' z\right] \cdot \vec{e}_x. \end{aligned} \quad (\text{D.56})$$

Aufgrund der Dämpfungscharakteristik des Materials kommt es zu einem Versatz der Phasenlage zwischen der magnetischen Induktion und der elektrischen Feldstärke.

$$\tan(\vartheta) = -\frac{n''}{n'} \quad (\text{D.57})$$

Damit lassen sich die Ausdrücke auch schreiben als:

$$\vec{B} = \frac{|n| \cdot E_0}{c_0} \cdot \exp\left[-j\left(\omega t + \frac{\omega}{c_0} n' z + \vartheta\right)\right] \cdot \exp\left[-\frac{\omega}{c_0} n'' z\right] \cdot \vec{e}_x \quad (\text{D.58})$$

und wieder den Realteil

$$\Re(\vec{E}) = E_0 \cdot \cos\left(\omega t + \frac{\omega}{c_0} n' z\right) \cdot \exp\left[-\frac{\omega}{c_0} n'' z\right] \cdot \vec{e}_y \quad (\text{D.59})$$

$$\Re(\vec{B}) = \frac{|n| \cdot E_0}{c_0} \cos\left(\omega t + \frac{\omega}{c_0} n' z + \vartheta\right) \cdot \exp\left[-\frac{\omega}{c_0} n'' z\right] \cdot \vec{e}_x. \quad (\text{D.60})$$

Man kann deutlich sowohl den exponentiellen Abfall in z -Richtung als auch die Phasendrehung der magnetischen Induktion erkennen. Daher kann man den Begriff der Eindringtiefe ableiten. Diese bezeichnet die Tiefe, die eine Welle in ein Material eindringt, bis ihre Amplitude um den Faktor e^{-1} abgedämpft worden ist.

$$d_i = \frac{1}{|\alpha|} \quad (\text{D.61})$$

Betrachtet man die Zusammenhänge zwischen α und n'' , so ist es auch möglich zu schreiben:

$$d_i = \frac{c_0}{\omega n''} = \frac{c_0}{2\pi f n''} = \frac{\lambda_0}{2\pi n''} \quad (\text{D.62})$$

Im ungedämpften Fall hingegen findet keine Phasendrehung der Felder zueinander statt. Damit geht die Eindringtiefe wegen $n'' = 0$ gegen unendlich und die Welle kann sich ungehindert im Raum ausbreiten. Abbildung D.1 veranschaulicht die Wellenausbreitung im idealen Medium zu einem konstanten Zeitpunkt ohne Berücksichtigung der Amplitudenverhältnisse.

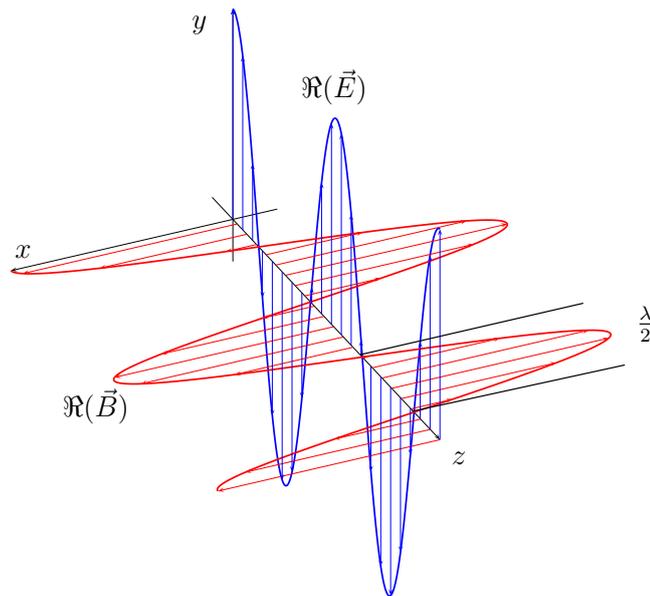


Abb. D.1: Veranschaulichung der Wellenausbreitung im idealen Medium zu einem konstanten Zeitpunkt.

D.3 Reflexion und Brechung in verlustbehafteten Medien

Betrachtet wird eine TE-Welle, die auf eine Grenzschicht zwischen zwei Medien trifft, um die grundsätzliche Funktionsweise eines Wellenleiters zu erläutern. Abbildung D.2 zeigt dazu die schematische Darstellung der Wellenvektorkomponenten an einer Grenzschicht.

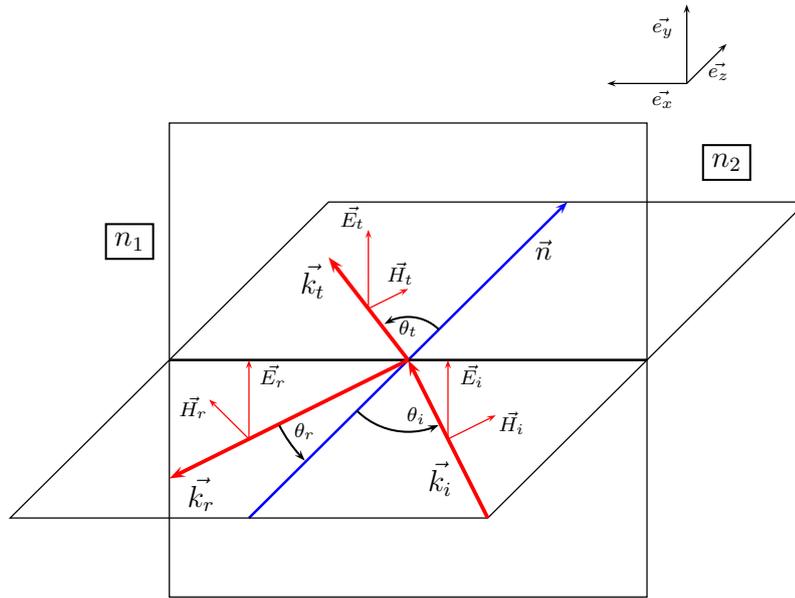


Abb. D.2: Schematische Darstellung der Wellenvektorkomponenten an einer Grenzschicht.

An der Grenzfläche gelten die Randbedingungen, dass die Tangentialkomponente von \vec{E} und \vec{B} und die Normalkomponente von \vec{H} und \vec{D} stetig sind. In vektorieller Schreibweise ergibt sich der Zusammenhang wie folgt:

$$\begin{aligned} \vec{n} \cdot \vec{D}_1 &= \vec{n} \cdot \vec{D}_2 & \vec{n} \cdot \vec{B}_1 &= \vec{n} \cdot \vec{B}_2 \\ (\vec{n} \times \vec{E}_1) \times \vec{n} &= (\vec{n} \times \vec{E}_2) \times \vec{n} & (\vec{n} \times \vec{B}_1) \times \vec{n} &= (\vec{n} \times \vec{B}_2) \times \vec{n} . \end{aligned} \quad (\text{D.63})$$

Weiterhin geht aus der Lösung der MAXWELL'schen Gleichungen hervor, dass sich die Feldkomponenten folgendermaßen darstellen lassen:

$$\vec{B} = B_0 \cdot \exp \left[-j(\omega t + \vec{k} \cdot \vec{r}) \right] \quad (\text{D.64})$$

$$\vec{E} = E_0 \cdot \exp \left[-j(\omega t + \vec{k} \cdot \vec{r}) \right] . \quad (\text{D.65})$$

Betrachtet man die verschiedenen Halbräume mit den so angesetzten Wellen, so können folgende Beziehungen untersucht werden. Im Halbraum 2 mit $n = n_2$ gilt

$$\vec{E} = \vec{E}_t \quad (\text{D.66})$$

und im Halbraum 1 mit $n = n_1$ wiederum

$$\vec{E} = \vec{E}_r + \vec{E}_i . \quad (\text{D.67})$$

Für inhomogene Medien ist diese einfache Betrachtung jedoch nicht mehr möglich. Man verwendet daher folgenden Ansatz aus [MP69] und [Fou94]. Zur Veranschaulichung dient Abbildung D.3.

Aufgrund der nicht dämpfungsfreien Materialien ergeben sich bei genauer Betrachtung noch weitere Zusammenhänge, die eine inhomogene Welle im Medium 2 erwarten lassen, da auch die Dämpfung der transmittierten Welle vom Abstand des Betrachtungspunktes der einfallenden Welle abhängt. Verfolgt man die Wege von 1 über 0 zu 2 und

die Wege von 1' über 0' zu 2', so werden die Wellen auf dem Weg 1-0 und 0'-1' als auch 0-2 und 0'-2' unterschiedlich gedämpft. Demzufolge sind die Ebenen konstanter Phase und die Ebenen konstanter Amplitude nicht mehr parallel zueinander - im Gegensatz zu der reflektierten oder einfallenden Welle. Es ergibt sich eine schräg gedämpfte Welle.

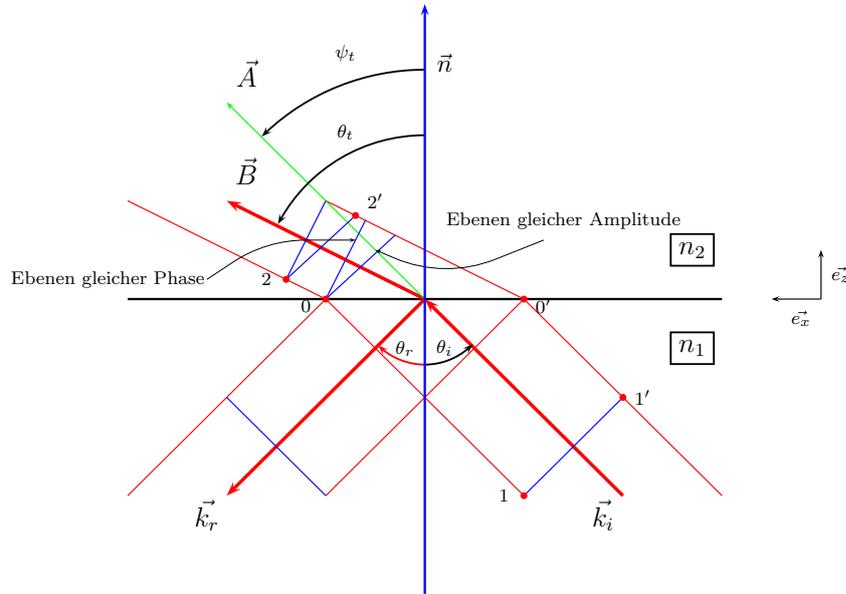


Abb. D.3: Ansatz zur Betrachtung der Vorgänge an einer Grenzschicht nicht idealer Medien.

Da bei der Herleitung der Felder die Vereinfachung getroffen wurde, dass $\vec{\alpha}$ parallel zu $\vec{\beta}$ liegt, sind die daraus resultierenden Felder für diesen Fall - der quergedämpften Welle - nicht anwendbar. Dennoch lassen sich aber Rückschlüsse für die resultierenden Felder schließen, ohne dass die Herleitung komplett revidiert werden muss. Man setzt dazu eine in \vec{A} Richtung wirksame Dämpfungskonstante α_t^* und eine in \vec{B} Richtung wirksame Phasenkonstante β_t^* an.

$$\vec{\alpha}_t^* = \alpha_t^* \cos(\psi_t) \cdot \vec{e}_y + \alpha_t^* \sin(\psi_t) \cdot \vec{e}_x \quad (\text{D.68})$$

$$\vec{\beta}_t^* = \beta_t^* \cos(\theta_t) \cdot \vec{e}_y + \beta_t^* \sin(\theta_t) \cdot \vec{e}_x \quad (\text{D.69})$$

Da die zu erwartende quergedämpfte Welle, im Vergleich zur nicht quergedämpften Welle, die gleiche Dispersionbeziehung nach Gleichung D.40 mit den selben Materialbeziehungen erfüllen muss, kann man eine Beziehung zwischen den beiden herleiten. Als erstes erfolgt der Vergleich der Realteile:

$$|\vec{\alpha}_t^*|^2 - |\vec{\beta}_t^*|^2 = |\vec{\alpha}_t|^2 - |\vec{\beta}_t|^2 . \quad (\text{D.70})$$

Mit den Geometriebeziehungen ergibt sich

$$(\alpha_t^*)^2 - (\beta_t^*)^2 = (\alpha_t)^2 - (\beta_t)^2 . \quad (\text{D.71})$$

Als zweites der Imaginärteil:

$$\vec{\alpha}_t^* \cdot \vec{\beta}_t^* = \vec{\alpha}_t \cdot \vec{\beta}_t , \quad (\text{D.72})$$

wieder unter Berücksichtigung der Geometriebeziehungen

$$\alpha_t^* \beta_t^* \cdot [\sin(\psi_t) \sin(\theta_t) + \cos(\psi_t) \cos(\theta_t)] = \alpha_t^* \beta_t^* \cdot \cos(\theta_t - \psi_t) = \alpha_t \beta_t . \quad (\text{D.73})$$

Um die Stetigkeitsbedingung erfüllen zu können, müssen die elektrischen Feldstärken im Halbraum 1 und 2 an der Grenzschicht gleich sein, da die betrachteten Wellen nur elektrische Feldstärkevektoren aufweisen, die tangential zur betrachteten Grenzfläche stehen. Zur Vereinfachung wird das Koordinatensystem der Anordnung so gewählt, dass $z=0$ gilt.

$$\vec{E}_t|_{z=0} = \vec{E}_r|_{z=0} + \vec{E}_i|_{z=0} \quad (\text{D.74})$$

Da alle beteiligten elektrischen Feldstärkevektoren der TE-Welle die gleiche Richtung haben lässt sich unter Beachtung der Lösung der MAXWELL'schen Gleichung im homogenen Raum schreiben:

$$E_{t0} \cdot e^{-j(\omega_t t + \vec{k}_t \cdot \vec{r})}|_{z=0} = E_{r0} \cdot e^{-j(\omega_r t + \vec{k}_r \cdot \vec{r})}|_{z=0} + E_{i0} \cdot e^{-j(\omega_i t + \vec{k}_i \cdot \vec{r})}|_{z=0} . \quad (\text{D.75})$$

Durch den komplexen Ansatz des Wellenvektors $\vec{k} = \vec{\beta} - j\vec{\alpha}$ lässt sich der Ausdruck umformen zu

$$\begin{aligned} E_{t0} \cdot e^{-\vec{\alpha}_t^* \cdot \vec{r}} e^{-j(\omega_t t + \vec{\beta}_t^* \cdot \vec{r})}|_{z=0} &= E_{r0} \cdot e^{-\vec{\alpha}_r \cdot \vec{r}} \cdot e^{-j(\omega_r t + \vec{\beta}_r \cdot \vec{r})}|_{z=0} + \\ &+ E_{i0} \cdot e^{-\vec{\alpha}_i \cdot \vec{r}} \cdot e^{-j(\omega_i t + \vec{\beta}_i \cdot \vec{r})}|_{z=0} . \end{aligned} \quad (\text{D.76})$$

Um die Stetigkeitsbedingung an der Grenzschicht nicht zu verletzen, muss die Gleichheit der Tangentialkomponenten der elektrischen Feldstärke in beiden Halbräumen zu jedem Zeitpunkt und an jedem Punkt der xy-Ebene in der gegebenen Anordnung erfüllt sein. Um dieser Bedingung gerecht werden zu können, müssen die Exponenten gleich sein.

$$\begin{aligned} \omega_t t + ((\vec{\beta}_t^* - j\vec{\alpha}_t^*) \cdot \vec{r})|_{z=0} \cdot \vec{r}|_{z=0} &= \omega_r t + ((\vec{\beta}_r - j\vec{\alpha}_r) \cdot \vec{r})|_{z=0} \\ &= \omega_i t + ((\vec{\beta}_i - j\vec{\alpha}_i) \cdot \vec{r})|_{z=0} \end{aligned} \quad (\text{D.77})$$

Wegen der Unabhängigkeit vom Zeitpunkt zu dem die Anordnung betrachtet wird, muss die Kreisfrequenz aller Wellen gleich sein.

$$\omega_t = \omega_r = \omega_i = \omega \quad (\text{D.78})$$

Da die Welle, in dieser Anordnung keine y-Komponente hat und das Koordinatensystem festgelegt wurde lässt sich das Skalarprodukt auch schreiben als

$$\begin{aligned} \beta_{tx} \cdot x - j\alpha_{tx} \cdot x &= \beta_{rx} \cdot x - j\alpha_{rx} \cdot x = \beta_{ix} \cdot x - j\alpha_{ix} \cdot x \\ \beta_t^* \cdot \sin(\theta_t) - j\alpha_t^* \cdot \sin \psi_t &= \beta_r \cdot \sin(\theta_r) - j\alpha_r \cdot \sin(\theta_r) = \beta_i \cdot \sin(\theta_i) - j\alpha_i \cdot \sin(\theta_i) . \end{aligned} \quad (\text{D.79})$$

Als erstes erfolgt die Betrachtung der Beziehungen zwischen einfallender und reflektierter Welle. Da der Betrag der Wellenzahl nur von den Materialbeziehungen

$$\beta^2 = \left(\frac{\omega}{c_0} n' \right)^2 \quad (\text{D.80})$$

$$\alpha^2 = \left(\frac{\omega}{c_0} n'' \right)^2 \quad (\text{D.81})$$

bestimmt wird und außerdem einfallende und reflektierte Welle sich im selben Halbraum mit gleichen Brechungsindizes befinden, ergibt sich das Reflexionsgesetz. Es gilt, dass der Imaginärteil und der Realteil gleich sein müssen.

$$\theta_i = \theta_r \quad (\text{D.82})$$

Als zweites erfolgt die Betrachtung der einfallenden und transmittierten Welle. Da sowohl der Realteil als auch der Imaginärteil gleich sein müssen, ergibt sich

$$\frac{\sin(\theta_i)}{\sin(\theta_t)} = \frac{\beta_t^*}{\beta_i} \quad , \quad \frac{\sin(\theta_i)}{\sin(\psi_t)} = \frac{\alpha_t^*}{\alpha_i} \quad . \quad (\text{D.83})$$

Dies beschreibt bei verlustlosen Medien ($n''_{1,2} = 0$), womit $\psi_t = \theta_t$ ist, das Brechungsgesetz von SNELLIUS.

$$\frac{\sin(\theta_i)}{\sin(\theta_t)} = \frac{\beta_t}{\beta_i} = \frac{n'_2}{n'_1} \quad (\text{D.84})$$

In der Betrachtung fehlen noch die Amplituden der elektrischen Felder. Um diese zu erhalten, betrachtet man die Stetigkeit der Tangentialkomponente des magnetischen Feldes. Aus der Gleichung D.2 erhält man

$$\vec{H} = -\frac{j}{\omega\mu} \left(-\frac{\partial E}{\partial z} \cdot \vec{e}_x + \frac{\partial E}{\partial x} \cdot \vec{e}_z \right) . \quad (\text{D.85})$$

Für die Tangentialkomponente ergibt sich

$$\vec{H}_T = \frac{j}{\omega\mu} \left(\frac{\partial E}{\partial z} \cdot \vec{e}_x \right) = \frac{k_z}{\omega\mu} \cdot E \cdot \vec{e}_x . \quad (\text{D.86})$$

Da in beiden Halbräumen die Tangentialkomponenten an der Grenzschicht ($z=0$) stetig sein müssen erhält man

$$\begin{aligned} \vec{H}_{Tt} &= \vec{H}_{Tr} + \vec{H}_{Ti} \\ \frac{k_{tz}}{\mu_t} \cdot E_t \cdot e^{-j(\omega t + \vec{k}_t \cdot \vec{r})} &= \frac{k_{iz}}{\mu_i} \cdot E_i \cdot e^{-j(\omega t + \vec{k}_i \cdot \vec{r})} + \frac{k_{rz}}{\mu_r} \cdot E_r \cdot e^{-j(\omega t + \vec{k}_r \cdot \vec{r})} . \end{aligned} \quad (\text{D.87})$$

Aus den Kenntnissen der Stetigkeit der Tangentialkomponenten der elektrischen Feldstärke der einfallenden und reflektierten Welle folgt

$$\frac{k_{tz}}{\mu_t} \cdot E_{t0} \cdot e^{-j(\omega t + \vec{k}_t \cdot \vec{r})} = \frac{1}{\mu_i} \cdot e^{-j(\omega t + \vec{k}_i \cdot \vec{r})} \cdot (k_{iz} \cdot E_{i0} + k_{rz} \cdot E_{r0}) . \quad (\text{D.88})$$

Da $|k_i| = |k_r|$ ist - aufgrund des selben Materials in dem sich beide Wellen ausbreiten - kann die Beziehung nur erfüllt werden, wenn für alle Punkte der xy-Ebene gilt $k_i = -k_r$. Daher lässt sich die Beziehung noch weiter vereinfachen.

$$\frac{k_{tz}}{\mu_t} \cdot E_{t0} \cdot e^{-j(\omega t + \vec{k}_t \cdot \vec{r})} = \frac{1}{\mu_i} \cdot e^{-j(\omega t + \vec{k}_i \cdot \vec{r})} \cdot k_{iz} (E_{i0} - E_{r0}) \quad (\text{D.89})$$

Vergleicht man Gleichung D.89 mit Gleichung D.75, so erhält man durch Division der beiden Ausdrücke an der Grenzschicht ($z=0$) eine einfache Beziehung zwischen der transmittierten und einfallenden Welle, da sich die Exponentialfunktionen kürzen lassen.

$$\frac{\mu_t}{k_{tz}} = \frac{\mu_i (E_{i0} + E_{r0})}{k_{iz} (E_{i0} - E_{r0})} \quad (\text{D.90})$$

Ein entsprechender Reflexionsfaktor, der sich in der Photonik immer auf die elektrische Feldstärke definiert, lautet

$$r^s = \frac{E_{r0}}{E_{i0}} . \quad (\text{D.91})$$

Die Beziehung lässt sich für die Betrachtung einer TE-Welle (s-Polarisation) auch umschreiben.

$$\frac{\mu_t}{k_{tz}} = \frac{\mu_i(1+r^s)}{k_{iz}(1-r^s)} \quad (\text{D.92})$$

Es gilt also

$$\begin{aligned} r^s &= \frac{\mu_t k_{iz} - \mu_i k_{tz}}{\mu_t k_{iz} + \mu_i k_{tz}} \\ r^s &= \frac{\mu_t k_i \cos(\theta_i) - \mu_i (\beta_t^* \cos(\theta_t) - j\alpha_t^* \cos(\psi_t))}{\mu_t k_i \cos(\theta_i) + \mu_i (\beta_t^* \cos(\theta_t) - j\alpha_t^* \cos(\psi_t))}. \end{aligned} \quad (\text{D.93})$$

Der Transmissionskoeffizient ist definiert als

$$t^s = \frac{E_{t0}}{E_{i0}} = 1 - r^s, \quad (\text{D.94})$$

daher ergibt sich

$$t^s = \frac{2\mu_t k_i \cos(\theta_i)}{\mu_t k_i \cos(\theta_i) + \mu_i (\beta_t^* \cos(\theta_t) - j\alpha_t^* \cos(\psi_t))}. \quad (\text{D.95})$$

Die entsprechenden Ausdrücke werden vorwiegend mit Hilfe des komplexen Wellenwiderstandes angegeben, was durch Umformung der obigen Ausdrücke schnell erreicht werden kann.

$$r^s = \frac{Z_t \cos(\theta_i) - Z_i \frac{\beta_t^* \cos(\theta_t) - j\alpha_t^* \cos(\psi_t)}{\beta_t - j\alpha_t}}{Z_t \cos(\theta_i) + Z_i \frac{\beta_t^* \cos(\theta_t) - j\alpha_t^* \cos(\psi_t)}{\beta_t - j\alpha_t}} \quad (\text{D.96})$$

$$t^s = \frac{2Z_t \cos(\theta_i)}{Z_t \cos(\theta_i) + Z_i \frac{\beta_t^* \cos(\theta_t) - j\alpha_t^* \cos(\psi_t)}{\beta_t - j\alpha_t}} \quad (\text{D.97})$$

Grundsätzlich kann die Herleitung auch für p-Polarisation erfolgen. Die Ansätze sind dieselben, demzufolge werden hier nur die Ergebnisse erwähnt.

$$r^p = \frac{Z_i \cos(\theta_i) - Z_t \frac{\beta_t^* \cos(\theta_t) - j\alpha_t^* \cos(\psi_t)}{\beta_t - j\alpha_t}}{Z_i \cos(\theta_i) + Z_t \frac{\beta_t^* \cos(\theta_t) - j\alpha_t^* \cos(\psi_t)}{\beta_t - j\alpha_t}} \quad (\text{D.98})$$

$$t^p = \frac{2Z_i \cos(\theta_i)}{Z_i \cos(\theta_i) + Z_t \frac{\beta_t^* \cos(\theta_t) - j\alpha_t^* \cos(\psi_t)}{\beta_t - j\alpha_t}} \quad (\text{D.99})$$

Im verlustlosen Fall gilt $\alpha_i = \alpha_t = 0$, womit ψ_t in θ_t übergeht und damit $\beta_t^* = \beta_t$ als auch $\alpha_t^* = 0$ gesetzt werden kann, was aus den entsprechenden Bestimmungsgleichungen hervorgeht. Sowohl mit Hilfe dieser Beziehungen als auch mit $\mu_t = \mu_i$, ergeben sich die so genannten FRESNEL'schen Formeln.

$$r^s = \frac{n_i \cos(\theta_i) - n_t \cos(\theta_t)}{n_i \cos(\theta_i) + n_t \cos(\theta_t)} ; \quad t^s = \frac{2n_i \cos(\theta_i)}{n_i \cos(\theta_i) + n_t \cos(\theta_t)} \quad (\text{D.100})$$

$$(\text{D.101})$$

$$r^p = \frac{n_t \cos(\theta_i) - n_i \cos(\theta_t)}{n_t \cos(\theta_i) + n_i \cos(\theta_t)} ; \quad t^p = \frac{2n_t \cos(\theta_i)}{n_t \cos(\theta_i) + n_i \cos(\theta_t)}$$

Als Ergebnis der Betrachtung erkennt man, dass eine Welle die auf eine Grenzschicht trifft, gebrochen wird. Die Ausbreitungsrichtung der transmittierten Welle folgt dem

Brechungsgesetz von SNELLIUS und wird demzufolge zum optisch dichteren Medium hin gebrochen. Die reflektierte Welle wird unter dem selben Winkel wie die einfallende Welle in den Raum zurückgeworfen. Weiterhin sollen nun im Folgenden die Effekte, die die Totalreflexion in verlustlosen Medien beschreiben, näher untersucht werden.

Im verlustlosen Fall sind $\alpha_t^* = \alpha_i = 0$ womit $\psi_t = \theta_t$ wird. Auf diese Vereinfachung aufbauend erfolgt die Betrachtung der Totalreflexion einer s-polarisierten Welle. Geht der Winkel der transmittierten Welle gegenüber dem Lot auf der Grenzschicht gegen 90° , so ergibt sich der Grenzwinkel der Totalreflexion aus dem Brechungsgesetz von SNELLIUS nach Gleichung D.84. Im Falle des Grenzwinkels der Totalreflexion hat der Wellenvektor keine vektorielle Komponente in Richtung des Normalenvektors auf der Grenzschicht mehr. Interessant ist dabei die Betrachtung des Einfallswinkels der einfallenden Welle, wenn dieser größer als der Grenzwinkel für die Totalreflexion ist.

$$\begin{aligned}\beta_t^2 &= \beta_{tx}^2 + \beta_{tz}^2 \\ \beta_{tz} &= \sqrt{\beta_t^2 - \beta_{tx}^2}\end{aligned}\quad (\text{D.102})$$

Aus den Stetigkeitsbedingungen erhält man:

$$\begin{aligned}\beta_t \sin(\theta_t) &= \beta_i \sin(\theta_i) \\ \beta_{tx} &= \beta_i \sin(\theta_i) .\end{aligned}\quad (\text{D.103})$$

Daraus folgt direkt

$$\beta_{tz} = \pm \sqrt{\beta_t^2 - (\beta_i \sin(\theta_i))^2} . \quad (\text{D.104})$$

Da für die Totalreflexion $\beta_t^2 - (\beta_i \sin(\theta_i))^2 < 0$ gelten muss, wird der Radikant negativ und lässt sich schreiben als:

$$\beta_{tz} = \pm j \sqrt{(\beta_i \sin(\theta_i))^2 - \beta_t^2} . \quad (\text{D.105})$$

Werden diese Beziehungen in den Ausdruck für die elektrische Feldstärke im Halbraum 2 eingesetzt erhält man:

$$\begin{aligned}\vec{E}_t &= E_{t0} \cdot e^{-j(\omega t + \vec{\beta}_t \cdot \vec{r})} \\ \vec{E}_t &= E_{t0} \cdot e^{-j(\omega t + \beta_{tx} x)} \cdot e^{-z \cdot \sqrt{(\beta_i \sin(\theta_i))^2 - \beta_t^2}} \\ \vec{E}_t &= E_{t0} \cdot e^{-j(\omega t + \beta_{tx} x)} \cdot e^{-z \cdot \frac{\omega}{c_0} \cdot \sqrt{(n'_i \sin(\theta_i))^2 - n_t'^2}} .\end{aligned}\quad (\text{D.106})$$

Dies bedeutet, dass oberhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion die elektrische Feldstärke im optisch dünneren Medium nicht verschwindet, sondern exponentiell mit dem Abstand von der Grenzfläche abfällt. Diese Überlegung ist entscheidend bei der Konstruktion von Lichtwellenleitern, da nicht nur die Brechungsindexdifferenz entscheidend ist, sondern auch die Dicke des optisch dünneren Mediums. Man bezeichnet diesen Vorgang der Dämpfung einer Welle ohne Verluste als Blinddämpfung. Interessant ist daher die Betrachtung der reflektierten Welle im Falle der Totalreflexion. Der Reflexionsfaktor geht mit $\alpha_t^* = \alpha_i = 0$ und $\beta^2 = \left(\frac{\omega}{c_0} n'\right)^2$ sowie $\mu_{rt} = \mu_{ri} = 1$ über in

$$r = \frac{n'_i \cos(\theta_i) - n'_t \cos(\theta_t)}{n'_i \cos(\theta_i) + n'_t \cos(\theta_t)} , \quad (\text{D.107})$$

sowie mit Gleichung D.84 ist der Ausdruck $\cos(\theta_t)$ ersetzbar mit

$$\begin{aligned}\cos(\theta_t) &= \sqrt{1 - \sin^2(\theta_t)} & (\text{D.108}) \\ \cos(\theta_t) &= \sqrt{1 - \left(\frac{n'_i}{n'_t} \sin(\theta_i)\right)^2},\end{aligned}$$

woraus sich für den Reflexionsfaktor folgende Beziehung ergibt:

$$r = \frac{n'_i \cos(\theta_i) - \sqrt{n_t'^2 - n_i'^2 \sin^2(\theta_i)}}{n'_i \cos(\theta_i) + \sqrt{n_t'^2 - n_i'^2 \sin^2(\theta_i)}}. \quad (\text{D.109})$$

Dies ist eine sehr bedeutsame Beziehung, denn ist der Einfallswinkel kleiner als der Grenzwinkel der Totalreflexion, so ist der Radikant positiv. Überschreitet der Einfallswinkel aber diesen Grenzwinkel, dann wird der Radikant negativ und der Reflexionsfaktor wird komplex. Dies bedeutet, dass die reflektierte Welle eine Phasendrehung in Bezug zur einfallenden aufweist, was innerhalb eines Lichtwellenleiters von großer Bedeutung ist.

$$r = \frac{n'_i \cos(\theta_i) + n_i'^2 (\sin^2(\theta_i) - n_t'^2)}{n'_i \cos(\theta_i) + n_i'^2 (\sin^2(\theta_i) - n_t'^2)} e^{j2\Phi} = e^{j2\Phi} \quad (\text{D.110})$$

$$\tan(\Phi) = \frac{\sqrt{n_i'^2 \sin^2(\theta_i) - n_t'^2}}{n'_i \cos(\theta_i)} \quad (\text{D.111})$$

E Prozessprotokolle

E.1 Herstellung des Trägersubstrates

Tabelle E.1: Prozessprotokoll zur Herstellung des Trägersubstrates mit Fluidiksystem

Nr.	PROZESS	PARAMETER	KOMMENTAR
1.	Reinigung	Azeton (C_3H_6O) US $t = 3 \text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1 \text{ min}$ Ethanol (C_2H_5OH) US $t = 3 \text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1 \text{ min}$	Ausgangsmaterial: Corning Glass (CG7059) (50×50) mm^2 $d = 1,2 \text{ mm}$ zus. mech. Reinigung
2.	Tempern	$T = 180^\circ C$ $t = 1 \text{ h}$	
	Lithographie Platin Teil 1:		Platin Lift-Off Prozess
3.	Lack aufbringen	Photolack AZ 5214 <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $t_1 = 3 \text{ s}$ bei $U_1 = 500$ $t_2 = 50 \text{ s}$ bei $U_2 = 3000$	mit Stickstoff (N_2) zuvor abblasen
4.	Softbake	$t = 90 \text{ s}$ $T = 110^\circ C$	ruhige Bewegungen
5.	Belichten	$t = 2 \text{ s}$	Maske: Platin
6.	Delay-1	$t = 5 \text{ min}$	
7.	Reversalbake	$t = 90 \text{ s}$ $T = 120^\circ C$	
8.	Delay-2	$t = 5 \text{ min}$	
9.	Belichten	$t = 20 \text{ s}$	Flutbelichtung
10.	Entwickeln	Developer AZ 726, <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $t = 60 \text{ s}$	Mit DI-Wasser nass abschleudern, Rückseite abblasen
11.	Kontrolle		
12.	Sauerstoff (O_2) Plasma	$t = 30 \text{ s}$ $P = 50 \text{ W}$ $p = 100 \text{ mTorr}$ $Q_{O_2} = 100 \text{ sccm}$	Swafer Prog. SK3
13.	Hardbake	$t = 90 \text{ s}$ $T = 130^\circ C$	
14.	Metall sputtern		Material: Platin (Pt)
	Evakuierung	$t = 2 \text{ h}$ $T = 45^\circ C$ $p = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$	Targetabstand: 4 cm
	Rücksputtern	$p_{Start} = 0,055 \text{ mbar}$ $p_{Prozess} = 0,055 \text{ mbar}$ $P = 100 \text{ W}$ $t = 15 \text{ s}$	Umschalten auf Kammer
	Sputtern	$p_{Start} = 0,055 \text{ mbar}$ $p_{Prozess} = 0,005 \text{ mbar}$	Umschalten auf Erde

Nr.	PROZESS	PARAMETER	KOMMENTAR
		$P = 50 W$ $t = 2 \text{ min} + 3 \text{ min}$	
	Rückspütern	$p_{Start} = 0,055 \text{ mbar}$ $p_{Prozess} = 0,055 \text{ mbar}$ $P = 100 W$ $t = 15 s$	Umschalten auf Kammer
	Lithographie Platin Teil 2:		Lift-Off Prozess
15.	Lack entfernen	Remover AZ 100 <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $T = 60^\circ C$ $t = 24 h$ US $t = 5 s$	periodisch Ultraschall DI-Wasser spülen
16.	Reinigung	Azeton (C_3H_6O), $t = 3 \text{ min}$ US $t = 5 s$ DI-Wasser spülen, $t = 1 \text{ min}$ Ethanol (C_2H_5OH), $t = 3 \text{ min}$ US $t = 5 s$ DI-Wasser spülen, $t = 1 \text{ min}$	
17.	Kontrolle		
18.	Tempern	$T = 180^\circ C$ $t = 1 h$	
19.	Metall sputtern		Material: Chrom (Cr)
	Evakuierung	$t = 2 h$ $T = 45^\circ C$ $p = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$	Targetabstand: 4 cm
	Rückspütern	$p_{Start} = 0,055 \text{ mbar}$ $p_{Prozess} = 0,055 \text{ mbar}$ $P = 100 W$ $t = 15 s$	Umschalten auf Kammer
	Sputtern	$p_{Start} = 0,055 \text{ mbar}$ $p_{Prozess} = 0,005 \text{ mbar}$ $P = 100 W$ $t = 20 s$	Umschalten auf Erde
20.	Metall sputtern		Material: Gold (Au)
	Evakuierung	$t = 2 h$ $T = 45^\circ C$ $p = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$	Targetabstand: 4 cm
	Rückspütern	$p_{Start} = 0,055 \text{ mbar}$ $p_{Prozess} = 0,055 \text{ mbar}$ $P = 100 W$ $t = 15 s$	Umschalten auf Kammer
	Sputtern	$p_{Start} = 0,055 \text{ mbar}$ $p_{Prozess} = 0,005 \text{ mbar}$ $P = 100 W$ $t = 1 \text{ min} + 1 \text{ min}$	Umschalten auf Erde
	Rückspütern	$p_{Start} = 0,055 \text{ mbar}$ $p_{Prozess} = 0,055 \text{ mbar}$ $P = 100 W$ $t = 15 s$	Umschalten auf Kammer
	Lithographie Gold		
21.	Tempern	$T = 180^\circ C$ $t = 30 \text{ min}$	
22.	Lack aufbringen	Photolack AZ 5214	mit Stickstoff (N_2)

Nr.	PROZESS	PARAMETER	KOMMENTAR
		<i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $t_1 = 3 s$ bei $U_1 = 500$ $t_2 = 50 s$ bei $U_2 = 4000$	zuvor abblasen
23.	Softbake	$t = 90 s$ $T = 100^\circ C$	ruhige Bewegungen
24.	Belichten	$t = 6 s$	Maske: Gold
25.	Entwickeln	Developer AZ 726, <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $t = 45 s$	Mit DI-Wasser nass abschleudern, Rückseite abblasen
26.	Kontrolle		
27.	Sauerstoff (O ₂) Plasma	$t = 30 s$ $P = 50 W$ $p = 100 mTorr$ $Q_{O_2} = 100 sccm$	Swafer Prog. SK3
28.	Hardbake	$t = 90 s$ $T = 115^\circ C$	
29.	Gold (Au) ätzen	Kaliumiodid/Jod-Lösung, $t = 130 s$ DI-Wasser spülen, $t = 1 min$	(2.67 g KI : 0.67g I ₂ : 100 mL H ₂ O)
30.	Chrom (Cr) ätzen	Chrome-Etch 3144 <i>Honeywell GmbH</i> $t = 20 s$ DI-Wasser spülen, $t = 1 min$	
31.	Lack entfernen	Remover AZ 100 <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $T = 60^\circ C$ $t = 5 min$ US $t = 5 s$	am Ende Ultraschall DI-Wasser spülen
32.	Reinigung	Azeton (C ₃ H ₆ O), $t = 3 min$ US $t = 5 s$ DI-Wasser spülen, $t = 1 min$ Ethanol (C ₂ H ₅ OH), $t = 3 min$ US $t = 5 s$ DI-Wasser spülen, $t = 1 min$	
33.	Kontrolle		
	Lithographie SU-8		Mikrofluidik System
34.	Tempern	$T = 180^\circ C$ $t = 30 min$	
35.	SU-8 aufbringen	Polymer: SU-8 2015 <i>micro resist technology GmbH</i> $t_1 = 15 s$ bei $U_1 = 500$ $t_2 = 50 s$ bei $U_2 = 2000$	dynamische Beschleunigung, Stufe 9
36.	Softbake	$t = 8 min$ $T = 65^\circ C$	ruhige Bewegungen
37.	Belichten	$t = 12 s$	Maske: SU-8
38.	Postexposurebake	$t = 8 min$ $T = 65^\circ C$	auf Hotplate
39.	Entwickeln	Entwickler: mr-Dev 600, <i>micro resist technology GmbH</i> $t = 40 s$	Mit Isopropanol C ₃ H ₈ O spülen & abschleudern, Rückseite abblasen
40.	Kontrolle		
50.	Hardbake	$t = 8 min$ $T = 65^\circ C$	ruhige Bewegungen
	weiter mit		

Nr.	PROZESS	PARAMETER	KOMMENTAR
	Prozessierung nach Tab. E.2		

E.2 Prozessprotokoll zum Bonden der Substrate

Tabelle E.2: Prozessprotokoll zum Bonden der Substrate

Nr.	PROZESS	PARAMETER	KOMMENTAR
	Glasdeckel bohren		
1.	Bohren	Ausgangsmaterial: Deckgläser zur Mikroskopie <i>Paul Marienfeld GmbH & Co.KG</i> (15 × 15) mm ² $d = 150 \mu\text{m}$ $\varnothing = 1 \text{ mm}$	Firma: <i>Gebrüder Kuhn GmbH & Co.KG</i> 12 Bohrungen nach Vorgabe
	Prozessierung nach Tab. E.3 oder Tab. E.4		
	Glasdeckel bonden		Sofort nach Lithographie SU-8, Tab. E.1
2.	Reinigung	Azeton (C ₃ H ₆ O) US $t = 3 \text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1 \text{ min}$ Ethanol (C ₂ H ₅ OH) US $t = 3 \text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1 \text{ min}$	4 Deckgläser pro Trägersubstrat Benutzung spez. Halterungen
3.	Tempern	$T = 180^\circ \text{ C}$ $t = 30 \text{ min}$	
4.	Sauerstoff (O ₂) Plasma	$t = 60 \text{ s}$ $P = 150 \text{ W}$ $p = 100 \text{ mTorr}$ $Q_{O_2} = 100 \text{ sccm}$	Swafer Prog. SK3 2 Stück Vorder- und Rückseiten beachten
5.	Deckgläser positionieren		Spontanklebewirkung kontrollieren
6.	Sauerstoff (O ₂) Plasma	$t = 60 \text{ s}$ $P = 150 \text{ W}$ $p = 100 \text{ mTorr}$ $Q_{O_2} = 100 \text{ sccm}$	Swafer Prog. SK3 2 Stück Vorder- und Rückseiten beachten
7.	Deckgläser positionieren		Spontanklebewirkung kontrollieren
8.	Spannvorrichtung mit Stahlplatten verwenden		Oberflächen durch Reinraumtücher schützen, fest anziehen
9.	Tempern	$T = 100^\circ \text{ C}$ $t = 30 \text{ min}$	Komplette Vorrichtung Tempern & in Flowbox langsam abkühlen
10.	Kontrolle		

E.3 Herstellung des Deckglases im 3 Masken-Prozess

Tabelle E.3: Prozessprotokoll zur Herstellung des Deckglases im 3 Masken-Prozess

Nr.	PROZESS	PARAMETER	KOMMENTAR
	Substrate aus Tab. E.2		
1.	Reinigung	Azeton (C_3H_6O) US $t = 3 \text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1 \text{ min}$ Ethanol (C_2H_5OH) US $t = 3 \text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1 \text{ min}$	4 Deckgläser pro Trägersubstrat Benutzung spez. Halterungen
2.	Tempern	$T = 180^\circ C$ $t = 1 \text{ h}$	
3.	spez. Deckglasträger- halterung beladen		je 4 Deckgläser mit 4 Gläsern abdecken
	TCO sputtern		MVS-Anlage
4.	Tempern	$T = 250^\circ C$ $t > 8 \text{ h}$	
5.	Sputtern	$t = 37 \text{ min}$ $T = 250^\circ C$ $p \approx 8 \text{ mTorr}$ $Q_{Ar} = 60 \text{ sccm}$	TCO (ZnO : Al) Argon Ar
	SiN_x deponieren		MRG-Anlage
6.	Tempern	$T = 200^\circ C$ $t > 8 \text{ h}$	
7.	Abscheiden	$t = 40 \text{ min}$ $T = 200^\circ C$ $p = 700 \text{ mTorr}$ $Q_{SiH_4} = 3 \text{ sccm}$ $Q_{NH_3} = 60 \text{ sccm}$	Siliziumnitrid (SiN _x) Silan (SiH ₄) Ammoniak (NH ₃)
	TCO sputtern		MVS-Anlage
8.	Tempern	$T = 250^\circ C$ $t > 8 \text{ h}$	
9.	Sputtern	$t = 37 \text{ min}$ $T = 250^\circ C$ $p \approx 8 \text{ mTorr}$ $Q_{Ar} = 60 \text{ sccm}$	TCO (ZnO : Al) Argon Ar
	a-Si:H deponieren		MVS-Anlage
10.	Tempern	$T = 250^\circ C$ $t > 8 \text{ h}$	
11.	Abscheiden p a-Si:H	$t = 20 \text{ s}$ $T = 200^\circ C$ $p = 500 \text{ mTorr}$ $Q_{SiH_4} = 20 \text{ sccm}$ $Q_{B_2H_6} = 10 \text{ sccm}$ $Q_{CH_4} = 40 \text{ sccm}$	Silan (SiH ₄) Diboran (B ₂ H ₆) Methan (CH ₄)
	optional		
12.	Tempern	$T = 300^\circ C$ $t = 2 \text{ h}$	
13.	Abscheiden i a-Si:H	$t = 90 \text{ min}$ $T = 200^\circ C$ $p = 500 \text{ mTorr}$ $Q_{SiH_4} = 20 \text{ sccm}$	Silan (SiH ₄)

NR.	PROZESS	PARAMETER	KOMMENTAR
14.	Tempern	$T = 300^\circ C$ $t = 1 h$	
15.	Abscheiden n a-Si:H	$t = 45 s$ $T = 200^\circ C$ $p = 500 mTorr$ $Q_{SiH_4} = 20 sccm$ $Q_{PH_3} = 10 sccm$	Silan (SiH ₄) Phosphin (PH ₃)
16.	Metall sputtern		Material: Chrom (Cr)
	Evakuierung	$t = 2 h$ $T = 45^\circ C$ $p = 1 \cdot 10^{-7} mbar$	Targetabstand: 4 cm
	Rücksputtern	$p_{Start} = 0,055 mbar$ $p_{Prozess} = 0,055 mbar$ $P = 100 W$ $t = 20 s$	Umschalten auf Kammer
	Sputtern	$p_{Start} = 0,055 mbar$ $p_{Prozess} = 0,005 mbar$ $P = 100 W$ $t = 1 min + 1 min$	Umschalten auf Erde
	Rücksputtern	$p_{Start} = 0,055 mbar$ $p_{Prozess} = 0,055 mbar$ $P = 100 W$ $t = 15 s$	Umschalten auf Kammer
	Reinigung		
17.	Deckglasträgerhalterung öffnen		4 Deckgläser gebohrt verwenden
18.	Reinigung	Azeton (C ₃ H ₆ O) Rüttler $t = 3 min$ DI-Wasser spülen, $t = 1 min$ Ethanol (C ₂ H ₅ OH) Rüttler $t = 3 min$ DI-Wasser spülen, $t = 1 min$ $p = 2 bar$	4 Deckgläser pro Trägersubstrat Benutzung spez. Halterungen mit Stickstoff (N ₂) abblasen
	Lithographie Dioden		
19.	Tempern	$T = 180^\circ C$ $t = 30 min$	
20.	a-Si:H ätzen Rückseite	$t = 2 min$ $P = 50 W$ $p = 100 mTorr$ $Q_{SF_6} = 100 sccm$ $Q_{He} = 50 sccm$	Swafer Prog. SKasi Schwefelhexafluorid (SF ₆) Helium (He)
21.	Lack aufbringen	Photolack AZ 5214 <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $t_1 = 3 s$ bei $U_1 = 500$ $t_2 = 50 s$ bei $U_2 = 6000$	mit Stickstoff (N ₂) zuvor abblasen spez. Halterung verwenden
22.	Softbake	$t = 90 s$ $T = 100^\circ C$	ruhige Bewegungen
23.	Belichten	$t = 8 s$ spez. Halterung I	Maske: Dioden
24.	Entwickeln	Developer AZ 726, <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $t = 50 s$	Mit DI-Wasser nass abschleudern, spez. Halterung
25.	Kontrolle		
26.	Sauerstoff (O ₂)	$t = 30 s$	Swafer Prog. SK3

Nr.	PROZESS	PARAMETER	KOMMENTAR
	Plasma	$P = 50 W$ $p = 100 mTorr$ $Q_{O_2} = 100 sccm$	
27.	Hardbake	$t = 90 s$ $T = 115^\circ C$	
28.	Chrom (Cr) ätzen	Chrome-Etch 3144 <i>Honeywell GmbH</i> $t = 180 s$ DI-Wasser spülen, $t = 1 min$	
29.	Tempern	$T = 100^\circ C$ $t = 10 min$	
30.	a-Si:H ätzen	$t = 5 min$ $P = 50 W$ $p = 100 mTorr$ $Q_{SF_6} = 100 sccm$ $Q_{He} = 50 sccm$	Swafer Prog. SKasi Schwefelhexafluorid (SF ₆) Helium (He)
31.	Kontrolle		
32.	Lack entfernen	Remover AZ 100 <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $T = 60^\circ C$ $t = 5 min$ US $t = 5 s$	am Ende Ultraschall DI-Wasser spülen spez. Halterung verwenden
33.	Reinigung	Azeton (C ₃ H ₆ O) Rüttler $t = 3 min$ DI-Wasser spülen, $t = 1 min$ Ethanol (C ₂ H ₅ OH) Rüttler $t = 3 min$ DI-Wasser spülen, $t = 1 min$	spez. Halterung verwenden
34.	Kontrolle		
	Lithographie TCO-1		
35.	Tempern	$T = 100^\circ C$ $t = 30 min$	
36.	Lack aufbringen	Photolack AZ 5214 <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $t_1 = 3 s$ bei $U_1 = 500$ $t_2 = 50 s$ bei $U_2 = 6000$	mit Stickstoff (N ₂) zuvor abblasen spez. Halterung verwenden
37.	Softbake	$t = 90 s$ $T = 100^\circ C$	ruhige Bewegungen
38.	Belichten	$t = 8 s$ spez. Halterung I	Maske: TCO-1
39.	Entwickeln	Developer AZ 726, <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $t = 50 s$	Mit DI-Wasser nass abschleudern, spez. Halterung
40.	Kontrolle		
41.	Sauerstoff (O ₂) Plasma	$t = 30 s$ $P = 50 W$ $p = 100 mTorr$ $Q_{O_2} = 100 sccm$	Swafer Prog. SK3
42.	Hardbake	$t = 90 s$ $T = 115^\circ C$	
43.	TCO (ZnO : Al) ätzen	Salzsäureätzlösung $t = 25 s$ DI-Wasser spülen, $t = 1 min$	(16 mL HCL(32 %) : 2 L H ₂ O), spez. Halterung verwenden
44.	Tempern	$T = 100^\circ C$	

NR.	PROZESS	PARAMETER	KOMMENTAR
		$t = 20 \text{ min}$	
45.	SiN _x ätzen	$t = 4 \text{ min}$ $P = 50 \text{ W}$ $p = 100 \text{ mTorr}$ $Q_{\text{SF}_6} = 100 \text{ sccm}$ $Q_{\text{He}} = 50 \text{ sccm}$	Swafer Prog. SKasi Siliziumnitrid (SiN _x) Schwefelhexafluorid (SF ₆) Helium (He)
46.	Kontrolle		
47.	Lack entfernen	Remover AZ 100 <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $T = 60^\circ \text{ C}$ $t = 5 \text{ min}$ US $t = 5 \text{ s}$	am Ende Ultraschall DI-Wasser spülen spez. Halterung verwenden
48.	Reinigung	Azeton (C ₃ H ₆ O) Rüttler $t = 3 \text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1 \text{ min}$ Ethanol (C ₂ H ₅ OH) Rüttler $t = 3 \text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1 \text{ min}$	spez. Halterung verwenden
49.	Kontrolle		
	Lithographie TCO-2		
50.	Tempern	$T = 100^\circ \text{ C}$ $t = 30 \text{ min}$	
51.	Lack aufbringen	Photolack AZ 5214 <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $t_1 = 3 \text{ s}$ bei $U_1 = 500$ $t_2 = 50 \text{ s}$ bei $U_2 = 6000$	mit Stickstoff (N ₂) zuvor abblasen spez. Halterung verwenden
52.	Softbake	$t = 90 \text{ s}$ $T = 100^\circ \text{ C}$	ruhige Bewegungen
53.	Belichten	$t = 8 \text{ s}$ spez. Halterung I	Maske: TCO-2
54.	Entwickeln	Developer AZ 726, <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $t = 50 \text{ s}$	Mit DI-Wasser nass abschleudern, spez. Halterung
55.	Kontrolle		
56.	Sauerstoff (O ₂) Plasma	$t = 30 \text{ s}$ $P = 50 \text{ W}$ $p = 100 \text{ mTorr}$ $Q_{\text{O}_2} = 100 \text{ sccm}$	Swafer Prog. SK3
57.	Hardbake	$t = 90 \text{ s}$ $T = 115^\circ \text{ C}$	
58.	TCO (ZnO : Al) ätzen	Salzsäureätzlösung $t = 25 \text{ s}$ DI-Wasser spülen, $t = 1 \text{ min}$	(16 mL HCL(32%) : 2 L H ₂ O), spez. Halterung verwenden
59.	Lack entfernen	Remover AZ 100 <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $T = 60^\circ \text{ C}$ $t = 5 \text{ min}$ US $t = 5 \text{ s}$	am Ende Ultraschall DI-Wasser spülen spez. Halterung verwenden
60.	Reinigung	Azeton (C ₃ H ₆ O) Rüttler $t = 3 \text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1 \text{ min}$ Ethanol (C ₂ H ₅ OH) Rüttler $t = 3 \text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1 \text{ min}$	spez. Halterung verwenden

Nr.	PROZESS	PARAMETER	KOMMENTAR
61.	Kontrolle		
	weiter mit Prozessierung nach Tab. E.2		

E.4 Herstellung des Deckglases im 4 Masken-Prozess

Tabelle E.4: Prozessprotokoll zur Herstellung des Deckglases im 4 Masken-Prozess

Nr.	PROZESS	PARAMETER	KOMMENTAR
	Substrate aus Tab. E.2		
1.	Reinigung	Azeton (C_3H_6O) US $t = 5 \text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1 \text{ min}$ Ethanol (C_2H_5OH) US $t = 5 \text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1 \text{ min}$	4 Deckgläser pro Trägersubstrat Benutzung spez. Halterungen
2.	Tempern	$T = 180^\circ C$ $t = 1 \text{ h}$	
3.	spez. Deckglasträger- halterung beladen		je 4 Deckgläser mit 4 Gläsern abdecken
	TCO sputtern		MVS-Anlage
4.	Tempern	$T = 300^\circ C$ $t > 8 \text{ h}$	
5.	Sputtern	$t = 30 \text{ min}$ $T = 250^\circ C$ $p \approx 8 \text{ mTorr}$ $Q_{Ar} = 60 \text{ sccm}$	TCO (ZnO : Al) Argon Ar
6.	Kontrolle	$R_S < 60 \Omega/\square$	Flächenwiderstand
	Lithographie TCO		
7.	Deckglasträger- halterung öffnen		4 Deckgläser ge- bohrt verwenden
8.	Tempern	$T = 180^\circ C$ $t = 30 \text{ min}$	Bezeichnungen (IIQ2) Layout II, Quadrant 2
9.	Lack aufbringen	Photolack AZ 5214 <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $t_1 = 3 \text{ s}$ bei $U_1 = 500$ $t_2 = 50 \text{ s}$ bei $U_2 = 4000$	mit Stickstoff (N_2) zuvor abblasen spez. Halterung verwenden
10.	Softbake	$t = 90 \text{ s}$ $T = 100^\circ C$	ruhige Bewegungen
11.	Belichten	$t = 6,5 \text{ s}$ spez. Halterung II	Maske: TCO
12.	Entwickeln	Developer AZ 726, <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $t = 45 \text{ s}$	Mit DI-Wasser nass abschleudern, spez. Halterung
13.	Kontrolle		
14.	Sauerstoff (O_2) Plasma	$t = 45 \text{ s}$ $P = 50 \text{ W}$ $p = 100 \text{ mTorr}$ $Q_{O_2} = 100 \text{ sccm}$	Swafer Prog. SK3
15.	Hardbake	$t = 90 \text{ s}$ $T = 115^\circ C$	

NR.	PROZESS	PARAMETER	KOMMENTAR
16.	TCO (ZnO : Al) ätzen	Salzsäureätzlösung $t = 22\text{ s}$ DI-Wasser spülen, $t = 1\text{ min}$	(16 mL HCL(32%) : 2 L H ₂ O), spez. Halterung verwenden
17.	Lack entfernen	Remover AZ 100 AZ Electronic Materials GmbH $T = 60^\circ\text{ C}$ $t = 5\text{ min}$ US $t = 5\text{ s}$	am Ende Ultraschall DI-Wasser spülen spez. Halterung verwenden
18.	Reinigung	Azeton (C ₃ H ₆ O) Rüttler $t = 5\text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1\text{ min}$ Ethanol (C ₂ H ₅ OH) Rüttler $t = 5\text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1\text{ min}$	spez. Halterung verwenden
19.	Kontrolle		
	a-Si:H deponieren		MVS-Anlage
20.	spez. Deckglasträger- halterung beladen		die 4 Deckgläser mit 4 Gläsern abdecken
21.	Tempern	$T = 300^\circ\text{ C}$ $t > 8\text{ h}$	
22.	Abscheiden p a-Si:H optional	$t = 20\text{ s}$ $T = 200^\circ\text{ C}$ $p = 500\text{ mTorr}$ $Q_{\text{SiH}_4} = 20\text{ sccm}$ $Q_{\text{B}_2\text{H}_6} = 10\text{ sccm}$ $Q_{\text{CH}_4} = 40\text{ sccm}$	Silan (SiH ₄) Diboran (B ₂ H ₆) Methan (CH ₄)
23.	Tempern	$T = 300^\circ\text{ C}$ $t = 2\text{ h}$	
24.	Abscheiden i a-Si:H	$t = 90\text{ min}$ $T = 200^\circ\text{ C}$ $p = 500\text{ mTorr}$ $Q_{\text{SiH}_4} = 20\text{ sccm}$	Silan (SiH ₄)
25.	Tempern	$T = 300^\circ\text{ C}$ $t = 1\text{ h}$	
26.	Abscheiden n a-Si:H	$t = 60\text{ s}$ $T = 200^\circ\text{ C}$ $p = 500\text{ mTorr}$ $Q_{\text{SiH}_4} = 20\text{ sccm}$ $Q_{\text{PH}_3} = 10\text{ sccm}$	Silan (SiH ₄) Phosphin (PH ₃)
27.	Metall sputtern		Material: Chrom (Cr)
	Evakuierung	$t = 2\text{ h}$ $T = 45^\circ\text{ C}$ $p = 1 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$	Targetabstand: 4 cm
	Rückspütern	$p_{\text{Start}} = 0,055\text{ mbar}$ $p_{\text{Prozess}} = 0,055\text{ mbar}$ $P = 100\text{ W}$ $t = 20\text{ s}$	Umschalten auf Kammer
	Sputtern	$p_{\text{Start}} = 0,055\text{ mbar}$ $p_{\text{Prozess}} = 0,005\text{ mbar}$ $P = 100\text{ W}$ $t = 1\text{ min}$	Umschalten auf Erde
	Rückspütern	$p_{\text{Start}} = 0,055\text{ mbar}$ $p_{\text{Prozess}} = 0,055\text{ mbar}$ $P = 100\text{ W}$	Umschalten auf Kammer

Nr.	PROZESS	PARAMETER	KOMMENTAR
		$t = 10\text{ s}$	
	Reinigung		
28.	Deckglasträgerhalterung öffnen		4 Deckgläser gebohrt verwenden
29.	Reinigung	Azeton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) Rüttler $t = 3\text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1\text{ min}$ Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) Rüttler $t = 3\text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1\text{ min}$ $p = 2\text{ bar}$	4 Deckgläser pro Trägersubstrat Benutzung spez. Halterungen mit Stickstoff (N_2) abblasen
	Lithographie Dioden		
30.	Tempern	$T = 180^\circ\text{ C}$ $t = 30\text{ min}$	
31.	a-Si:H ätzen Rückseite	$t = 2\text{ min}$ $P = 50\text{ W}$ $p = 100\text{ mTorr}$ $Q_{\text{SF}_6} = 100\text{ sccm}$ $Q_{\text{He}} = 50\text{ sccm}$	Swafer Prog. SKasi Schwefelhexafluorid (SF_6) Helium (He)
32.	Lack aufbringen	Photolack AZ 5214 <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $t_1 = 3\text{ s}$ bei $U_1 = 500$ $t_2 = 50\text{ s}$ bei $U_2 = 4000$	mit Stickstoff (N_2) zuvor abblasen spez. Halterung verwenden
33.	Softbake	$t = 90\text{ s}$ $T = 100^\circ\text{ C}$	ruhige Bewegungen
34.	Belichten	$t = 6,5\text{ s}$ spez. Halterung II	Maske: TCO
35.	Entwickeln	Developer AZ 726, <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $t = 45\text{ s}$	Mit DI-Wasser nass abschleudern, spez. Halterung
36.	Kontrolle		
37.	Sauerstoff (O_2) Plasma	$t = 45\text{ s}$ $P = 50\text{ W}$ $p = 100\text{ mTorr}$ $Q_{\text{O}_2} = 100\text{ sccm}$	Swafer Prog. SK3
38.	Hardbake	$t = 90\text{ s}$ $T = 115^\circ\text{ C}$	
39.	Chrom (Cr) ätzen	Chrome-Etch 3144 <i>Honeywell GmbH</i> $t = 80\text{ s}$ DI-Wasser spülen, $t = 1\text{ min}$	
40.	Tempern	$T = 100^\circ\text{ C}$ $t = 10\text{ min}$	
41.	a-Si:H ätzen	$t = 4,5\text{ min}$ $P = 50\text{ W}$ $p = 100\text{ mTorr}$ $Q_{\text{SF}_6} = 100\text{ sccm}$ $Q_{\text{He}} = 50\text{ sccm}$	Swafer Prog. SKasi Schwefelhexafluorid (SF_6) Helium (He)
42.	Kontrolle		
43.	Lack entfernen	Remover AZ 100 <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $T = 60^\circ\text{ C}$ $t = 5\text{ min}$ US $t = 5\text{ s}$	am Ende Ultraschall DI-Wasser spülen spez. Halterung verwenden

NR.	PROZESS	PARAMETER	KOMMENTAR
44.	Reinigung	Azeton (C ₃ H ₆ O) Rüttler $t = 5 \text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1 \text{ min}$ Ethanol (C ₂ H ₅ OH) Rüttler $t = 5 \text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1 \text{ min}$	spez. Halterung verwenden
45.	Kontrolle		
	Lithographie SU-8		Isolation
46.	Tempern	$T = 180^\circ \text{ C}$ $t = 30 \text{ min}$	
47.	SU-8 aufbringen	Polymer: SU-8 2002 <i>micro resist technology GmbH</i> $t_1 = 5 \text{ s}$ bei $U_1 = 300$ $t_2 = 50 \text{ s}$ bei $U_2 = 6000$	dynamische Beschleunigung, Stufe 9
48.	Softbake	$t = 2 \text{ min}$ $T = 95^\circ \text{ C}$	ruhige Bewegungen
49.	Belichten	$t = 8 \text{ s}$ spez. Halterung II	Maske: SU-8
50.	Postexposurebake	$t = 2 \text{ min}$ $T = 95^\circ \text{ C}$	auf Hotplate
60.	Entwickeln	Entwickler: mr-Dev 600, <i>micro resist technology GmbH</i> $t = 45 \text{ s}$	Mit Isopropanol C ₃ H ₈ O spülen & abschleudern, abblasen
61.	Kontrolle		
62.	Hardbake	$t = 2 \text{ min}$ $T = 95^\circ \text{ C}$	ruhige Bewegungen
63.	Metall sputtern		Material: Chrom (Cr)
	Evakuierung	$t = 2 \text{ h}$ $T = 45^\circ \text{ C}$ $p = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$	Targetabstand: 4 cm
	Rückspütern	$p_{\text{Start}} = 0,055 \text{ mbar}$ $p_{\text{Prozess}} = 0,055 \text{ mbar}$ $P = 100 \text{ W}$ $t = 20 \text{ s}$	Umschalten auf Kammer
	Sputtern	$p_{\text{Start}} = 0,055 \text{ mbar}$ $p_{\text{Prozess}} = 0,005 \text{ mbar}$ $P = 100 \text{ W}$ $t = 1 \text{ min} + 1 \text{ min}$	Umschalten auf Erde
	Rückspütern	$p_{\text{Start}} = 0,055 \text{ mbar}$ $p_{\text{Prozess}} = 0,055 \text{ mbar}$ $P = 100 \text{ W}$ $t = 20 \text{ s}$	Umschalten auf Kammer
	Lithographie Metall		
64.	Tempern	$T = 180^\circ \text{ C}$ $t = 30 \text{ min}$	
65.	Lack aufbringen	Photolack AZ 5214 <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $t_1 = 3 \text{ s}$ bei $U_1 = 500$ $t_2 = 50 \text{ s}$ bei $U_2 = 4000$	mit Stickstoff (N ₂) zuvor abblasen spez. Halterung verwenden
66.	Softbake	$t = 90 \text{ s}$ $T = 100^\circ \text{ C}$	ruhige Bewegungen
67.	Belichten	$t = 6,5 \text{ s}$ spez. Halterung II	Maske: TCO
68.	Entwickeln	Developer AZ 726,	Mit DI-Wasser

Nr.	PROZESS	PARAMETER	KOMMENTAR
		<i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $t = 45\text{ s}$	nass abschleudern, spez. Halterung
69.	Kontrolle		
70.	Sauerstoff (O ₂) Plasma	$t = 45\text{ s}$ $P = 50\text{ W}$ $p = 100\text{ mTorr}$ $Q_{O_2} = 100\text{ sccm}$	Swafer Prog. SK3
71.	Hardbake	$t = 90\text{ s}$ $T = 115^\circ\text{ C}$	
72.	Chrom (Cr) ätzen	Chrome-Etch 3144 <i>Honeywell GmbH</i> $t = 180\text{ s}$ DI-Wasser spülen, $t = 1\text{ min}$	
73.	Lack entfernen	Remover AZ 100 <i>AZ Electronic Materials GmbH</i> $T = 60^\circ\text{ C}$ $t = 5\text{ min}$ US $t = 5\text{ s}$	am Ende Ultraschall DI-Wasser spülen spez. Halterung verwenden
74.	Reinigung	Azeton (C ₃ H ₆ O) Rüttler $t = 5\text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1\text{ min}$ Ethanol (C ₂ H ₅ OH) Rüttler $t = 5\text{ min}$ DI-Wasser spülen, $t = 1\text{ min}$	spez. Halterung verwenden
75.	Kontrolle		
	weiter mit Prozessierung nach Tab. E.2		

F Matlab & Simulink Daten

F.1 Modellrechnung der Kapillargeometrie

Programmcode:

```
%
rk=15;
l=1;
maxruns=20000000;
randn('state',0)
count=0;
fprintf('rk: %g, l: %g \n',rk,l);
n=30;
h=[];
max=0;
for i=1:n
    for j=1:n
        h(i,j)=0;
    end
end
for runs=1:maxruns
    phi=rand(1)*2*pi;
    theta=rand(1)*pi;
    x=sin(theta)*cos(phi);
    y=sin(theta)*sin(phi);
    z=cos(theta);
    lambda=rk/z;
    alpha=2*x/l*lambda;
    beta=2*y/l*lambda;
    if (abs(alpha)<=1) & (abs(beta)<=1) & (lambda>=0)
        xa=round((alpha/2+0.5)*(n-1))+1;
        ya=round((beta/2+0.5)*(n-1))+1;
        h(xa,ya)=h(xa,ya)+1;
        if h(xa,ya)>max
            max=h(xa,ya);
        end
        count=count+1;
    end
end
anteil=(count/maxruns);
for i=1:n
    for j=1:n
        h(i,j)=h(i,j)/max;
    end
end
end
```

F.2 Numerische Berechnungen zu Lichtwellenleitern

F.2.1 Moden für Einfallswinkel eines planaren Lichtwellenleiters

Programmcode:

```

%Brechungsindex des Kernes
nMI=1.76;
%Brechungsindex des Gladings
nGL=1.531;
%nSU=1.657;
nSU =1.657;
%steps
N=500;
%moden
M=10;
%Max Dicke
DMAX = 15;
lam0=0.8*10^(-6);
%maximaler Einfallswinkel
a1 =pi/2 - asin(nSU/nMI);
a2 =pi/2 - asin(nGL/nMI);
%Einfallswinkel bezogen auf Stirnflaeche
if a1<a2
    EW = [0:a1/N:a1];
else
    EW = [0:a2/N:a2];
end;
%Einfallswinkel bezogen auf Totalreflektion
for i=1:N
    TW(i) = pi/2 - EW(i);
end
pMIGL=[N];
pMISU=[N];
for i=1:N
    p12(i)=0;
    p13(i)=0;
end
%Phasendrehung 12
for i=1:N
    pMIGL(i) = atan((sqrt(nMI*sin(TW(i))*nMI*sin(TW(i))
    - nGL*nGL))/(nMI*cos(TW(i))));
end
%Phasendrehung 13
for i=1:N
    pMISU(i) = atan((sqrt(nMI*sin(TW(i))*nMI*sin(TW(i))
    - nSU*nSU))/(nMI*cos(TW(i))));
end
m1 = zeros(N,N);
m1(1,1) = 0;
dc = [0:DMAX/N:DMAX];
phase1 = zeros(N);
for j=1:N
    for i=1:N
        if 1==fix((((dc(j)*10^(-6))*2*pi*nMI*sin(EW(i)))/lam0
        -pMIGL(i)-pMISU(i))/pi)m1(i,j) = fix((((dc(j)*10^(-6))

```

```

        *2*pi*nMI*sin(EW(i)))/lam0)-pMIGL(i)-pMISU(i))/pi);
    phase1(j)=EW(i)*360/(2*pi);
    i=N+1;
    end;
end
end

```

F.2.2 Moden und effektiver Brechungsindex des flüssigen Rippenwellenleiters

Programmcode:

```

%Brechungsindex des Kernes
nMI=1.76;
%Brechungsindex des Gladings
nGL=1.531;
%nSU=1.657;
nSU =1.657;
neff13=1.6921;
%steps
N=400;
%Max Dicke
DMAX =50*10^(-6);
lam0=0.8*10^(-6);
%maximaler Einfallswinkel --> aus Laengsrichtung
a1=0.2785;
%Einfallswinkel bezogen auf Stirnfflaeche
EW = [0:a1/N:a1];
%Einfallswinkel bezogen auf Totalreflektion
for i=1:N
    TW(i) = pi/2 - EW(i);
end
pMIGL=[N];
pMISU=[N];
%Phasendrehung 12
for i=1:N
    pMIGL(i) = atan((sqrt(nMI*sin(TW(i))*nMI*sin(TW(i))
    - nGL*nGL))/(nMI*cos(TW(i))));
end
m2=zeros(N);
for i=1:N
    m2(i) = fix((((DMAX*2*pi*nMI*sin(EW(i)))/lam0)
    -2*pMIGL(i))/pi);
end
m2t = zeros(N);
for i=1:(N-1)
    m2t(i)=m2(i);
    if m2(i)==m2(i+1)
        m2t(i) = 0;
    end;
end
hold = 1;
neff2 = zeros(N);
for i=1:(N-1)
    if m2t(i)==m2t(i+1)
        %neff2(i)=0;
    end;
end

```

```

        else
            %neff2(i)=nMI*cos(EW(i));
            hold = i;
        end;
        neff2(i)=nMI*cos(EW(hold));
    end
a3 = [N];
a3(N) = 0;
hold=1;
for i=1:(N-1)
    if neff2(i)>0
        hold=i;
    else
        %a3(i)=0;
    end;
    a3(i) = pi/2 - asin(neff13/neff2(hold));
end
neffeff = zeros(N,N);
m3 = zeros(N);
m3t = zeros(N,N);
DMAX4 = 59.67*10(-6);
phelp=0;
Winkelstep=0.0007;
for i=1:(N-1)
    %EW2 = [0:a3(i)/N:a3(i)];
    EW2=[0:Winkelstep:a3(i)];
    p123=zeros(N);
    %Phasendrehung 12
    %for e=1:N
    for e=1:fix(a3(i)/Winkelstep)
        p123(e) = atan(neff2(i)*(sqrt(neff2(i)*sin(pi/2-EW2(e))*neff2(i)
            *sin(pi/2-EW2(e))- neff13*neff13))/(neff13*neff13*cos(pi/2-EW2(e))));
    end
    if i==1
        phelp=p123(N);
    end;
    %for e=1:N
    for e=1:fix(a3(i)/Winkelstep)
        m3(e) = fix((((DMAX4*2*pi*neff2(i)*sin(EW2(e)))/lam0)-2*p123(e))/pi);
    end
    %for e=1:(N-1)
    for e=1:(fix(a3(i)/Winkelstep)-1)
        m3t(i,e) = m3(e)*m2t(i);
        if m3(e)== m3(e+1)
            m3t(i,e) = 0;
        end;
    end
end
hold = 1;
%for e=1:(N-1)
for e=1:(fix(a3(i)/Winkelstep)-1)
    if m3(e)==m3(e+1)
        %neffeff(i,e)=0;
    else
        hold = e;
        %neffeff(i,e)=neff2(i)*cos(EW(e));
    end;
end;

```

```

        neffeff(i,e)=neff2(i)*cos(EW(hold))-1.6;
    end
end
showneffeff=zeros(2*N,2*N);
showmodes = zeros(2*N,2*N);
for i=1:(N-1)
    %for j=1:(N-1)
    for j=1:(fix(a3(i)/Winkelstep)-1)
        showneffneff(i+N,j+N) = neffeff(i,j);
        showneffneff((N-i),(N+j)) = neffeff(i,j);
        showneffneff((N+i),(N-j)) = neffeff(i,j);
        showneffneff((N-i),(N-j)) = neffeff(i,j);
        showmodes(i+N,j+N) = m3t(i,j);
        showmodes((N-i),(N+j)) = m3t(i,j);
        showmodes((N+i),(N-j)) = m3t(i,j);
        showmodes((N-i),(N-j)) = m3t(i,j);
    end
end
end

```

F.2.3 Einfallswinkel der ersten Mode des flüssigen Rippenwellenleiters

Programmcode:

```

%Brechungsindex des Kernes
nMI=1.76;
%Brechungsindex des Gladings
nGL=1.531;
%nSU=1.657;
nSU =1.657;
%steps
N=500;
%moden
M=10;
%Max Dicke
DMAX = 15;
lam0=0.8*10(-6);
%maximaler Einfallswinkel
a1 =pi/2 - asin(nSU/nMI);
a2 =pi/2 - asin(nGL/nMI);
%Einfallswinkel bezogen auf Stirnflaeche
if a1<a2
    EW = [0:a1/N:a1];
else
    EW = [0:a2/N:a2];
end;
%Einfallswinkel bezogen auf Totalreflektion
for i=1:N
    TW(i) = pi/2 - EW(i);
end
pMIGL=[N];
pMISU=[N];
for i=1:N
    p12(i)=0;
    p13(i)=0;
end
%Phasendrehung 12

```

```

for i=1:N
    pMIGL(i) = atan((sqrt(nMI*sin(TW(i))*nMI*sin(TW(i))
        - nGL*nGL))/(nMI*cos(TW(i))));
end
%Phasendrehung 13
for i=1:N
    pMISU(i) = atan((sqrt(nMI*sin(TW(i))*nMI*sin(TW(i))
        - nSU*nSU))/(nMI*cos(TW(i))));
end
m1 = zeros(N,N);
m1(1,1) = 0;
dc = [0:DMAX/N:DMAX];
phase1 = zeros(N);
for j=1:N
    for i=1:N
        if 1==fix((((dc(j)*10^(-6))*2*pi*nMI*sin(EW(i)))/lam0)
            -pMIGL(i)-pMISU(i))/pi)
            m1(i,j) = fix((((dc(j)*10^(-6))*2*pi*nMI*sin(EW(i)))/lam0)
                -pMIGL(i)-pMISU(i))/pi);
            phase1(j)=EW(i)*360/(2*pi);
            i=N+1;
        end;
    end
end
end

```

F.2.4 Grenzwinkel des flüssigen Rippenwellenleiters

Programmcode:

```

%Brechungsindex des Kernes
nMI=1.76;
%Brechungsindex des Gladings
nGL=1.531;
%nSU=1.657;
nSU =1.657;
neff13=1.6921;
%steps
N=1000;
%Max Dicke
DMAX =50*10^(-6);
lam0=0.8*10^(-6);
%maximaler Einfallswinkel --> aus Laengsrichtung
a1=0.2785;
%Einfallswinkel bezogen auf Stirnflaeche
EW = [0:a1/N:a1];
%Einfallswinkel bezogen auf Totalreflektion
for i=1:N
    TW(i) = pi/2 - EW(i);
end
pMIGL=[N];
pMISU=[N];
%Phasendrehung 12
for i=1:N
    pMIGL(i) = atan((sqrt(nMI*sin(TW(i))*nMI*sin(TW(i)) - nGL*nGL)
        /(nMI*cos(TW(i))));
end

```

```
m2=zeros(N);
for i=1:N
    m2(i) = fix((((DMAX*2*pi*nMI*sin(EW(i)))/lam0)-2*pMIGL(i))/pi);
end
m2t = zeros(N);
for i=1:(N-1)
    m2t(i)=m2(i);
    if m2(i)==m2(i+1)
        m2t(i) = 0;
    end;
end
hold = 0;
neff2 = zeros(N);
for i=1:(N-1)
    if m2t(i)==m2t(i+1)
        neff2(i)=0;
    else
        neff2(i)=nMI*cos(EW(i));
    end;
end
a3 = [N];
a3(N) = 0;
ashow = [N];
for i=1:(N-1)
    if neff2(i)>0
        hold=i;
    else
        %a3(i)=0;
    end;
    a3(i) = pi/2 - asin(neff13/neff2(hold));
    ashow(i) = a3(i)*360/(2*pi);
end
```


G Übersicht der Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

G.1 Beiträge zu Fachzeitschriften

1. L. Schöler, B. Lange, K. Seibel, H. Schäfer, M. Walder, N. Friedrich, D. Ehrhardt, F. Schönfeld, G. Zech, M. Böhm „*Monolithically Integrated Micro Flow Sensor For Lab-on-Chip Applications*“ presented at Micro- and Nano-Engineering 2004, Rotterdam, Netherlands, September 19-22, 2004, Microelectronic Engineering 78-79, 164-170, DOI: 10.1016/j.mee.2004.12.022.
2. H. Schäfer, L. Schöler, K. Seibel, M. Böhm „*A monolithically integrated CMOS labchip using sensor devices*“ presented at the 11th ICFSI Conference, Manaus - Amazonas, Brazil, August 19 - 24, 2007, Applied Surface Science, online July 11, 2008, DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.07.059.
3. K. Seibel, L. Schöler, H. Schäfer, M. Böhm „*A programmable planar electroosmotic micropump for lab-on-a-chip applications*“ J. Micromech. Microeng., 2008, 18, 025008, DOI: 10.1088/0960-1317/18/2/025008.
4. H. Schäfer, H. Lin, M. Schmittl, M. Böhm „*A labchip for highly selective and sensitive electrochemiluminescence detection of Hg²⁺ ions in aqueous solution employing integrated amorphous thin film diodes*“ Microsystem Technologies, 2008, 14, 589-599, DOI: 10.1007/s00542-007-0439-5.

G.2 Beiträge zu Fachbüchern

1. H. Schäfer, S. Chemnitz, K. Seibel, V. Koizy, A. Fischer, D. Ehrhardt, M. Böhm „*A New Technology for an Application Specific Lab-on-Microchip*“ NAMIX, Nano-Micro-Interface Conference 2003, Berlin, Germany, 26-28 May, 2003, published in H.J. Fecht, M. Werner (eds), "The Nano-Micro Interface" Wiley-VCM, Weinheim, 2004, 119-137, ISBN: 3-527-30978-0.

G.3 Beiträge zu Fachkonferenzen und Fachkolloquien

1. H. Schäfer, S. Chemnitz, S. Schumacher, V. Koizy, A. Fischer, A. J. Meixner, D. Ehrhardt, M. Böhm „*Microfluidics Meets Thin Film Electronics - A New Approach towards an Integrated Intelligent Lab-on-a-Chip*“ Proc. SPIE Conference 2003, 5116-5119, 2003, 764-774.
2. S. Chemnitz, H. Schäfer, S. Schumacher, V. Koizy, A. Fischer, A. J. Meixner, D. Ehrhardt, M. Böhm „*Monolithical Integration of Polymer based Microfluidic Structures on Application Specific Integrated Circuits*“ Proc. SPIE Conference 2003, 5116-5119, 2003, 782-789.
3. K. Seibel, H. Schäfer, V. Koizy, D. Ehrhardt, M. Böhm „*Transport Properties of AC Electrokinetic Micropumps on Labchips*“ presented at MNE 2003, Cambridge, UK, September 22-25, 2003.
4. H. Schäfer, K. Seibel, M. Walder, D. Ehrhardt, M. Böhm „*Lab-on-Chip with Integrated Amorphous Silicon Based Optical Detectors*“ 3rd aSiNet Workshop on Thin Silicon, Bratislava, Slovakia, February 25-27, 2004.

5. K. Seibel, B. Lange, L. Schöler, M. Walder, N. Friedrich, H. Schäfer, D. Ehrhardt, F. Schönfeld, G. Zech, M. Böhm „*Integrated Micro Fluid Flow Sensor for Lab-on-Microchip Applications*“ 10th GMM Workshop, VDI/VDE-IT, Cottbus, Germany, October 20-22, 2004, 279-284.
6. D. Ehrhardt, K. Seibel, H. Schäfer, M. Walder, R. J. Püschl, B. Wenclawiak, M. Böhm „*Monolithische Integration von polymerbasierenden mikrofluidischen Strukturen auf applikationsspezifischen integrierten Schaltungen*“ 10th GMM Workshop, VDI-VDE-IT, Cottbus, Germany, October 20-22, 2004, 239-243.
7. H. Schäfer, K. Seibel, M. Walder, L. Schöler, T. Pletzer, H. Ihmels, M. Schmittel, D. Ehrhardt, M. Böhm „*A Micro Cytometer with Monolithically Integrated Optical Detectors Based on Amorphous Silicon*“ 8th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences 2004, Malmö, Sweden, September 26-30, 2004, 443-445.
8. H. Schäfer, K. Seibel, L. Schöler, M. Walder, B. Lange, D. Ehrhardt, M. Böhm „*A Novel Technology to Create Monolithic Instruments for Micro Total Analysis Systems*“ submitted to SPIE International Symposium MOEMS-MEMS 2005, Micro & Nanofabrication, San José, USA, January 22-27, 2005, accepted & withdrawn.
9. H. Schäfer, K. Seibel, M. Walder, L. Schöler, T. Pletzer, M. Waidelich, H. Ihmels, D. Ehrhardt, M. Böhm „*Monolithic Integrated Optical Detection for Microfluidic Systems Using Thin-Film Photodiodes Based on Amorphous Silicon*“ 18th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, Miami, USA, January 30 - February 4, 2005, 758-761.
10. K. Seibel, L. Schöler, M. Walder, H. Schäfer, A. Schäfer, T. Pletzer, R. Püschl, M. Waidelich, H. Ihmels, D. Ehrhardt, M. Böhm „*A Novel Technology to Create Monolithic Instruments for Micro Total Analysis Systems*“ Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2005, 869, 119-124.
11. H. Schäfer, G. Spickermann, M. Böhm „*Optical Components for Application Specific Lab-on-Microchips*“ presented at Mini-Symposium „Lab-on-Microchip“, DFG-Forschergruppe FOR 516, Siegen, November 17-18, 2005.
12. H. Lin, H. Schäfer, G. Spickermann, M. Böhm, M. Schmittel „*A Highly Selective and Sensitive ECL Chemosensor for Hg²⁺ in Aqueous Solution Used for Lab-on-Microchip Applications*“ presented at Mini-Symposium „Lab-on-Microchip“, DFG-Forschergruppe FOR 516, Siegen, November 17-18, 2005.
13. C. Moser, H. Schäfer, M. Böhm, R. Trettin „*Cement Based Binders for the Production of Micromechanical Components*“ presented at Mini-Symposium „Lab-on-Microchip“, DFG-Forschergruppe FOR 516, Siegen, November 17-18, 2005.
14. H. Schäfer, M. Böhm, „*Integrated optical Devices Used for Lab-on-Microchip Applications*“, invited, presented at INESC MN, Technical University of Lisbon, Lisboa, Portugal, Feb. 2, 2007.
15. H. Schäfer, K. Seibel, L. Schöler, M. Walder, M. Böhm „*Monolithic integrated a-Si:H based pin-diodes with orthogonally liquid light guidance structures for Lab-on-Microchip Applications*“ Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2007, 0989-A10-04.
16. K. Seibel, L. Schöler, H. Schäfer, M. Walder, M. Böhm „*A Planar Electroosmotic Micropump for Lab-on-Microchip Applications*“ Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2007, 1004-P03-19.
17. L. Schöler, M. Walder, L. Storsberg, K. Seibel, H. Schäfer, M. Böhm „*Characterisation of lab-on-chip electrophoresis systems with integrated amorphous silicon based optical detectors*“ Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2007, 1004-P03-20.
18. L. Storsberg, L. Schöler, K. Seibel, H. Schäfer, M. Walder, R. J. Püschl, B. Wenclawiak, M. Böhm „*Influence of Different Capillary Geometries on the Plug Distortion in Hybrid Micro Channels*“ Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2007, 1004-P03-21.

19. H. Schäfer, H. Lin, M. Schmittel, M. Böhm „*A Novel Labchip with Amorphous Thin Film Diodes used for Highly Selective and Sensitive Electrochemiluminescence Detection of Hg²⁺ Ions in Aqueous Solution*“ presented at Microtechnologies for the New Millennium 2007, Gran Canaria, Spain, May 2 - 4, 2007.

H Übersicht der betreuten Arbeiten

H.1 Diplomarbeiten

1. Bernhard Lange „*Konzeption und Simulation eines mikrofluidischen Massenflusssensors*“ Diplomarbeit, Universität Siegen, Juni 2004.
2. Tobias Pletzer „*Ein neuartiger applikationsspezifischer Lab-on-Microchip: Charakterisierung eines μ -Cytometers anhand einer Musterreaktion mit optischen Detektoren*“ Diplomarbeit, Universität Siegen, Oktober 2004.
3. Gunnar Spickermann „*Ein neuartiger applikationsspezifischer Lab-on-Microchip: Aufbau eines fluidisch-optischen Messplatzes, Untersuchung eines flüssigen Lichtwellenleiters und Charakterisierung einer Elektrochemilumineszenzreaktion*“ Diplomarbeit, Universität Siegen, Mai 2005.

H.2 Studienarbeiten

1. Alexander Fischer „*Entwicklung eines Verfahrens zur CMOS-kompatiblen Strukturierung von Goldelektroden*“ Studienarbeit, Universität Siegen, Februar 2004.

H.3 Projektgruppenarbeiten

1. Thilo Schmidt, Oliver Spang „*Analytische Separationsverfahren*“ Projektgruppenarbeit FHME, Universität Siegen, Juli 2003.
2. Stefan Kray, Tamer Sinanoglu, Gunnar Spickermann „*Optische Detektion an Mikrokapillaren*“ Projektgruppenarbeit FHME, Universität Siegen, Juli 2003.
3. Ira Balaj, Christian Walczyk „*Optisches Engineering von α -Si:H basierten Detektoren für Lab-on-Microchip-Applikationen*“ Projektgruppenarbeit FHME, Universität Siegen, November 2004.
4. Jens Bernshausen, Sven Thomas, Jens Richter „*Photonische Komponenten für das Lab-on-Microchip: Wellenleiter*“ Projektgruppenarbeit FHME, Universität Siegen, Juli 2005.
5. Sven Tschersich „*Integration des Photostroms von α -Si:H basierten pin-Dioden für Lab-on-Microchip Anwendungen*“ Projektgruppenarbeit FHME, Universität Siegen, Oktober 2006.

I Literaturverzeichnis

- [AEMM01] A. Arora, J. C. T. Eijkel, W. E. Morf, and A. Manz: *A wireless electrochemiluminescence detector applied to direct and indirect detection for electrophoresis on a microfabricated glass device*. *Anal. Chem.*, 73:3282–3288, 2001. [104](#), [106](#)
- [AIRM02] P. A. Auroux, D. Iossifidis, D. R. Reyes, and A. Manz: *Micro total analysis systems: 2. Analytical standard operations and applications*. *Anal. Chem.*, 74:2637–2652, 2002. [29](#)
- [AKH⁺04] C. Agashe, O. Kluth, J. Hüpkes, U. Zastrow, B. Rech, and M. Wuttig: *Efforts to improve carrier mobility in radio frequency sputtered aluminum doped zinc oxide films*. *Journal of Applied Physics*, 95:1911–1917, 2004. [68](#), [80](#)
- [Atk93] P. W. Atkins: *Quanten, Begriffe und Konzepte für Chemiker*. Wiley-VCH, Weinheim, 1993. [14](#)
- [Atk96] P. W. Atkins: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage, 1996. [16](#)
- [Bae97] G. Baer: *Spur eines Jahrhundertirrtums*. Spur-Verlag Dresden, Dresden, 3. Auflage, 1997. [119](#)
- [Bar04] A. J. Bard (editor): *Electrogenerated Chemiluminescence*. Marcel Dekker inc., New York, 2004. [96](#)
- [BBF⁺02] E. Bonaccorso, H. J. Butt, V. Franz, K. Graf, M. Kappl, S. Loi, B. Niesenhaus, S. Chemnitz, M. Böhm, B. Petrova, U. Jonas, and H. W. Spiess: *Water induced dewetting of ultrathin polystyrene films on hydrophilic surfaces*. *Langmuir*, 18:8056–8061, 2002. [3](#)
- [BK97] H. Bach and D. Krause: *Thin Films on Glass*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1997. [65](#)
- [BL03] D. Belder and M. Ludwig: *Surface modification in microchip electrophoresis*. *Electrophoresis*, 24(21):3595–3606, 2003. [30](#)
- [Ble02] F. Blecher: *Rauschen von a-Si:H-pin-Dioden für TFA-Bildsensorarrays*. Dissertation, Institut für Mikrosystemtechnik, Universität-Gesamthochschule Siegen, Dezember 2002. [104](#)
- [BLS⁺00] S. Benthien, T. Lulé, B. Schneider, M. Wagner, M. Verhoeven, and M. Böhm: *Vertically integrated sensors for advanced imaging applications*. *IEEE Journal of Solid State Circuits*, 35(7):939–945, 2000. [3](#)
- [Böc97] J. Böcker: *Spektroskopie*. Vogel-Verlag, Würzburg, 1997. [51](#), [52](#)
- [Brü93a] R. Brüggemann: *Modellierung von Photoleitung in amorphen Halbleiterfilmen und pin-Strukturen*. Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 1993. [74](#)
- [Bru93b] J. Bruns: *Die Entwicklung eines numerischen Simulationsmodells für a-Si:H Solarzellen und seine Anwendung zur Analyse experimentell ermittelter Spektralcharakteristiken*. Dissertation, Technische Universität Berlin, März 1993. [74](#)
- [BTR05] J. Bernshausen, S. Thomas und J. Richter: *Photonische Komponenten für das Lab-on-Microchip: Wellenleiter*. Projektgruppenarbeit, Institut für Mikrosystemtechnik, Universität Siegen, Juli 2005. [54](#), [119](#)
- [Bur54] E. Burstein: *Anomalous optical absorption limit in InSb*. *Physical Review*, 93:632–233, 1954. [69](#)
- [BW99] M. Born and E. Wolf: *Principles of Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 7th edition, 1999. [11](#), [19](#), [48](#)

- [Cam88] A. K. Campbell: *Chemiluminescence, Principles and Applications in Biology and Medicine*. Wiley-VCH, Weinheim, 1988. 15
- [CAS69] R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H. F. Sterling: *The preparation and properties of amorphous silicon*. J. Electrochem. Soc., 116:77–81, 1969. 7
- [CHP57] L. E. Curtiss, B. I. Hirschowitz, and C. W. Peters: *A long fiberscope for internal medical examinations*. J. Opt. Soc. Am., 47:117, 1957. 21
- [Cod84] G. D. Cody: *The Optical Absorption Edge of a-Si:H*. In J. I. Pankove (editor): *Semiconductors and Semimetals, Vol. 21, Hydrogenated Amorphous Silicon, Part B, Optical Properties*, pages 11–82. Acad. Press Inc., 1984. 11, 12
- [Cra81] R. S. Crandell: *A comparison of p-i-n and schottky barrier hydrogenated amorphous silicon, a a-Si:H solar cells*. RCA Review, 42:441–457, 1981. 13
- [Cra83] R. S. Crandell: *Modeling of thin film solar cells: Uniform field approximation*. J. Appl. Phys., 54(12):7176–7186, 1983. 74
- [CSS⁺03] S. Chemnitz, H. Schäfer, S. Schumacher, V. Koizy, A. Fischer, A. J. Meixner, D. Ehrhardt, and M. Böhm: *Monolithic integration of polymer based microfluidic structures on application specific integrated circuits*. Proc. SPIE, 5116:782–789, 2003. 3
- [de 07] A. P. de Silva: *Sense and versatility*. Nature, 445:718–719, 2007. 96
- [Dem00] W. Demtröder: *Experimentalphysik 3; Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 3. Auflage, 2000. 19
- [dGG⁺97] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, and T. E. Rice: *Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches*. Chem. Rev., 97(17):1515–1566, 1997. 89
- [Dru00] P. Drude: *Zur Elektronentheorie der Metalle*. Annalen der Physik, 306(3):566–613, 1900. 66
- [Dun88] L. Dunsch: *Vom Ion zur Elektrode*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 2. Auflage, 1988. 98
- [Ell84] S. R. Elliot: *Physics of Amorphous Materials*. Longman Group Ltd., London, New York, 1984. 7
- [Ell01] K. Ellmer: *Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: Current status and physical limit*. Journal of Physics D: Applied Physics, 34:3097–3108, 2001. 65, 66
- [EMW93] C. S. Effenhauser, A. Manz, and H. M. Widmer: *Glass chips for high capillary electrophoresis separations with sub-micrometer plate heights*. Anal. Chem, 65:2637–2642, 1993. 4
- [EPJ⁺04] P. P. Edwards, A. Porch, M. O. Jones, D. V. Morgan, and R. M. Perks: *Basic materials physics of transparent conducting oxides*. Dalton Transactions, 19:2995–3002, 2004. 65, 67
- [FCPC04] F. Fixe, V. Chu, D. M. F. Prazeres, and J. P. Conde: *An on-chip thin film photodetector for the quantification of dna probes and targets in microarrays*. Nucleic Acids Research, 32(9):e70, 2004. V. Chu, personal communication. 95
- [Fey60] R. P. Feynman: *There 's plenty of room at the bottom*. Eng. Sci., 23:22–36, 1960. 1
- [FFK⁺95] J. Fölsch, F. Finger, T. Kulesa, F. Siebke, W. Beyer, and H. Wagner: *Improved ambipolar diffusion length in a-Si_{1-x}Ge_x:H alloys for multi-junction solar cells*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 377:517–522, 1995. 13
- [Fou94] H. Fouckhardt: *Photonik*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1994. 55, 127
- [Fri73] H. Fritzsche. In P. G. Le Comber and J. Mort (editors): *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors*, number 5.3.6, 5.4.1 in *Proceedings of the 13. Session of the Scottish Universities Summer School in Physics*. Acad. Press, 1973. 7, 8

- [FSP92] J. Furlan, F. Smole, and P. Popvic: *Piecewise analysis of a-Si:H solar cell operation*. Proceedings of the 11th E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Montreux, Schweiz, October 12-16, 1992. 74
- [Gie96] J. Giehl: *Charakterisierung und analytische Modellierung von NIPIN-Farbsensoren auf der Basis amorphen Siliziums*. Dissertation, Institut für Halbleiterelektronik, Universität-Gesamthochschule Siegen, November 1996. 10, 74
- [GKT03] O. Geschke, H. Klank, and P. Telleman: *Microsystem Engineering of Lab-on-a-Chip Devices*. Wiley-VCH, New York, 2003. 30
- [Gra89] J. L. Gray: *A computer model for the simulation of thin-film silicon-hydrogen alloy solar cells*. IEEE Transactions on Electron Devices, 36(5):906–912, 1989. 74
- [Hai91] M. Haisch: *Untersuchungen über Lichtleiter für die Übertragung hoher Laserenergien: - Ray-Tracing-Rechnungen, - Lichtleiter mit flüssigem Kern*. MPQ-Bericht, 160, 1991. 28
- [Hal52] R. N. Hall: *Electron-Hole recombination in germanium*. Phys. Rev., 87:387, 1952. 73
- [Hec94] E. Hecht: *Optik*. Addison Wesley, Bonn, 3. Auflage, 1994. 71
- [HS85] M. Hack and M. Shur: *Physics of amorphous silicon alloy p-i-n solar cells*. J. Appl. Phys., 58(2):997–1020, 1985. 74
- [HTW⁺02] D. Huh, Y. Tung, H. Wei, J. B. Grothberg, S. J. Skerlos, K. Kurabayashi, and S. Takayama: *Use of air-liquid two-phase flow in hydrophobic microfluidic channels for disposable flow cytometers*. Biomedical Microdevices, 4(2):141–149, 2002. 89
- [HVH⁺02] M. Helin, L. Vare, M. Hakansson, P. Canty, H. P. Hedman, L. Heikkila, T. Alakleme, J. Kankare, and S. Kulmala: *Electrochemiluminoimmunoassay of hTSH at disposable oxide-coated n-silicon electrodes*. J. Electroanal. Chem., 524:176–183, 2002. 96
- [IL03] H. Ibach and H. Lüth: *Solid State Physics. Bd. 3*. Springer-Verlag, Berlin [u.a.], 2003. 65
- [IMM00] H. Ihmels, A. Meiswinkel, and C. J. Mohrschladt: *Novel fluorescence probes based on 2,6-donor-acceptor-substituted anthracene derivatives*. Org. Lett., 2:2865–2867, 2000. 90
- [IP91] F. Irrera and F. Palma: *A new „double carrier“ analytical model of carriers transport in p-i-n amorphous silicon solar cells*. Solid-State Electronics, 34(8):801–808, 1991. 74
- [Ipp70] E. P. Ippen: *Low-power quasi-cw raman oscillator*. Appl. Phys. Lett., 16:303–305, 1970. 27
- [JBH61] A. Javan, W. R. Bennett, and D. R. Herriott: *Population inversion and continuous optical maser oscillation in a gas discharge containing a He-Ne mixture*. Phys. Rev. Lett., 6:106–110, 1961. 20
- [JKT⁺85] W. B. Jackson, S. M. Kelso, C. C. Tsai, J. W. Allen, and S. J. Oh: *Energy dependence of the optical matrix element in hydrogenated amorphous and crystalline silicon*. Phys. Rev. B, 317(8):5187–5198, 1985. 11
- [JL81] J. W. Jorgenson and K. D. Lukacs: *Free zone electrophoresis in glass capillaries*. Clin. Chem, 27(9):1551–1553, 1981. 4
- [KG94] A. W. Knight and G. M. Greenway: *Occurrence, mechanisms and analytical applications of electrogenerated chemiluminescence*. Analyst, 119:879–890, 1994. 96
- [Kit06] C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg-Verlag, München, 14. Auflage, 2006. 7
- [KM91] W. Karthe und R. Müller: *Integrierte Optik*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1991. 54

- [KPS⁺03] T. Kamei, B. M. Paegel, J. R. Scherer, A. M. Skelley, R. A. Street, and R. A. Mathies: *Integrated hydrogenated amorphous Si photodiode detector for microfluidic bioanalytical devices*. Anal. Chem., 75:5300–5305, 2003. 77
- [KSS03] S. Kray, T. Sinanoglu und G. Spickermann: *Optische Detektion an Mikrokapillaren*. Projektgruppenarbeit, Institut für Mikrosystemtechnik, Universität Siegen, Juli 2003. 45
- [Kuh97] G. Kuhlmann: *Bestimmung der optischen Konstanten von Schichten aus amorphen Silizium mittels Transmissions- und Reflexionsmessung*. Diplomarbeit, Institut für Halbleiterelektronik, Universität Siegen, März 1997. 49
- [Lan04] B. Lange: *Konzeption und Simulation eines mikrofluidischen Massenflusssensors*. Diplomarbeit, Institut für Mikrosystemtechnik, Universität Siegen, Juni 2004. 4
- [LBK⁺00] T. Lulé, S. Benthien, H. Keller, F. Mütze, P. Rieve, K. Seibel, M. Sommer, and M. Böhm: *Sensitivity of CMOS based imagers and scaling perspectives*. IEEE Trans. on Electron Devices, 47(11):2110–2122, 2000. 3
- [Ley98] L. Ley: *Band tails of a-Si:H: Photoemission and absorption data*. In T. Searle (editor): *Properties of Amorphous Silicon and its Alloys*, volume 19 of *EMIS Datareviewers Series*, pages 113–138. The Institution of Electrical Engineers, 1998. 10
- [Lin07] H. Lin: *Development of Electrochemical, Photoluminescent, and Electrochemiluminescent (ECL) Chemosensors for the Lab-on-Microchip*. Dissertation, Lehrstuhl für Organische Chemie I, Universität Siegen, September 2007. 3, 96
- [LKD95] O. Latry, K. Ketata, and R. Debrie: *Optimization of the coupling between a tapered fibre and a p-i-n photodiode*. Journal of Physics D: Applied Physics, 28:1562–1572, 1995. 43
- [LP90] K. Leland and M. J. Powell: *Electrogenerated chemiluminescence: An oxidative-reduction type ECL reaction sequence using tripropylamine*. J. Electrochem. Soc., 137:3127–3131, 1990. 99
- [LS04] D. Laser and J. Santiago: *A review of micropumps*. J. Micromech. Microeng., 14:R35–R64, 2004. 4
- [LSB99] T. Lulé, B. Schneider, and M. Böhm: *Design and fabrication of a high dynamic range image sensor in TFA technology*. IEEE Journal of Solid State Circuits, 34:704–711, 1999. 3
- [LWV⁺00] T. Lulé, M. Wagner, M. Verhoeven, H. Keller, and M. Böhm: *100 000-pixel- 120-dB imager in TFA technology*. IEEE Journal of Solid State Circuits, 35(5):732–739, 2000. 3
- [Mai60] T. H. Maiman: *Stimulated optical radiation in ruby*. Nature, 187:493–494, 1960. 20
- [MCB02] W. J. Miao, J. P. Choi, and A. J. Bard: *The tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II), (Ru(bipy)₃²⁺)/tri-n-propylamine (TPrA) system revisited - A new route involving TPrA[•] cation radicals*. J. Am. Chem. Soc., 124:14478–14485, 2002. 100
- [MD79] N. F. Mott and E. A. Davis: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, Oxford, 2nd edition, 1979. 9, 10, 12
- [MDD96] I. Moerman, P. P. Van Dale, and P. M. Demeester: *A review on fabrication technologies for the monolithic integration of tapers with III-V semiconductor devices*. IEEE J. Select. Topics Quantum Electronics, 5:1308–1320, 1996. 43
- [MGW90] A. Manz, N. Graber, and H. M. Widmer: *Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing*. Sens. Actuators B, 1:244–248, 1990. 1
- [Mil69] S. E. Miller: *Integrated optics: An introduction*. Bell Syst. Tech. Journal, 8(7):2059–2069, 1969. 21
- [MKK04] K. B. Mogensen, H. Klank, and J. P. Kutter: *Recent developments in detection for microfluidic systems*. Electrophoresis, 25:3498–3512, 2004. 104

- [Mog02] K. B. Mogensen: *Integration of planar waveguides for optical detection in microfabricated analytical devices*. Ph.d. Thesis, Mikroelektronik Centret, Technical University of Denmark, October 2002. [72](#)
- [Moo65] G. E. Moore: *Cramming more components onto integrated circuits*. *Electronics*, 38:114–117, 1965. [1](#)
- [Mos54] T. S. Moss: *The interpretation of the properties of indium antimonide*. *Proceedings of the Physical Society*, B(B 67):775–782, 1954. [69](#)
- [Mot90] N. F. Mott: *Metal-Insulator Transitions*. Taylor & Francis Ltd, London [u.a.], 2nd edition, 1990. [66](#), [67](#)
- [MP69] E. Meyer und R. Pottel: *Physikalische Grundlagen der Hochfrequenztechnik*. Friedr. Vieweg und Sohn GmbH, Braunschweig, 1969. [127](#)
- [MS88] A. Madan and M. P. Shaw: *The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors*. Acad. Press Inc., San Diego, 1988. [13](#)
- [Nat75a] G. Nath: *Biegsamer Lichtleiter*, 1975. Ger. Pat. 2352670. [27](#)
- [Nat75b] G. Nath: *Biegsamer Lichtleiter*, 1975. Ger. Pat. 2424620. [27](#)
- [NM99] J. Nishimura and K. Morishita: *Mode-field expansion and reduction in dispersive fibers by local heat treatments*. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 5(5):1260–1265, 1999. [43](#)
- [OE72] G. J. Ogilvie and R. J. Esdaile: *Transmission loss of tetrachloroethylene-filled liquid-core fibre light guide*. *Electron. Lett.*, 8:533–534, 1972. [27](#)
- [PDH91] E. C. M. Pennings, R. J. Deri, and R. J. Hawkins: *Simple method for estimating usable bend radii of deeply etched optical rib waveguides*. *Electron. Lett.*, 27(17):1532–1534, 1991. [55](#)
- [PG72] D. N. Payne and W. A. Gambling: *New low-loss liquid-core fibre waveguide*. *Electron. Lett.*, 8:374–376, 1972. [27](#)
- [PG90] A. H. Pawlikiewicz and S. Guha: *Numerical modeling of an amorphous-silicon-based p-i-n solar cell*. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 37(2):403–409, 1990. [74](#)
- [Ple04] T. Pletzer: *Ein neuartiger applikationsspezifischer Lab-on-Microchip: Charakterisierung eines μ -Cytometers anhand einer Musterreaktion mit optischen Detektoren*. Diplomarbeit, Institut für Mikrosystemtechnik, Universität Siegen, Oktober 2004. [88](#)
- [PYL⁺05] R. Pal, M. Yang, R. Lin, B. N. Johnson, N. Srivastava, S. Z. Razzacki, K. J. Chomistek, D. C. Heldsinger, R. M. Haque, V. M. Ugaz, P. K. Thwar, Z. Chen, K. Alfano, M. B. Yim, M. Krishnan, A. O. Fuller, R. G. Larson, D. T. Burke, and M. A. Burns: *An integrated microfluidic device for influenza and other genetic analyses*. *Lab Chip*, 5(10):1024–1032, 2005. [1](#)
- [RIAM02] D. R. Reyes, D. Iossifidis, P. A. Auroux, and A. Manz: *Micro total analysis systems: 1. Introduction, theory, and technology*. *Anal. Chem.*, 74:2623–2636, 2002. [29](#)
- [Rie00] P. Rieve: *Spektralselektive optoelektronische Sensoren auf der Basis amorpher Siliziums*. Dissertation, Institut für Halbleiterelektronik, Universität-Gesamthochschule Siegen, Januar 2000. [9](#), [11](#), [13](#), [74](#), [76](#)
- [RN02] J. Rider and A. Newton: *Electrochemiluminescent detection of bacteria in blood components*. *Transfus. Med.*, 12:115–123, 2002. [96](#)
- [SBJ⁺88] B. E. Sernelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist: *Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping*. *Physical Review B*, 37:10244–10248, 1988. [66](#)
- [Sch96] J. Schulte: *Intelligente Bildsensoren in TFA-Technologie am Beispiel eines Äquidensitensextraktors*. Dissertation, Institut für Halbleiterelektronik, Universität-Gesamthochschule Siegen, Februar 1996. [74](#)

- [Sch00] W. Schmidt: *Optische Spektroskopie, eine Einführung*. Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage, 2000. [16](#), [17](#), [18](#), [19](#), [20](#), [85](#)
- [Sch04] L. Schöler: *Ein mikrofluidischer Massenflussensor in Hybridtechnologie: Entwurf und Charakterisierung eines CMOS Messverstärkers*. Diplomarbeit, Institut für Mikrosystemtechnik, Universität Siegen, Mai 2004. [4](#)
- [Sch05] A. Schäfer: *Ein neuartiger applikationsspezifischer Lab-on-Microchip: Entwicklung und Charakterisierung elektrokinetischer Mikropumpen*. Diplomarbeit, Institut für Mikrosystemtechnik, Universität Siegen, März 2005. [4](#), [82](#)
- [SCK⁺04] H. Schäfer, S. Chemnitz, V. Koizy, A. Fischer, D. Ehrhardt, and M. Böhm: *A new technology for an application specific lab-on-microchip*. In H. J. Fecht and M. Werner (editors): *The Nano-Micro Interface*, Nano-Micro-Interface Conference 2003 (NAMIX), Berlin, Germany, pages 119–137. Wiley-VCH, 2004. [3](#)
- [SCS⁺03] H. Schäfer, S. Chemnitz, S. Schumacher, V. Koizy, A. Fischer, A. J. Meixner, D. Ehrhardt, and M. Böhm: *Microfluidics meets thin film electronics - a new approach towards an integrated intelligent lab-on-a-chip*. Proc. SPIE, 5116:764–774, 2003. [3](#)
- [SF97] F. M. Sogandares and E. S. Fry: *Absorption spectrum (340 - 640nm) of pure water. I. Photothermal measurements*. Applied Optics, 35(36):8699–8709, 1997. [49](#)
- [SHB⁺06] F. Schönfeld, S. Hardt, M. Böhm, R. J. Püschl, M. Walder, and B. Wenclawiak: *Electroosmotic flow patterning using microfluidic delay loops*. Lab Chip, 6(12):1525–1529, 2006. DOI: 10.1039/b609423f. [3](#)
- [SL75] W. E. Spear and P. G. LeComber: *Substitutional doping of amorphous silicon*. Solid State Communications, 17:1193–1195, 1975. [8](#)
- [SL07] M. Schmittel and H. W. Lin: *Quadruple-channel sensing: A molecular sensor with a single type of receptor site for selective and quantitative multi-ion analysis*. Angw. Chem. Int. Ed., 46:893–896, 2007. [96](#), [100](#), [101](#)
- [SLS⁺05] L. Schöler, B. Lange, K. Seibel, H. Schäfer, M. Walder, N. Friedrich, D. Ehrhardt, F. Schönfeld, G. Zech, and M. Böhm: *Monolithically integrated micro flow sensor for lab-on-chip applications*. Microelectronic Engineering, 78-79:164–170, 2005. DOI: 10.1016/j.mee.2004.12.022. [4](#)
- [SLSB07a] H. Schäfer, H. Lin, M. Schmittel, and M. Böhm: *A labchip for highly selective and sensitive electrochemiluminescence detection of Hg²⁺ ions in aqueous solution employing integrated amorphous thin film diodes*. Microsystem Technologies, 14(4-5):589–599, 2007. DOI: 10.1007/s00542-007-0439-5. [5](#), [105](#)
- [SLSB07b] H. Schäfer, H. Lin, M. Schmittel, and M. Böhm: *A novel labchip with amorphous thin film diodes used for highly selective and sensitive electrochemiluminescence detection of Hg²⁺ ions in aqueous solutions*. presented at Microtechnologies for the New Millennium 2007, Gran Canaria, Spain, May 2-4, 2007. [105](#)
- [SLT⁺06] M. Schmittel, H. W. Lin, E. Thiel, A. J. Meixner, and H. Ammon: *Redox and luminescence investigations of ruthenium trisphenanthroline crown ether hybrids upon multiple ion loading*. Dalton Trans., pages 4020–4028, 2006. [101](#)
- [Soa98] O. D. D. Soares: *Refractive-index effect on spectral transmission factor of liquids on double-beam molecular absorption spectrometry*. Applied Optics, 37(28):6795–6802, 1998. [50](#)
- [Spi05] G. Spickermann: *Ein neuartiger applikationsspezifischer Lab-on-Microchip: Aufbau eines fluidisch-optischen Messplatzes, Untersuchung eines flüssigen Lichtwellenleiters und Charakterisierung einer Elektrochemilumineszenzreaktion*. Diplomarbeit, Institut für Mikrosystemtechnik, Universität Siegen, Mai 2005. [5](#), [70](#), [81](#)
- [SR52] W. Shockley and W. T. Read: *Statistics of the recombination of holes and electrons*. Phys. Rev., 87:835–842, 1952. [73](#)

- [SSK⁺03] K. Seibel, H. Schäfer, V. Kozij, D. Ehrhardt, and M. Böhm: *Transport properties of AC electrokinetic micropumps on labchips*. 29th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE), Cambridge, UK, September 2003. 4
- [SSS⁺07a] K. Seibel, L. Schöler, H. Schäfer, M. Walder, and M. Böhm: *A planar electroosmotic micropump for lab-on-microchip applications*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1004-P03-19, 2007. 4
- [SSS⁺07b] L. Storsberg, L. Schöler, K. Seibel, H. Schäfer, M. Walder, R. J. Püschl, B. Wenclawiak, and M. Böhm: *Influence of different capillary geometries on the plug distortion in hybrid micro channels*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1004-P03-21, 2007. 4
- [SSSB07a] H. Schäfer, L. Schöler, K. Seibel, and M. Böhm: *A monolithically integrated CMOS labchip using sensor devices*. 11th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI), Manaus - Amazonas, Brazil, August 2007. Journal of Applied Surface Science, online: July 11, 2008, DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.07.059. 5
- [SSSB07b] H. Schäfer, K. Seibel, L. Schöler, and M. Böhm: *Monolithic integrated a-Si:H based pin-diodes with orthogonally liquid light guidance structures for lab-on-microchip applications*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 0989-A10-04, 2007. 5
- [SSW96] E. A. Schiff, R. A. Street, and R. L. Weisfield: *Reverse bias currents in amorphous silicon nip sensors*. J. Non-Cryst. Solids, 198-200:1155–1158, 1996. 76
- [SSW⁺04] H. Schäfer, K. Seibel, M. Walder, L. Schöler, T. Pletzer, H. Ihmels, M. Schmittel, D. Ehrhardt, and M. Böhm: *A micro cytometer with monolithically integrated optical detectors based on amorphous silicon*. In T. Laurell, J. Nilsson, K. Jensen, D. J. Harrison, and J. P. Kutter (editors): *Micro Total Analysis Systems 2004*, volume 2 of *Proc. of μ TAS 2004*, pages 443–445. The Royal Society of Chemistry, 2004. 5, 88
- [SSW⁺05a] H. Schäfer, K. Seibel, M. Walder, L. Schöler, T. Pletzer, M. Waidelich, H. Ihmels, D. Ehrhardt, and M. Böhm: *Monolithic integrated optical detection for microfluidic systems using thin-film photodiodes based on amorphous silicon*. In *MEMS 2005 Miami, Technical Digest*, Proc. 18th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, pages 758–761, 2005. ISBN: 0-7803-8732-5. 5, 88
- [SSW⁺05b] K. Seibel, L. Schöler, M. Walder, H. Schäfer, A. Schäfer, T. Pletzer, R. Püschl, M. Waidelich, H. Ihmels, D. Ehrhardt, and M. Böhm: *A novel technology to create monolithic instruments for micro total analysis systems*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 869:119–124, 2005. 4, 5
- [SSW⁺07] L. Storsberg, L. Schöler, M. Walder, R. Püschl, B. Wenclawiak, and M. Böhm: *Simulation and experimental characterization of plug distortion in hybrid micro channels*. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2007. DOI:10.1007/s10404-007-0171-6. 4
- [ST58] A. L. Schawlow and C. H. Townes: *Infrared and optical masers*. Phys. Rev., 112:1940–1949, 1958. 20
- [ST72] J. G. Simmons and G. W. Taylor: *Theory of steady state photoconductivity in amorphous semiconductors*. Journal of Non-Crystalline Solids, 8-10:947–953, 1972. 73
- [Sta64] H. A. Staab: *Einführung in die theoretische Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim, 4. Auflage, 1964. 28
- [Ste88] M. Steinfatt: *Chemilumineszenz: Grundlagen - Beispiele - Mechanismen*. PdN-Ch., 1988. 14, 15, 16
- [Ste04] J. Sterzel: *Bestimmung und Modellierung von Detektionsgrenzen bei TFA-Bildsensoren*. Dissertation, Institut für Mikrosystemtechnik, Universität-Gesamthochschule Siegen, Dezember 2004. 78, 103
- [Sto72a] J. Stone: *Optical transmission in liquid-core quartz fibers*. Appl. Phys. Lett., 20:239–240, 1972. 27

- [Sto72b] J. Stone: *Optical transmission loss in liquid-core hollow fibers*. IEEE J. Quantum Electron., QE-8:386–388, 1972. [27](#)
- [Sto06] L. Storsberg: *Ein neuartiger applikationsspezifischer Lab-on-Microchip: Simulation und Charakterisierung einer elektrophoretischen Separationsstrecke mit Hilfe der Simulationssoftware CFDRC*. Diplomarbeit, Institut für Mikrosystemtechnik, Universität Siegen, Januar 2006. [4](#)
- [Str90] R. A. Street: *Thermal generation currents in hydrogenated amorphous silicon p-i-n-structures*. Appl. Phys. Lett., 57(13):1334–1336, 1990. [77](#)
- [Str91] R. A. Street: *Hydrogenated Amorphous Silicon*. Cambridge University Press, Cambridge, 1991. [9](#), [10](#)
- [Swa81] G. A. Swartz: *Computer model of amorphous silicon solar cell*. J. Appl. Phys., 53(1):712–719, 1981. [74](#)
- [SWS+07] L. Schöler, M. Walder, L. Storsberg, K. Seibel, H. Schäfer, and M. Böhm: *Characterisation of lab-on-chip electrophoresis systems with integrated amorphous silicon based optical detectors*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1004-P03-20, 2007. [4](#)
- [Sze81] S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons Inc., New York, 2nd edition, 1981. [12](#)
- [TGV66] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu: *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*. Phys. Stat. Sol., 15:627–637, 1966. [11](#), [12](#)
- [TJA79] S. C. Terry, J. H. Jerman, and J. B. Angell: *A gas chromatographic air analyzer fabricated on silicon wafer*. IEEE Trans. Electron Devices, 26:1880–1886, 1979. [1](#)
- [TS72] G. W. Taylor and J. G. Simmons: *Basic equations for statistics, recombination processes, and photoconductivity in amorphous insulators and semiconductors*. Journal of Non-Crystalline Solids, 8-10:940–946, 1972. [73](#)
- [Val01] B. Valeur: *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001. [89](#)
- [vBW87] G. von Büнау und T. Wolff: *Photochemie, Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. VCH-Verlag, Weinheim, 1987. [13](#), [18](#), [20](#)
- [Ver03] E. Verpoorte: *Chip vision-optics for microchips*. Lab Chip, 3:42N–52, 2003. [104](#)
- [VJM04] T. Vilknér, D. Janasek, and A. Manz: *Micro Total Analysis Systems. Recent Developments*. Anal. Chem., 76(12):3373–3386, 2004. [29](#)
- [Wai05] M. Waidelich: *Neue Aspekte zum Design von ionensensitiven und solvatochromen Fluoreszenzsensoren*. Dissertation, Lehrstuhl für Organische Chemie I, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, September 2005. [3](#), [90](#)
- [WE07] H. G. Wagemann und H. Eschrich: *Photovoltaik*. B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1. Auflage, 2007. [74](#)
- [Wil89] M. K. Wilson: *Guided-wave optoelectronics*. Applied Optics IP, 28(12):2262, 1989. Edited by T. Tamir. [55](#)
- [WLHK89] C. R. Wronski, S. Lee, M. Hicks, and S. Kumar: *Internal photoemission of holes and the mobility gap of hydrogenated amorphous silicon*. Phys. Rev. Lett., 63(13):1420–1423, 1989. [12](#)
- [WT88] D. Wöhrle und M. W. Tausch: *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*. Wiley - VCH, Weinheim, 1988. [95](#), [99](#)
- [ZB00] Y. B. Zu and A. J. Bard: *Electrogenerated chemiluminescence. 66. The role of direct coreactant oxidation in the ruthenium tris(2,2'-bipyridyl)/tripropylamine system and the effect of halide ions on the emission intensity*. Analytical Chemistry, 72:3223–3232, 2000. [99](#)
- [ZCS+98] Q. Zhu, S. Coors, B. Schneider, P. Rieve, and M. Böhm: *Bias sensitive a-Si(C):H multispectral detectors*. IEEE Trans. Electron Devices, 45(7):1393–1398, 1998. [3](#)
- [ZWC77] P. J. Zanzucchi, C. R. Wronski, and D. E. Carlson: *Optical and photoconductive properties of discharge-produced amorphous silicon*. IEEE Trans. Electron Devices, 48(12):5227–5236, 1977. [11](#)

J Danksagung

Durch die Aufnahme in die Forschungsgruppe am [IMT](#) ermöglichte Herr Prof. Dr.-Ing. Markus Böhm mir die Durchführung dieser Arbeit. Für die interessante, herausfordernde Aufgabenstellung und die gute, mir alle Freiheiten lassende, Betreuung möchte ich mich an dieser Stelle bedanken. Darüber hinaus sollen die vielfältigen von ihm unterstützten Möglichkeiten und Gelegenheiten, meine Arbeit zu präsentieren und zu diskutieren, nicht unerwähnt bleiben. Prof. Dr.-Ing. Peter Haring Bolívar möchte ich meinen Dank für die freundliche Übernahme des Koreferats ausdrücken. Seine stete Diskussionsbereitschaft und seine Ideen und Anregungen, besonders in technologischen und messtechnischen Fragen, haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Prof. Dr.-Ing. Rainer Brück danke ich für die Leitung des Promotionsverfahrens.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Prof. Michael Schmittel und Prof. Heiko Ihmels, ohne deren, vorangegangene und an ihren jeweiligen Instituten in der Organischen Chemie der Universität Siegen anhaltende, Entwicklungsarbeit an chemischen Sensormolekülen diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Darüber hinaus bedanke ich mich ebenso für die vielen hilfreichen Diskussionen und ihre stete Unterstützung.

Die vorliegende Dissertation zur Integration optischer Detektoren und flüssiger Lichtwellenleiter für mikrofluidische Anwendungen entstand am [IMT](#) der Universität Siegen. Die Themenwahl resultierte aus der Beteiligung des [IMT](#) an der DFG-Forschergruppe „Mikro- und Nanochemie: Physikalische und chemische Grundlagen, Komponenten und Systeme für die Lab-on-Microchip Technologie“ (DFG Projekt Nr.: DFG-FOR 516/1), welche am [C \$\mu\$](#) der Universität Siegen durchgeführt wird. An diesem Vorhaben ist das [IMT](#) mit dem Thema „Entwicklung monolithisch integrierter applikationsspezifischer Lab-on-Microchips (ALMs)“ (DFG Projekt Nr.: DFG-BO 772/5) beteiligt. An dieser Stelle möchte ich allen an diesem Projekt beteiligten Institutionen, die mich bei der vorliegenden Arbeit unterstützt haben herzlich danken.

Für ihre aktive und zeitintensive Kooperation bei den experimentellen Arbeiten möchte ich den Herren Dr. Hengwei Lin und Dr. Michael Waidelich, sowohl für die Synthetisierung der benötigten Sensormoleküle als auch für die intensive Auswertung und Diskussion der Messergebnisse, danken. Die Realisierung der experimentellen Arbeiten wäre ohne die an dieser Arbeit beteiligten Diplomanten, nämlich Herrn Dipl.-Ing. Tobias Pletzer und Herrn Dipl.-Ing. Gunnar Spickermann, nicht möglich gewesen. Für ihre aufopfernde Einsatzbereitschaft möchte ich mich ganz besonders herzlich bedanken. Außerdem entstanden im Rahmen der betreuten studentischen Gruppenarbeiten zur fortgeschrittenen Halbleiter- und Mikroelektronik gemeinsam mit den Herren Stefan Kray, Tamer Sinanoglu, Gunnar Spickermann, Jens Bernshausen, Sven Thomas und Jens Richter wichtige Grundlagen und Berechnungen dieser Arbeit, wofür ich an dieser Stelle meinen besonderen Dank aussprechen möchte. All den ungenannten studentischen Beiträgen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei ebenfalls gedankt. Sie mögen es teilweise nicht bemerkt haben, aber auch kleine Anmerkungen haben alternative Denkansätze angestoßen.

Den Korrekturlesern dieser Arbeit Stephanie Schür, Gunnar Spickermann, Dustin Surawicz und Volker Schäfer möchte ich für die vielen konstruktiven Anregungen und Verbesserungen danken.

Der gesamte wissenschaftliche Arbeitskreis des Instituts für Mikrosystemtechnik inklusive der früheren Kollegen hat mir hilfreich zur Seite gestanden, mit mir diskutiert und mich zum Lachen gebracht - vielen Dank hierfür. Darüber hinaus möchte ich mich bei allen anderen Mitarbeitern des Instituts für die gute Atmosphäre und die stets interessanten Diskussionen bedanken. Dem technischen Personal der Fachbereichswerkstatt möchte ich auf diesem Weg ebenfalls herzlich danken.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich sowohl während des Studiums als auch während der Promotion nach Kräften unterstützt haben und all meinen Freunden, die mich nach so manchem moralischen Tiefpunkt wieder auf die Beine gestellt haben.

