

Integration von organischer Optoelektronik und photonischen Kristallen für Lab-on-a-Chip-Systeme

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)



der Technischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Daniela Threm

Kiel

April 2014

1. Gutachterin

Prof. Dr. Martina Gerken

2. Gutachter

Prof. Dr. Bernhard Wagner

Datum der mündlichen Prüfung

25. Juni 2014

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation

Integration von organischer Optoelektronik und photonischen Kristallen
für Lab-on-a-Chip-Systeme

selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe und dass ich alle von anderen Autoren wörtlich übernommenen Stellen wie auch die sich an die Gedankengänge anderer Autoren eng anlehnenden Ausführungen meiner Arbeit besonders gekennzeichnet und die entsprechenden Quellen angegeben habe. Weiterhin wurde die Arbeit bisher nicht im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt, jedoch wurden Teile in Form von Beiträgen in Fachzeitschriften und Tagungsbänden veröffentlicht sowie auf Konferenzen präsentiert. Diese Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

Kurzfassung

Optische Lab-on-a-Chip-Systeme ermöglichen schnelle, dezentrale Analysen außerhalb eines Labors. Da sie als Einweg-Artikel genutzt werden, muss ihre Herstellung des Weiteren kostengünstig sein. Zur Realisierung der optischen Komponenten in kleinstem Maßstab bietet sich aufgrund der obigen Anforderungen organische Optoelektronik an. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Herstellungsprozess entwickelt, mit dem sich organische Leuchtdioden und organische Photodetektoren auf einem Substrat durch kostengünstige Rotationsbeschichtung integrieren lassen. Der entwickelte Herstellungsprozess erlaubt dabei die aufeinanderfolgende Aufbringung der beiden organischen Bauelemente, wobei die Funktionalität des zuerst hergestellten Bauelementes erhalten bleibt. Auf der Rückseite des Substrates wird eine Durchflusszelle platziert, so dass refraktometrische Analysen durchgeführt werden können, bei denen das Glassubstrat als Wellenleiter dient.

Zur Detektion einer biologischen Anbindung können photonische Kristalle als Signalwandler verwendet werden. Jedoch wurde das Zusammenspiel von organischer Optoelektronik und photonischen Kristallen für sensorische Anwendungen bisher wenig untersucht. Herausfordernd ist hierbei insbesondere die Lambert'sche Strahlungscharakteristik der organischen Leuchtdiode (OLED). Durch die entstehende Resonanzverschiebung bei einer biologischen Anbindung an der Oberfläche des photonischen Kristalls ergibt sich eine Intensitätsverringernung, die mit dem organischen Photodetektor (OPD) detektiert werden kann. Dies macht die Verwendung eines Spektrometers überflüssig, wodurch Lab-on-a-Chip-Systeme auf Basis organischer Optoelektronik wesentlich kompakter hergestellt werden können als bisher vorgestellte Systeme. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Realisierungsansätze eines solchen Lab-on-a-Chip-Systems untersucht und optimiert. Als Beispiel spezifischer Analysen wird eine Proteindetektion vorgestellt, für die die Oberfläche des photonischen Kristalls funktionalisiert wurde.

Abstract

Optical lab on a chip systems enable fast and on-site analysis outside of a laboratory. Furthermore, the fabrication of these disposable chips has to be cost-efficient. Due to these requirements, organic optoelectronics is a promising technology to realize the optical components on a small scale. Within the scope of this work a fabrication process is developed that integrates organic light-emitting diodes and organic photodetectors on a single substrate using cost-effective spin-coating technology. The developed process enables the subsequent processing of these two organic devices while the functionality of the initially processed device is preserved. Refractometric analyses are carried out using a flow cell on the backside of the substrate and the glass substrate itself as waveguide.

Photonic crystals can be used as transducer elements to detect biological binding. However, the integration of organic optoelectronics and photonic crystals is only scarcely investigated for sensing applications. Particularly, the Lambertian radiation characteristic of the organic light-emitting diode (OLED) is challenging. It is shown that an intensity decrease can be measured at the organic photo detector (OPD) due to the resonance shift caused by the biological binding on the surface of the photonic crystal. The use of a spectrometer is hence unnecessary. Consequently lab on a chip systems based on organic optoelectronics can be fabricated in a more compact manner than other systems to date. Within the scope of this work different implementation approaches were investigated and optimized. As an example of specific analyses a protein detection is investigated by functionalizing the surface of the photonic crystal.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	2
1.2	Gliederung	7
2	Grundlagen und Stand der Forschung	9
2.1	Biosensoren mit photonischen Kristallen	11
2.1.1	Optische Biosensoren	11
2.1.2	Photonische Kristalle	12
2.1.3	Photonische Kristalle in biosensorischen Anwendungen	18
2.2	Grundlagen organischer Optoelektronik	23
2.2.1	Organische Leuchtdioden	23
2.2.2	Organische Photodetektoren	26
3	Integration von OLEDs und OPDs auf einem Substrat	29
3.1	Funktionsprinzip	31
3.2	Herstellung	34
3.3	Charakterisierung der Komponenten	42
3.3.1	Degradierung durch Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit	42
3.3.2	Oberfläche und Leuchtfläche der OLED	44
3.3.3	Spektrum der OLED	47
3.3.4	Strom-Spannungsverhalten der OLED	48
3.3.5	Strom-Spannungsverhalten des OPDs	49
3.4	Systemcharakterisierung	52
3.5	Refraktometrische Messungen	53
3.6	Zusammenfassung	58
4	Lab-on-a-Chip-System	61
4.1	Funktionsprinzip	62
4.2	Herstellung und Charakterisierung photonischer Kristalle	65

4.3	Voruntersuchungen	69
4.3.1	Breitbandige Anregung aus einem großen Winkelbereich	69
4.3.2	Resonanzverhalten in Abhängigkeit von Schichtdicke, Brechungsindex und Absorption	73
4.3.3	Kleine Brechungsindexänderungen	77
4.4	Systemcharakterisierung	79
4.4.1	Transversaler Aufbau	79
4.4.1.1	Refraktometrische Messungen	79
4.4.1.2	Optimierungsansätze	84
4.4.1.3	Bestimmung der Detektionsgrenze	89
4.4.2	Lateraler Aufbau	90
4.5	Proteindetektion	94
4.5.1	Funktionalisierung	94
4.5.2	Nachweis der Proteinanbindung	96
4.5.3	Lösungsansätze zur Intensitätsmessung	100
4.6	Zusammenfassung	106
5	Zusammenfassung und Ausblick	107
	Literaturverzeichnis	113
	Eigene Publikationen	127
	Konferenzpräsentationen	129
	Betreute Arbeiten	131
	Abbildungsverzeichnis	133
	Tabellenverzeichnis	141
	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	143
A	Bestimmung der Abtrageraten	147
A.1	Super Yellow	148
A.2	PEDOT:PSS	149
A.3	PCBM:P3HT	150
	Danksagung	151

Kapitel 1

Einleitung

Zusammenfassung

Lab-on-a-Chip-Systeme vereinen die Funktionalität eines Labors auf kleinster Größe und ermöglichen dadurch dezentrale Analysen. Dieses Kapitel gibt eine kurze Einführung in die Thematik optischer Lab-on-a-Chip-Systeme und einen Überblick über den aktuellen Stand der Forschung im Bereich der Integration von organischer Optoelektronik für Sensoranwendungen. Weiterhin wird der Einsatz von organischer Optoelektronik in Lab-on-a-Chip-Systemen motiviert. Abschließend wird die Gliederung der Arbeit präsentiert.

1.1 Motivation

Lab-on-a-Chip-Systeme beinhalten die Funktionalität eines biologischen oder chemischen Labors miniaturisiert auf einem Chip mit einer Größe von wenigen Quadratzentimetern. Durch diese Kompaktheit sind Analysen außerhalb eines Labors möglich, weshalb Lab-on-a-Chip-Systeme überall dort eine bedeutende Rolle spielen, wo eine schnelle Analyse vor Ort wichtig ist. Diese Technologie verspricht hohe Wachstumsraten vor allem in Bereichen der Lebensmittelindustrie oder der Umweltüberwachung. Als Anwendungen sind hier die Qualitätskontrolle oder die Untersuchung von Lebensmitteln auf bakteriellen Befall denkbar [1], ebenso wie die chemische oder biologische Analyse von Wasser, Boden und Luft [2]. Einen bedeutenden Einfluss wird diese Technologie ebenfalls in der Medizintechnik, insbesondere auf die Point-of-Care-Diagnostik haben, da sich durch sie patientennahe Diagnostik weiter etablieren wird.

Neben der Kompaktheit werden weitere Anforderungen an die Systeme gestellt: Ihre Messtechnik muss zuverlässig und exakt funktionieren und ein Ergebnis innerhalb kurzer Zeit ausgeben. Auch der Preis spielt eine Rolle. Durch meist irreversible biologische oder chemische Anbindungen, Filterprozesse oder mögliche Kontamination werden die Chips als Einweg-Artikel hergestellt. Folglich ist eine kostengünstige Herstellungsmethode unabdingbar.

Lab-on-a-Chip-Systeme als anorganische optische Systeme wurden vielfach für biologische Anwendungen demonstriert [3–7]. Um aber die Systeme in noch geringerer Größe herstellen zu können, wird immer häufiger organische Optoelektronik verwendet [8–11]. Integrierte Systeme mit organischer Optoelektronik haben den großen Vorteil der Kompaktheit. Die Bauelemente sind dünn und können in Abmessungen im Mikrometerbereich prozessiert werden. Auch die Herstellung auf flexiblen Substraten ist möglich.

Dies erlaubt die Integration von organischen Leuchtdioden (engl. *organic light-emitting diode*, OLED) und organischen Photodektoren (engl. *organic photodetector*, OPD) auf einem Mikrofluidik-Chip, so dass optische Anregung und Detektion sowie das Detektionsvolumen auf einem Chip realisierbar sind. Damit ist es hinfällig, Licht in eine optische Faser [12, 13] oder einen Wellenleiter [14–16] einzukoppeln, um es möglichst verlustfrei von verschiedenen Substraten zur Detektionsfläche zu bringen.

Meist beruhen OLED-OPD-Sensoren auf Fluoreszenz-Messungen [17–23]. Durch die OLED werden Fluoreszenz-Marker angeregt, deren Emission dann im Spektrum sicht-

bar wird. Die Intensitätsänderung ist am OPD detektierbar. Solche Sensoren wurden beispielsweise zur Bestimmung der Konzentration von Sauerstoff und Stickstoff sowie zur Untersuchung des pH-Werts gezeigt [17]. Hierfür wurde ein transversaler Aufbau gewählt, bei dem OLED und OPD einander gegenüber positioniert wurden. Gekreuzte lineare Polarisationsfilter wurden verwendet, um das Anregungslicht zu unterdrücken [18]. Ein ähnlicher Aufbau kann zur Detektion der Fluoreszenz von Algen verwendet werden. Algen lassen sich durch ihre photosynthetische Aktivität zur Fluoreszenz anregen, so dass eine Verwendung von Markern überflüssig ist [19].

Als anderer Aufbau wurde eine rückwärtige Detektionsmethode zum Nachweis von Gasen und Glucose demonstriert [20,21]. Hierbei befinden sich OLED und Detektor auf einer Seite des Substrats, jedoch ist der (an-)organische Photodetektor hinter der OLED positioniert. Ein auf der Rückseite platzierter Fluoreszenz-Farbstoff wird angeregt. Die Emission wird reflektiert und kann durch die Lücken zwischen den OLED-Pixeln auf den Detektor gelangen. Auch der entgegengesetzte Aufbau wurde gezeigt: ringförmige OPDs wurden auf einem flexiblen Substrat prozessiert, die OLEDs wurden dahinter platziert [22]. Dieser Aufbau wurde zur Detektion von Sauerstoff und Kohlendioxid genutzt [23].

Ohne Fluoreszenz ist es möglich, die Konzentration von Ethanol und Methanol in DI-Wasser nachzuweisen [24]. Hierzu wurden Ethanol- bzw. Methanol-Lösungen auf die Aluminium-Kathode gegeben. Durch die Interaktion der Lösungen mit der metallischen Kathode ändert sich die Schwellspannung der OLED und die Intensität des emittierten Lichts.

Zur Analyse von Brechungsindizes wurden OLEDs und OPDs als Aufdampf-Bauelemente auf einem Substrat realisiert [8]. Das Glassubstrat wirkt als Wellenleiter, wodurch das OLED-Licht durch interne Totalreflexion zum OPD geführt wird. Auf der Rückseite des Substrates wurde durch Wasser-Ethanol-Mischungen der Brechungsindex variiert. Wird der Brechungsindex erhöht, so wird weniger Licht im Glassubstrat geführt, was zu einem geringeren OPD-Signal führt.

Ebenfalls ist es möglich, mit Sensoren basierend auf organischer Optoelektronik biologische Anbindungen zu detektieren. Mit einer anorganischen LED und einem OPD konnte die Anbindung von fluoreszenz-markierten Antikörpern nachgewiesen werden [9]. Durch den gemessenen Photostrom lässt sich die Antikörper-Konzentration bestimmen.

Mit einem komplett organischen Sensorsystem wurde die Detektion einer biologischen Anbindung von Ramuz et al. 2011 [10] publiziert. Hierfür wurde eine OLED benutzt, um eine Schicht eines photolumineszenten Materials anzuregen. Ein Gitter und ein Array aus OPDs wurde verwendet, um das im Wellenleiter geführte Licht spektral zu zerlegen und zu analysieren [11]. Die Anbindung von mit Fluoreszenz-Markern versehenen Antikörpern konnte so spektral analysiert werden.

Dieser kurze Überblick über organische optoelektronische Sensoren zeigt die Vielfalt der Möglichkeiten, sowie das hohe Integrationspotenzial dieser Systeme. Meist beruht die Messung einer biologischen Anbindung allerdings auf Fluoreszenz. Zur markerfreien Detektion ist ein Signalwandler notwendig. Signalwandler für biosensorische Anwendungen beruhen auf verschiedensten Methoden. Neben optischen Methoden finden auch elektrochemische, piezoelektrische oder thermische Methoden Anwendung [25]. Optische Methoden bieten unterschiedliche Vorteile. Im Gegensatz zu elektrochemischen Methoden benötigen sie keine Referenzelektrode und bergen auch keine elektrische Gefährdung. Durch optische Methoden sind ebenfalls multi-parametrische Messungen möglich.

Optische Lab-on-a-Chip-Systeme, die einen photonischen Kristall als Signalwandler nutzen, weisen eine hohe Empfindlichkeit auf und benötigen zur markerfreien Detektion nur geringe Analytmengen aufgrund ihrer sehr kleinen Detektionsfläche [26, 27]. Allerdings werden diese Systeme meist extern durch einen Laser oder eine LED angeregt. Oftmals wird auch ein Spektrometer zur Detektion eingesetzt. Ein kompakteres, tragbares System, das ein Smartphone zur Detektion nutzt, wurde kürzlich in der Literatur vorgestellt [28]. Verwendet man hingegen organische Optoelektronik zur Anregung und Detektion, so lässt sich diese auf dem Chip integrieren und das System somit im Millimeterbereich herstellen. Ihre Vielseitigkeit bezüglich Größe, Form und Spektralbereich macht organische Optoelektronik attraktiv für Sensoranwendungen auf Chipebene [29]. Die Möglichkeit, die organischen Schichten mittels Drucktechniken oder Roll-to-Roll-Prozessen herzustellen, ermöglicht die Fertigung auf flexiblen Substraten, kostengünstig und in Massenproduktion [30].

Im Fokus dieser Arbeit liegt die markerfreie Detektion einer biologischen Anbindung mit einem organischen optoelektronischen System. Hierzu wurden Realisierungsansätze eines optischen Lab-on-a-Chip-Systems untersucht, das die beiden Ansätze der optischen Biosensorik miteinander verknüpft: Organische Optoelektronik soll zur Anregung

und Detektion verwendet werden. Die Oberfläche eines photonischen Kristalls soll als Signalwandler genutzt werden, so dass eine Anbindung an dessen Oberfläche als Intensitätsänderung am Detektor messbar ist. Das Hauptaugenmerk bei der Herstellung eines solchen Systems liegt auf der Kompaktheit und Integrierbarkeit der Komponenten. Schematisch sind die notwendigen Integrationsschritte in Abbildung 1.1 dargestellt.

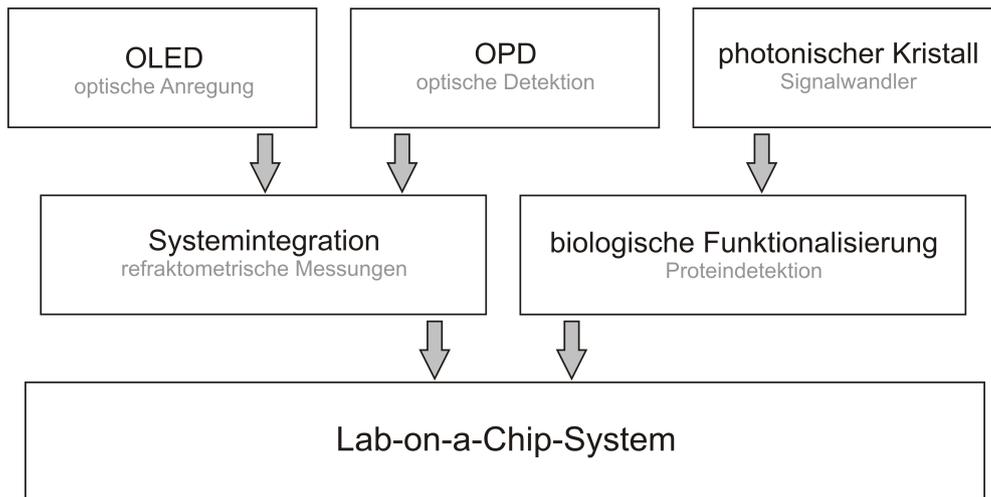


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Integrationsschritte hin zu einem optischen Lab-on-a-Chip-System: Zum einen wurden in dieser Arbeit OLEDs und OPDs auf einem Substrat zu einem kompakten Messsystem integriert, mit dem refraktometrische Messungen möglich sind. Zum anderen wurden photonische Kristalle biologisch funktionalisiert, um die Anbindung von Proteinen an der Oberfläche zu detektieren. Die Integration der Einzelelemente ergibt das Lab-on-a-Chip-System.

Um das System so kompakt wie möglich zu halten, können OLED und OPD auf einem Substrat, entweder auf verschiedenen Seiten oder auf der gleichen Substratseite, hergestellt werden. Der Ansatz, beide Bauelemente auf einer Substratseite anzuordnen, birgt die Vorteile, dass das Glassubstrat als Wellenleiter sowie die Rückseite als Messfläche genutzt werden können und wurde daher in dieser Arbeit verfolgt. Dieser Ansatz stellt jedoch einige Herausforderungen an den Herstellungsprozess: Das zuerst fertig gestellte Bauteil darf bei der Herstellung des Zweiten nicht beschädigt werden, alle verwendeten Materialien müssen kompatibel miteinander sein und auch eine zu starke Degradierung der Bauelemente während des Prozesses muss ausgeschlossen werden. Mit Blick auf diese Herausforderungen wurde ein Herstellungsprozess zur Integration von OLED und OPD auf einer Substratseite entwickelt und optimiert. Durch Integration der optischen Anregung und Detektion auf einem Substrat ergibt sich ein kompaktes Messsystem für

refraktometrische Messungen. Durch Einspannen eines O-Rings zwischen dem OLED-OPD-Substrat und einem Glassubstrat wird eine Durchflusszelle erzeugt, wodurch unterschiedliche Analyte untersucht werden können. Schematisch ist dieser Messaufbau in Abbildung 1.2 dargestellt.

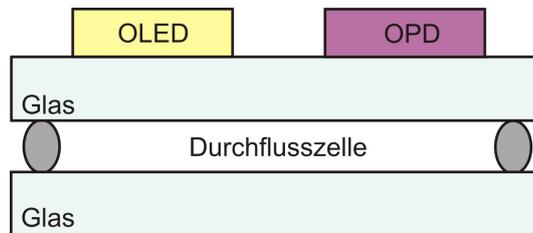


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des Messsystems für refraktometrische Messungen. OLED und OPD sind auf einer Substratseite integriert, so dass die Rückseite als Messfläche zur Verfügung steht.

Zum anderen wurden photonische Kristalle, die als Signalwandler in einem optischen Sensor eingesetzt werden können, hergestellt und charakterisiert. Als Herausforderung galt hier die Anregung der Struktur durch die Lambert'sch abstrahlende OLED. Zur Verifizierung des Lab-on-a-Chip-Systems werden Messungen von Analyten mit unterschiedlichen Brechungsindizes im transversalen als auch im lateralen Aufbau vorgestellt. Schematisch sind die beiden Messaufbauten in Abbildung 1.3 gezeigt. Als biologische Anwendung wird eine Proteindetektion gezeigt, die durch eine funktionalisierte Oberfläche des photonischen Kristalls ermöglicht wurde.

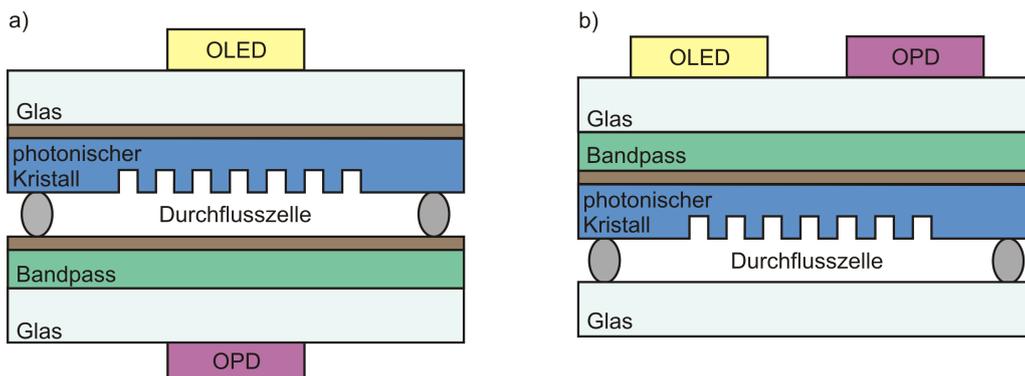


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der beiden Realisierungsansätze des Lab-on-a-Chip-Systems. (a) Transversaler Aufbau: Durch gekreuzte Polarisationsfilter (braun dargestellt) wird das Anregungslicht unterdrückt. (b) Lateraler Aufbau: Das Anregungslicht wird durch einen Zirkularpolarisator unterdrückt.

1.2 Gliederung

In Kapitel 2 werden zunächst die Grundlagen optischer Biosensorik und photonischer Kristalle erläutert. Um einen Überblick über den aktuellen Stand der Forschung zu geben, werden hier auch biosensorische Anwendungen aufgeführt, in denen photonische Kristalle zum Einsatz kommen. Der zweite Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen organischer Leuchtdioden und organischer Photodetektoren.

Kapitel 3 behandelt die Integration von organischen optoelektronischen Bauelementen auf einem Substrat für refraktometrische Messungen. Hierbei wird im Speziellen auf den entwickelten Herstellungsprozess und die Charakterisierung der Bauelemente eingegangen. Die Systemcharakterisierung und die Ergebnisse der refraktometrischen Messungen werden im Anschluss erläutert.

Das Lab-on-a-Chip-System bestehend aus organischer Optoelektronik zur Anregung und Detektion und einem photonischen Kristall als Signalwandler wird in Kapitel 4 vorgestellt. Hier wird auf die Herstellung und Charakterisierung der photonischen Kristalle eingegangen und es werden die Messergebnisse der Systemcharakterisierung vorgestellt. Abschließend werden Messungen zur Proteindetektion als Beispiel einer biologischen Anwendung vorgestellt.

Kapitel 5 fasst die Ergebnisse der Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf zukünftige Realisierungsmöglichkeiten von Lab-on-a-Chip-Systemen.

Kapitel 2

Grundlagen und Stand der Forschung

Zusammenfassung

Als Signalwandler in optischen Biosensoren können photonische Kristalle eingesetzt werden, weshalb in diesem Kapitel die Grundlagen der Lichtausbreitung in photonischen Kristallen erläutert werden. Des Weiteren wird ein Überblick über den Stand der Forschung von photonischen Kristallen in biosensorischen Anwendungen gegeben. Da der Fokus dieser Arbeit darauf liegt, Realisierungsansätze für ein optisches Lab-on-a-Chip-System zu untersuchen, das organische Optoelektronik mit photonischen Kristallen vereint, werden abschließend die Grundlagen von organischen Leuchtdioden und organischen Photodetektoren erläutert.

Teile dieses Kapitels wurden bereits in [164] veröffentlicht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Realisierungsansätze für ein Lab-on-a-Chip-System untersucht, mit dem die optische Detektion einer biologischen Anbindung möglich ist. Das untersuchte System stellt einen miniaturisierten Biosensor dar. Unter einem Biosensor versteht man ein analytisches Bauteil, welches eine abgestimmte Kombination aus zwei Elementen beinhaltet: ein biologisches Element, an dem eine spezifische Anbindung eines Analyten stattfindet, und ein physikalisches Element, das die Anbindung in ein Signal oder eine Messgröße umwandelt [31].

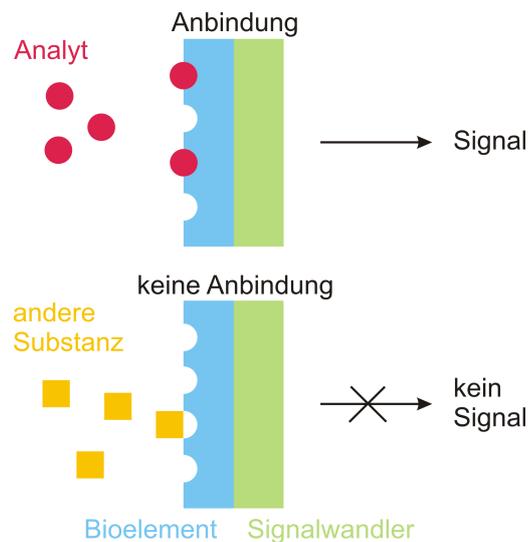


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Anbindung eines Analyten an die Oberfläche des Bioelements. Der Signalwandler wandelt die Anbindung in ein detektierbares Signal um. Befindet sich eine andere Substanz auf der Oberfläche, findet keine Anbindung statt und es ist kein Signal messbar (nach [31]).

Ganz allgemein ist dies in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Ein Analyt, also der zu bestimmende Stoff, kann an der Oberfläche des Bioelements anbinden. Der Signalwandler wandelt die Anbindung in ein Signal um. Befindet sich eine andere Substanz an der Oberfläche des Bioelements, kann keine Anbindung stattfinden und es ist keine Veränderung detektierbar.

Im Fokus dieser Arbeit liegt die Realisierung eines Biosensors mit organischen optoelektronischen Bauelementen und einem optischen Signalwandler. Demzufolge gliedert sich dieses Kapitel in zwei Teilbereiche: Zunächst wird die Verwendung von photonischen Kristallen für optische Biosensoren erläutert und anschließend werden die Grundlagen organischer Optoelektronik erklärt.

2.1 Biosensoren mit photonischen Kristallen

In diesem Unterkapitel werden die Grundlagen optischer Biosensorik erläutert. Im Speziellen wird hier auf die Grundlagen photonischer Kristalle eingegangen und erläutert, warum sie sich als optische Signalwandler eignen. Abschließend wird eine Übersicht über bereits realisierte Biosensoren mit photonischen Kristallen gegeben. Hierbei liegt der Fokus auf der Integrierbarkeit der Systeme.

2.1.1 Optische Biosensoren

Bei optischen Biosensoren ist zwischen der Detektion mit und ohne Marker zu unterscheiden. Eine Messung von beispielsweise Fluoreszenz-Markern beruht auf der spontanen Emission von Licht, die kurz nach der Anregung der Marker entsteht. Markerfrei lassen sich durch Interferometrie Dickenänderungen bei einer Anbindung von Biomolekülen bestimmen. Meist jedoch beruht das Prinzip markerfreier optischer Biosensorik auf Evaneszenz. Diese tritt bei Totalreflexion an einer Grenzfläche von einem optisch dichteren zu einem optisch dünneren Medium auf. Eine evaneszente Welle reagiert auf Brechungsindexänderung an der Oberfläche [32]. Dieses Verfahren wird im nächsten Unterkapitel (Kapitel 2.1.2) näher erläutert.

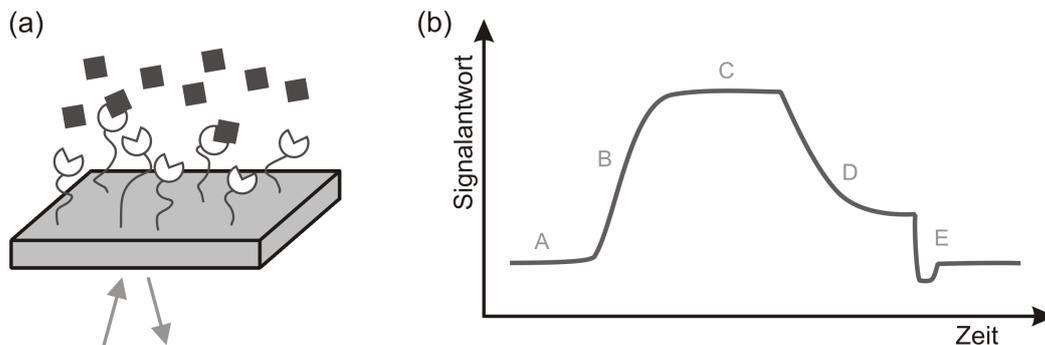


Abbildung 2.2: (a) Schematische Darstellung der Anbindung eines Analyten an ein an der Oberfläche immobilisiertes Fängermolekül. Der Biosensor wird in Reflexion betrieben, Lichtquelle und Detektor befinden sich auf der Unterseite. (b) Charakteristische Signalantwort bei einem Anbindungsprozess: Basislinie (A), Assoziationsphase (B), Sättigungsphase (C), Dissoziationsphase (D) sowie Regeneration und Rückkehr zur Basislinie (E). (nach [33]).

Eine markerfreie Detektion ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt [33]. Abbildung 2.2 (a) zeigt die Anbindung eines Analyten an ein auf der Detektionsfläche im-

mobilisiertes Fängermolekül. Als Fängermolekül wird der natürliche Bindungspartner des Analyten benutzt. Die Lichtquelle und der Detektor befinden sich auf der Rückseite der Detektionsfläche. In Abbildung 2.2 (b) ist eine charakteristische Signalantwort bei Anbindung eines Analyten gezeigt. Befindet sich noch kein Analyt sondern nur wässrige Pufferlösung an der Oberfläche des Biosensors, wird am Detektor eine Basislinie aufgezeichnet (A). Wird der Analyt auf die Oberfläche gegeben, bindet dieser in einer gewissen Zeit an das Fängermolekül an, was in einem Anstieg der Signalantwort verzeichnet werden kann. Man bezeichnet eine solche Phase als Assoziationsphase (B). Diese geht in Sättigung über, wenn an alle Fängermoleküle Analyte angebunden sind (C). Wird die Oberfläche mit Puffer gereinigt, löst sich der Analyt vom Fängermolekül. Diese Phase wird Dissoziation genannt (D). Wenn der Sensor erneut verwendet werden soll, ist die Rückkehr zur Basislinie notwendig. Hierzu wird die Oberfläche durch Waschen mit Säure regeneriert, um verbleibende Analyte zu lösen (E).

2.1.2 Photonische Kristalle

Eine Möglichkeit der Realisierung eines optischen Signalwandlers für die Biosensorik ist ein photonischer Kristall, ein periodisches dielektrisches Medium, mit dem die Ausbreitung von Licht beeinflusst werden kann. Hierfür muss die Periodizität in der gleichen Größenordnung wie die des Lichts liegen. Ähnlich wie bei Halbleitern, bei denen nach dem Bändermodell nur bestimmte Energiezustände der Elektronen erlaubt sind, gibt es bei photonischen Kristallen einen Wellenlängenbereich, in dem sich Licht nicht ausbreiten kann. Dieser Bereich wird photonische Bandlücke genannt.

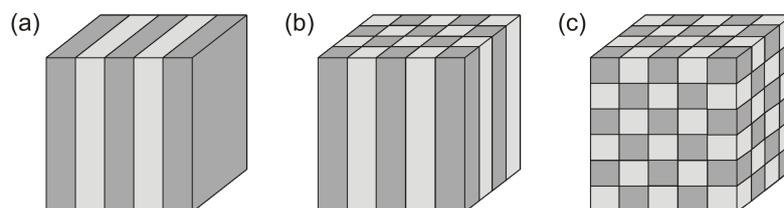


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung von einem (a) eindimensionalen, (b) zweidimensionalen und (c) dreidimensionalen photonischen Kristall. Die verschiedenen Graustufen spiegeln Materialien mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten wider. Entscheidend ist die Periodizität entlang einer oder mehrerer Richtungen (nach [34]).

Zu unterscheiden sind eindimensionale (1D), zweidimensionale (2D) und dreidimen-

sionale (3D) photonische Kristalle. Eine schematische Darstellung einfachster Beispiele ist in Abbildung 2.3 gezeigt. 1D photonische Kristalle haben einen abwechselnden Brechungsindex in einer Richtung und können so die Lichtausbreitung in einer Richtung beeinflussen. Bandlücken in eindimensionalen periodischen Strukturen wurden bereits 1887 entdeckt [35]. Bei 2D photonischen Kristallen liegt eine Brechungsindexänderung in zwei Richtungen vor, so dass eine Manipulation der Lichtausbreitung in zwei Dimensionen möglich ist. Analog verhält es sich bei einem 3D photonischen Kristall: Der Brechungsindex wird in drei Richtungen variiert, so ergibt sich eine Beeinflussung des Lichts in drei Dimensionen. Hier gibt es einen Frequenzbereich, für den die Ausbreitung des Lichts in keiner Richtung möglich ist. Dies wird als vollständige Bandlücke bezeichnet. Das Vorhandensein von photonischen Bandlücken in 2D- und 3D-Strukturen wurde erstmals fast zeitgleich 1987 von Yablonovitch [36] und John [37] gezeigt.

Um die Ausbreitung des Lichts innerhalb eines photonischen Kristalls zu erklären, sind die Maxwell'schen Gleichungen notwendig. Licht als elektromagnetische Welle folgt den Bedingungen dieser Gleichungen. Die Maxwell'schen Gleichungen in differentieller Form lauten [34]:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{Gl. 2.1})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (\text{Gl. 2.2})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (\text{Gl. 2.3})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{J} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Hierbei beschreiben \vec{E} und \vec{H} die elektrische und die magnetische Feldstärke, \vec{D} und \vec{B} die elektrische und magnetische Flussdichte, ρ die Ladungsdichte und \vec{J} die Stromdichte. Weiterhin gilt für die elektrische und magnetische Flussdichte:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\vec{r}) \vec{E} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

und

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r(\vec{r}) \vec{H} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

mit der elektrischen Feldkonstanten $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$ und der magnetischen Feldkonstanten $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{N}}{\text{A}^2}$. $\varepsilon_r(\vec{r})$ gibt die relative Permittivität abhängig vom Ort an (Ortsvektor \vec{r}) und $\mu_r(\vec{r})$ beschreibt die Permeabilitätszahl abhängig vom Ort. Unter der Annahme eines nichtmagnetischen, ladungsfreien und quellenfreien Mediums gilt $\mu_r(\vec{r}) = 1$, $\rho = 0$ und $\vec{J} = 0$ [34].

Durch Umwandlung der beiden Gleichungen 2.2 und 2.4 in den Frequenzbereich und unter Hinzunahme der beiden Gleichungen für die elektrische und magnetische Flussdichte (Gleichungen 2.5 und 2.6) kann die folgende Differentialgleichung erreicht werden [34]:

$$\vec{\nabla} \times \left(\frac{1}{\varepsilon_r(\vec{r})} \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) \right) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \vec{H}(\vec{r}) \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Hierbei gibt ω die Kreisfrequenz an und $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$ die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Mit Hilfe dieser Differentialgleichung lassen sich bei gegebenem $\varepsilon_r(\vec{r})$ die Feldverteilungen von $\vec{H}(\vec{r})$ und deren Frequenzen berechnen. Daraus lassen sich dann die Feldverteilungen von $\vec{E}(\vec{r})$ berechnen [34]:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{i}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r(\vec{r})} \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) \quad (\text{Gl. 2.8})$$

Diese Wellengleichungen beschreiben die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen in linearen dielektrischen Medien vollständig.

Drei einfache Lösungen der Maxwell'schen Gleichung sind ebene Wellen, Kugelwellen und der Gauß-Strahl [38], wobei hier nur auf ebene Wellen eingegangen wird. Für ebene Wellen gilt:

$$\vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}_0 \cdot \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{Gl. 2.9})$$

und

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 \cdot \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (\text{Gl. 2.10})$$

wobei die komplexen Einhüllenden \vec{H}_0 und \vec{E}_0 konstante Vektoren darstellen [38]. Der Wellenvektor wird mit \vec{k} bezeichnet. Diese Gleichungen beschreiben parallele Ebenen, die senkrecht zum Wellenvektor ausgedehnt sind (siehe Abbildung 2.4).

Die Wellenfronten breiten sich in Richtung des Wellenvektors aus, sind also Normalen

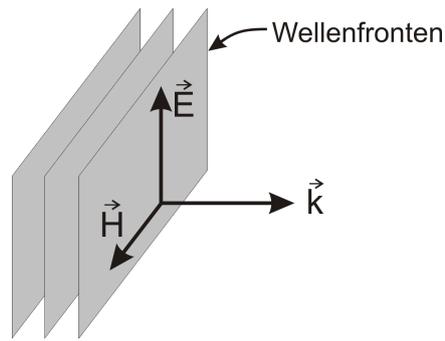


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer transversal elektromagnetischen ebenen Welle. Die Vektoren \vec{E} , \vec{H} und \vec{k} sind zueinander orthogonal. Die Wellenfronten breiten sich in Richtung des Wellenvektors \vec{k} aus (nach [38]).

zum Wellenvektor. Die Vektoren \vec{E} , \vec{H} und \vec{k} sind zueinander orthogonal.

Die Maxwell'schen Gleichungen bilden die Grundlage für die in Kapitel 4 vorgestellten Simulationen. Zur Anregung der Strukturen wurden ebene Wellen verwendet.

Der Herstellungsprozess von photonischen Kristallen mit 3D-Strukturen (Abbildung 2.3 (c)) ist aufwendig, so dass nach einer Möglichkeit gesucht wurde, die Beeinflussung des Lichts in mehrere Richtungen bei einer einfacheren Struktur beizubehalten. Dies gelingt mit planaren photonischen Kristallen. Hierzu kann eine periodisch strukturierte Hochindexschicht auf einem Substrat realisiert werden [39]. Zwei Beispiele sind in Abbildung 2.5 dargestellt.

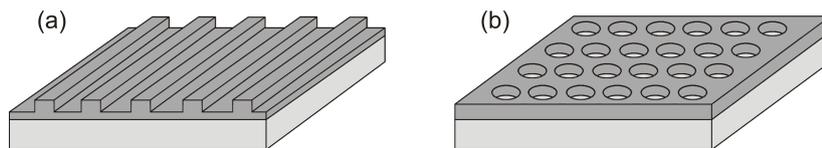


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von planaren photonischen Kristallen. (a) Planare photonische Kristalle mit einer linearen Gitterstruktur weisen eine Periodizität der Permittivität in eine Richtung auf, während (b) planare photonische Kristalle mit quadratisch angeordneten Löchern in der Hochindexschicht eine Periodizität in zwei Richtungen aufweisen.

Planare photonische Kristalle mit einer linearen Struktur können die Lichtausbreitung in einer Richtung beeinflussen (in der Richtung ihrer Gitterstruktur), während quadratisch oder triangulär angeordnete Löcher in der Struktur eine Beeinflussung in zwei Richtungen erlauben. Die Hochindexschicht mit einem Brechungsindex n_2 dient als Wellenleiter, da sie von zwei Medien mit niedrigerem Brechungsindex $n_1 < n_2$ umgeben

ist (Luft bzw. Glas). Nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz erfüllen Lichtstrahlen, deren Einfallswinkel größer als der kritische Winkel

$$\theta_{\text{krit}} = \sin^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad (\text{Gl. 2.11})$$

ist, die Totalreflexionsbedingung [40] und werden im Wellenleiter geführt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich planare photonische Kristalle mit einer linearen Gitterstruktur auf einem Glassubstrat untersucht (siehe Abbildung 2.5 (a)). Abbildung 2.6 veranschaulicht die Ausbreitung von Lichtstrahlen in einer solchen Gitterstruktur.

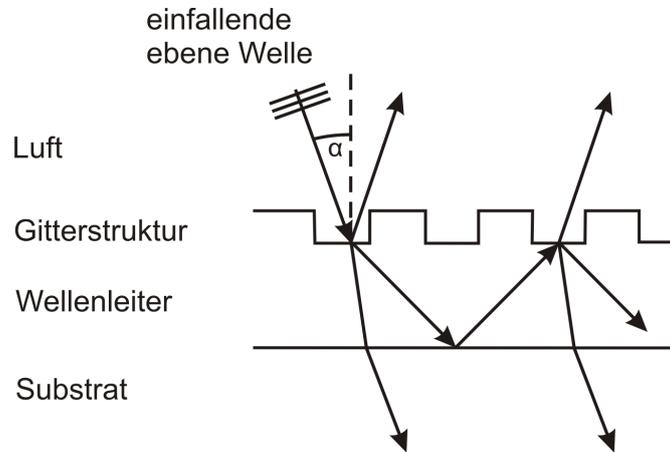


Abbildung 2.6: Ausbreitung von Lichtstrahlen in einem Wellenleiter mit Gitterstruktur (nach [41]).

Fällt eine ebene Welle mit dem Wellenvektor \vec{k} in einem bestimmten Einfallswinkel α auf den planaren photonischen Kristall, werden Teile des Lichts direkt durch den photonischen Kristall transmittiert, Teile reflektiert und Teile an der Gitterstruktur gebeugt (siehe Abbildung 2.6). Das Brechungsindexprofil führt zur Ausbildung geführter und quasi-geführter Moden. Diese Moden können in zwei Polarisierungen unterschieden werden. Man spricht von transversal elektrischer Polarisation, wenn der Vektor des elektrischen Feldes senkrecht auf der Einfallsebene steht (TE-Moden). Steht hingegen der Vektor des magnetischen Feldes senkrecht auf der Einfallsebene, so handelt es sich um transversal magnetische Polarisation (TM-Moden). Geführte Moden sind in der Hochindexschicht gefangen und haben einen exponentiell abfallenden Anteil, der aus der Struktur herausragt. Dieser Anteil wird als evaneszente Welle bezeichnet. Durch die

Gitterstruktur bilden sich auch quasi-geführte Moden aus, die aus der Struktur auskoppeln können. Dieser Anteil interferiert mit dem transmittierten Teil des Lichtes [41] und ist so in der Transmissionsmessung als Resonanz zu beobachten.

Die spektrale Position der Resonanz ergibt sich aus

$$\lambda_{\text{Resonanz}} = \Lambda \cdot n_{\text{eff}}, \quad (\text{Gl. 2.12})$$

mit n_{eff} = effektiver Brechungsindex und Λ = Gitterperiodizität [42].

Der effektive Brechungsindex ergibt sich anteilig aus den Brechungsindizes der Materialien, in denen sich die Mode ausbreitet. Die Gewichtung wird durch die Anteile der elektromagnetischen Intensität der Mode in der entsprechenden Region bestimmt [43–45]:

$$n_{\text{eff}} = a_{\text{bio}} \cdot n_{\text{bio}} + a_{\text{hoch}} \cdot n_{\text{hoch}} + a_{\text{sub}} \cdot n_{\text{sub}}, \quad (\text{Gl. 2.13})$$

wobei a den jeweiligen Anteil der elektromagnetischen Intensität in der biologischen Schicht, in der Hochindexschicht sowie im Substrat und n den entsprechenden Brechungsindex beschreibt.

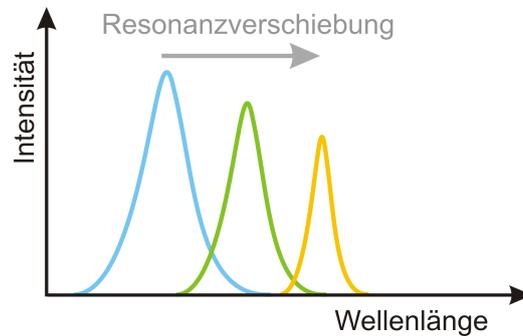


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Resonanzverschiebung bei einer Erhöhung des effektiven Brechungsindexes.

Findet an der Oberfläche des photonischen Kristalls eine biologische Anbindung statt, so interagiert die evaneszente Welle damit und es ändert sich der effektive Brechungsindex. Dadurch ändert sich nach Gleichung 2.12 die spektrale Position der Resonanz. Dies ist schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt.

Mit der Verschiebung tritt auch eine Gütenverbesserung und eine Intensitätsveränderung auf. Der Gütefaktor (engl. *quality factor*, Q) beschreibt, in welchem Maß Energie in einem System gespeichert werden kann. Definiert ist der Gütefaktor als [38]:

$$Q = 2\pi \frac{\text{gespeicherte Energie}}{\text{Energieverlust pro Umlauf}} \quad (\text{Gl. 2.14})$$

Ein hoher Wert des Gütefaktors beschreibt folglich eine geringe Dämpfung eines Systems. Alternativ lässt sich der Gütefaktor einer Resonanz berechnen als der Quotient aus Resonanzwellenlänge λ_0 (auch zentrale Wellenlänge genannt) und spektraler Breite [38]:

$$Q = \frac{\lambda_0}{FWHM}. \quad (\text{Gl. 2.15})$$

Hierbei wird die spektrale Breite bei der Hälfte des Maximums definiert und mit *FWHM* (engl. *full width at half maximum*) bezeichnet.

Die Gütenverbesserung bei einer Resonanzverschiebung ist durch eine Verringerung des Brechungsindexkontrastes begründet [46].

Die Änderung der Intensität kann durch die Absorption des Hochindexmaterials verursacht sein. Durch den höheren effektiven Brechungsindex ist die Mode stärker im Hochindexmaterial konzentriert und wird folglich stärker absorbiert. Eine nähere Erläuterung dieses Sachverhalts folgt in Kapitel 4.1.

Die Empfindlichkeit eines solchen Sensorsystems wird angegeben als Quotient aus der Verschiebung der Resonanzposition und der Änderung des Brechungsindex:

$$\text{Empfindlichkeit} = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n} \left[\frac{\text{nm}}{\text{RIU}} \right] \quad (\text{Gl. 2.16})$$

mit $\Delta\lambda$ = Verschiebung der Resonanzwellenlänge, Δn = Veränderung des Brechungsindexes oberhalb des photonischen Kristalls und *RIU* = Brechungsindexeinheit (engl. *refractive index unit*). Um die Empfindlichkeit zu erhöhen, sollte der evaneszente Anteil der Mode möglichst weit aus der Struktur herausragen, um so eine größere Änderung des effektiven Brechungsindexes zu bewirken. Dies kann beispielsweise durch schräges Aufdampfen der Hochindexschicht [47] oder durch Einbringen einer Metallschicht zwischen der Gitterstruktur und dem Substrat erzielt werden [48].

2.1.3 Photonische Kristalle in biosensorischen Anwendungen

In Abbildung 2.8 ist schematisch ein Überblick über mögliche Arten von photonischen Kristallen dargestellt, die in der Biosensorik Anwendung finden.

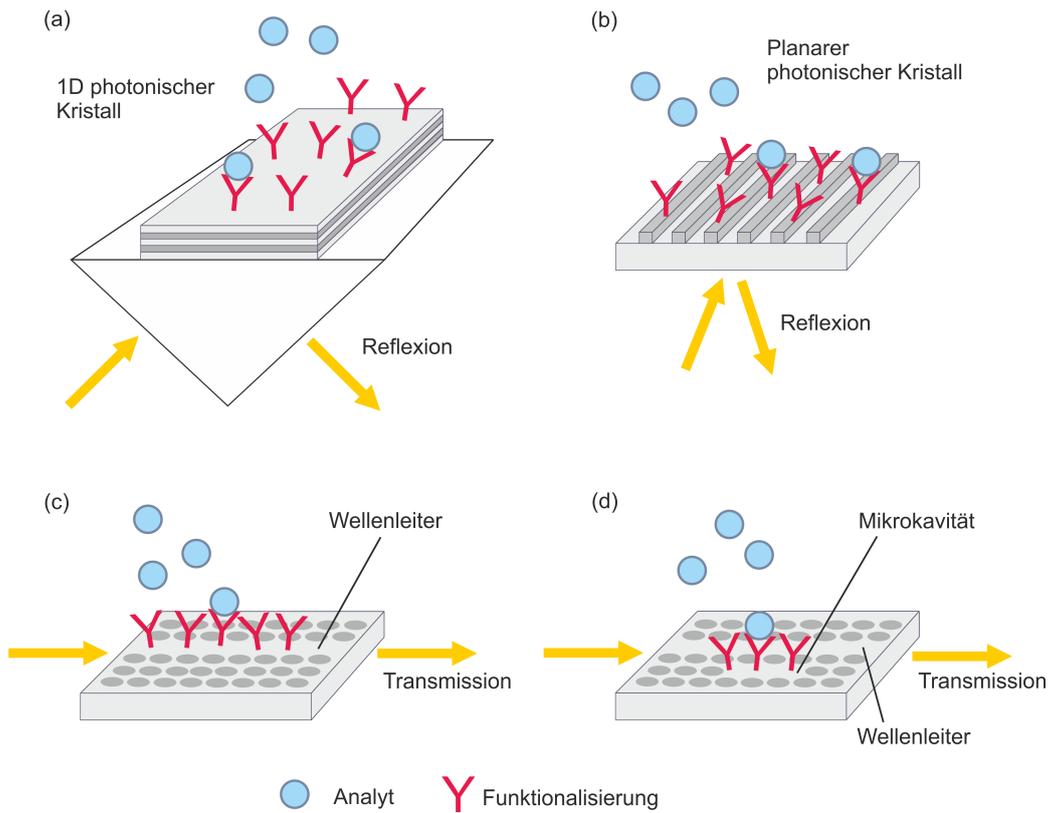


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung verschiedener Arten von photonischen Kristallen, die in der Biosensorik zum Einsatz kommen: (a) 1D photonischer Kristall, (b) planarer photonischer Kristall, (c) planarer photonischer Kristall mit Wellenleiter und (d) planarer photonischer Kristall mit Wellenleiter und Mikrokavität.

Eindimensionale photonische Kristalle können in Reflexion als Biosensor genutzt werden [49–51]. Sensoren mit planaren photonischen Kristallen sind in Reflexion oder Transmission möglich [52–59], während planare photonische Kristalle mit Wellenleitern oder Mikrokavitäten in Transmission für biosensorische Anwendungen nutzbar sind [60–67]. Planare photonische Kristalle ermöglichen eine Integration auf Chipebene, wodurch Biosensoren immer kleiner und integrierter hergestellt werden können. Eine Übersicht über verschiedene Realisierungsmöglichkeiten von Biosensoren mit photonischen Kristallen hin zur Integration auf Chipebene ist in [164] gegeben. Alle Arten dieser Sensoren beruhen darauf, dass sich der evaneszente Anteil der Mode durch eine biologische Anbindung auf der Oberfläche ändert und so eine Verschiebung der Resonanzposition sowie eine Gütenänderung messbar sind.

Biosensoren mit einem 1D photonischen Kristall bestehen aus alternierenden Schich-

ten von Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes (siehe Abbildung 2.8 (a)). Regt man diese Schichten in einer Kretschmann-Anordnung an, also einer Anordnung mit einem Prisma, so dass an der Oberfläche Totalreflexion auftritt, kann die evaneszente Welle mit einer Anbindung an der Oberfläche interagieren [49]. So konnte zum einen eine Anbindung von Biotin an einer Streptavidin-Monolage mit einer minimalen Anzahl von $1,3 \times 10^8$ Biotin-Molekülen gezeigt werden [50]. Zum anderen konnte in dieser Anordnung die Anbindung von Molekülen mit Molekulargewichten zwischen 244 und 150.000 Dalton detektieren werden [51], womit der Sensor eine Vielzahl von Anwendungen möglich macht. Durch Einfügen eines Referenzkanals wurde mit diesem Sensor bei Messungen mit unterschiedlichen Brechungsindizes eine Empfindlichkeit von 1840 nm/RIU erreicht.

Biosensoren mit linearen planaren photonischen Kristallen erlauben Reflexions- oder Transmissionsmessungen und wurden bereits in einer Vielzahl von Anwendungen realisiert. Sie bestehen aus einem Substrat und einer periodischen Hochindexschicht (Abbildung 2.8 (b)). Anwendungsbeispiele sind die Protein-Detektion [52, 53], die Kontrolle von Zell-Zytotoxizität [54, 55] oder die Detektion von DNA-Oligomeren [56].

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurde das Einbringen einer Schicht aus porösem Titandioxid (TiO_2) gezeigt, was zur Ausbildung von Nano-Stäben führt [57]. Durch diese wird die Oberfläche vergrößert und die Funktionalisierungsdichte erhöht. Es können mehr Biomoleküle anbinden. Ein ähnliches Ergebnis kann durch Aufrauung der Seitenwände der linearen Gitterstruktur erreicht werden [58].

In all diesen Biosensoren wurde die Resonanzposition mit Hilfe eines Spektrometers aufgezeichnet. Eine Möglichkeit, die Anbindung von Proteinen ohne Spektrometer zu detektieren, wurde von Nazirizadeh et al. [59] gezeigt: Durch gekreuzte Polarisationsfilter kann in einer Transmissionsmessung das Anregungslicht einer Leuchtdiode (engl. *light emitting diode*, LED) so unterdrückt werden, dass nur die Resonanzen der geführten Moden sichtbar werden. Deren Intensität kann mit einer Fotodiode detektiert werden. Wird der planare photonische Kristall so dimensioniert, dass die Resonanz auf der abfallenden Flanke des LED-Spektrums liegt, so ist die resultierende Intensitätsänderung bei einer Resonanzverschiebung mit der Fotodiode messbar.

Planare photonische Kristalle mit einem Wellenleiter werden bspw. realisiert, indem eine Reihe von Löchern aus der periodischen Struktur ausgelassen wird (siehe Abbildung

2.8 (c)). In diesen Anordnungen wird eine bestimmte Bandbreite des Lichts im Wellenleiter geführt. Die Detektion von Brechungsindexänderungen im Bereich von $\Delta n = 0,003$ ist mit einer Resonanzverschiebung von 0,2 nm messbar [60]. Umgerechnet ergibt sich daraus eine Empfindlichkeit von 66,7 nm/RIU. Auch wurde gezeigt, dass die Empfindlichkeit eines solchen wellenleiter-basierten Biosensors erhöht werden kann, indem nicht eine Reihe von Löchern entfernt wird, sondern die Löcher lediglich zu einem Bruchteil der Originalgröße verkleinert werden [61]. Hiermit kann eine Empfindlichkeit von 120 nm/RIU erreicht werden. Diese Biosensoren mit Wellenleiter eignen sich auch zur Selektion verschiedener Flüssigkeiten oder Analyten. Beispielsweise können in einem Aufbau mehrere unterschiedliche Wellenleiterkanäle realisiert werden, so dass sich Licht je nach Brechungsindex der Flüssigkeit auf der Oberfläche nur in einem bestimmten Pfad ausbreiten kann [62].

Mikrokavitäten in photonischen Kristallen werden hergestellt, indem man einen Defekt in die periodische Struktur einbringt. Dies kann entweder realisiert werden, indem man eines oder mehrere Löcher entfernt, oder aber durch Veränderung des Durchmessers eines oder mehrerer Löcher (siehe Abbildung 2.8 (d)). In Mikrokavitäten in photonischen Kristallen bilden sich Moden aus, deren Resonanz mit sehr hoher Güte im Transmissionsspektrum zu erkennen ist. Um eine hohe Empfindlichkeit zu erreichen, sollte die Detektionsfläche möglichst klein sein, um so geringe Konzentrationen eines Analyten detektieren zu können. Hier bieten diese Biosensoren den Vorteil, dass die Mikrokavität in ihrer Größe entsprechend angepasst werden kann. Es konnte beispielsweise gezeigt werden, dass eine Proteinanbindung im Femtogramm-Bereich möglich ist [63]. Auch Sensoren mit einer Detektionsfläche von lediglich $0,3 \mu\text{m}^2$ wurden bereits vorgestellt [64].

Neue Ansätze, die einen Wellenleiter und eine Kavität beinhalten, wurden ebenfalls bereits demonstriert. Hier befindet sich der Wellenleiter neben der Kavität und so kann das im Wellenleiter geführte Licht evaneszent in die Kavität koppeln. Die Resonanz ist durch den Wellenleiter im Transmissionsspektrum ersichtlich [65–67]. Diese Anordnung erlaubt es, mehrere Kavitäten neben dem Wellenleiter zu realisieren und so durch unterschiedliche Funktionalisierungen unterschiedliche Analyte mit einem Wellenleiter zu detektieren.

Zur Herstellung von 1D photonischen Kristallen werden verschiedene Dünnschicht-Technologien verwendet: thermisches Aufdampfen [68], Elektronenstrahl-Verdampfen

[51, 69], Kathodenzerstäubung (engl. *sputter deposition*) [50, 70], Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapor deposition*, CVD) [71], Tauchbeschichtung (engl. *dip-coating*) [72] oder Rotationsbeschichtung (engl. *spin-coating*) [73]. Lineare Strukturen von 2D photonischen Kristallen, Wellenleiter und Mikrokavitäten können durch Elektronenstrahl-Lithographie oder reaktives Ionenätzen (engl. *reactive ion etching*, RIE) hergestellt werden. Eine kostengünstige Methode ist die Vervielfältigung der so hergestellten Mikrostrukturen durch Nanoimprint-Lithographie. Hierzu wird ein Abdruck aus Polydimethylsulfoxid (PDMS) der Gitterstruktur hergestellt, der dann mehrere Male als Stempel benutzt werden kann [74]. Durch ein solches Stempelverfahren ist es möglich, gleichzeitig lineare Strukturen des photonischen Kristalls im Nanometerbereich sowie Mikrofluidikkanäle mit einem minimalen Kanalquerschnitt auf Mikrometerskala herzustellen [75]. Die Mikrofluidikkanäle erlauben den Transport kleinster Probenmengen zum Sensorfeld. Eine andere kostengünstige Herstellungsmethode ist das Spritzgießen. Hier werden Kunststoffstrukturen mit Hilfe eines Metall-Stempels unter hohem Druck und hoher Temperatur hergestellt [76]. Hierbei ist die parallele Herstellung von vielen Strukturen möglich. Diese Methode eignet sich für die Massenproduktion von polymeren Mikro- und Nanostrukturen.

Die verschiedenen Arten photonischer Kristalle sowie deren Herstellungsmethoden eröffnen neue Ansätze in der Biosensorik. Bei vielen Analysen ermöglicht diese Technologie den Verzicht auf Inkubationszeiten von mehreren Stunden, wie beispielsweise beim Immunassay-Verfahren ELISA (engl. *enzyme linked immunosorbent assay*), oder aufwendige Probenvorbereitung, wie bei der Polymerase-Kettenreaktion (engl. *polymerase chain reaction*, PCR). Biosensoren mit photonischen Kristallen wurden zur Erkennung von ganzen Zellen [77], zur Detektion von Dengue-Fieber-Antikörpern [78] oder zum Identifizieren von lebenden Zellen [79] eingesetzt. Dies zeigt das Potential und die Vielzahl der möglichen Anwendungen solcher Sensoren. Diese Sensoren schaffen die Voraussetzungen für zeitnahe Analysen und eröffnen neue Möglichkeiten der Point-of-Care-Diagnostik.

2.2 Grundlagen organischer Optoelektronik

Zur Integration der optischen Anregung und Detektion auf Chipebene bietet sich die Verwendung von organischen optoelektronischen Bauelementen an, da sie in ihrer Größe variabel sind und auf unterschiedlichen Substraten prozessiert werden können. In diesem Kapitel werden die Grundlagen von organischen Leuchtdioden und organischen Photodetektoren erläutert.

2.2.1 Organische Leuchtdioden

Als organische Materialien werden Materialien bezeichnet, die Kohlenstoff enthalten. Für organische Leuchtdioden werden zwei Arten von organischen Materialien verwendet: Kleine Moleküle und langkettige konjugierte Polymere. Im Rahmen dieser Arbeit werden organische Leuchtdioden aus konjugierten Polymeren verwendet. Unter konjugierten Polymeren versteht man Makromoleküle, die eine alternierende Einzel- und Doppelbindungsstruktur aufweisen, wodurch sich halbleitende Eigenschaften ergeben [80]. Organische konjugierte Polymere beinhalten folglich alternierende Einzel- und Doppelbindungen von Kohlenstoff-Atomen. Analog zu anorganischen Halbleitern gibt es auch bei den organischen Halbleitern eine Bandlücke, die den Abstand zwischen dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) und dem höchsten besetzten Molekülorbital (engl. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) kennzeichnet. Wird an die organischen konjugierten Polymere von außen eine Spannung angelegt, so können Elektronen über die Bandlücke aus dem HOMO in das LUMO angehoben werden.

Im einfachsten Fall besteht eine organische Leuchtdiode aus einer organischen Schicht zwischen zwei Elektroden, wie schematisch in Abbildung 2.9 (a) dargestellt. Wird von außen eine Gleichspannung an die Elektroden angelegt, finden im Wesentlichen vier Prozesse statt [81,82], die schematisch in Abbildung 2.9 (b) dargestellt sind:

- Injektion,
- Ladungsträgertransport,
- Bildung von Exzitonen,
- Rekombination und Zerfall.

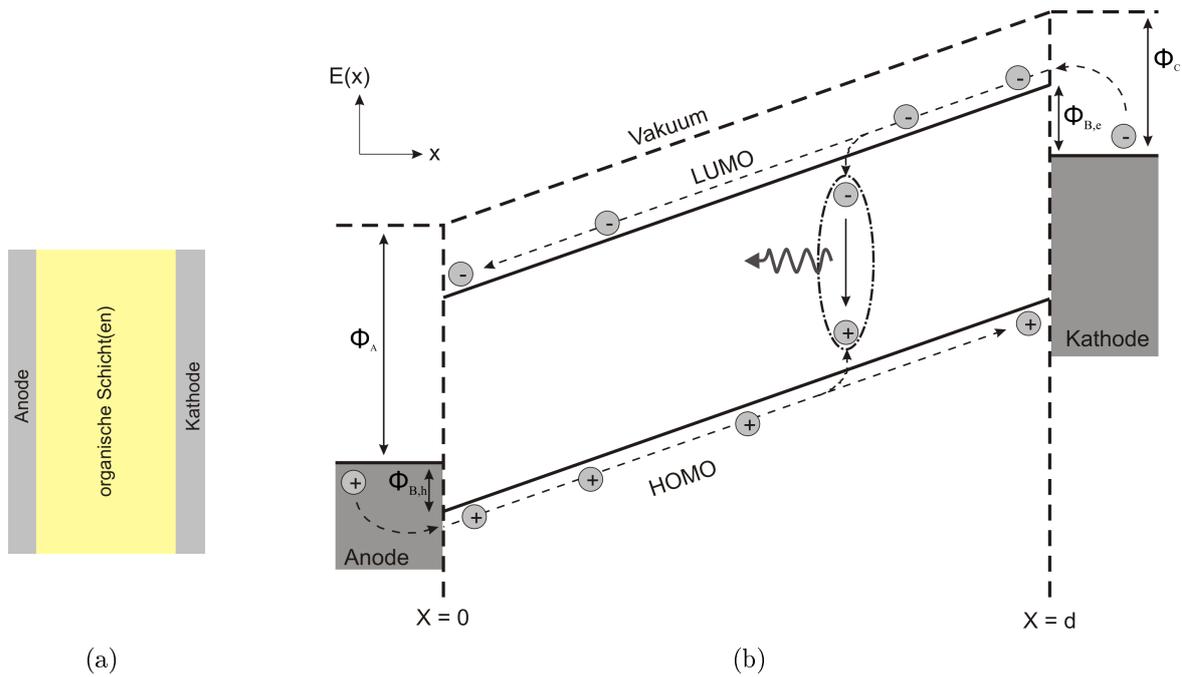


Abbildung 2.9: (a) Prinzipieller Aufbau einer OLED und (b) schematische Darstellung der Ladungsträgerprozesse einer Einschicht-OLED (nach [81]).

Diese vier Prozesse werden im Folgenden kurz beschrieben.

Injektion

Durch Anlegen einer äußeren Spannung werden Ladungsträger in die Transportniveaus injiziert. Von der Anode werden Defektelektronen (vereinfacht Löcher genannt) in das HOMO und von der Kathode Elektronen in das LUMO injiziert. Hierbei muss von den Löchern die Energiebarriere $\Phi_{B,h}$ und von den Elektronen $\Phi_{B,e}$ überwunden werden [81]. Die Elektrodenmaterialien sollten entsprechend der Austrittsarbeiten gewählt werden. Als Austrittsarbeit bezeichnet man die Energie, die ein Elektron bzw. Loch aufwenden muss, um aus der Struktur der Oberfläche austreten zu können [83]. Austrittsarbeiten werden in der Energieeinheit Elektronenvolt (eV) angegeben. Als Anodenmaterial sollte ein Material mit hoher Austrittsarbeit Φ_A gewählt werden, da die Anode in diesem Fall ein Fermi-Niveau nahe dem HOMO-Niveau aufweist und die zu überwindende Energiebarriere gering gehalten wird. Das Fermi-Niveau ist mit einer Wahrscheinlichkeit von $\frac{1}{2}$ besetzt [83]. Analog sollte als Kathodenmaterial ein unedles Metall mit niedriger Austrittsarbeit Φ_C gewählt werden, so dass die Fermi-Energie der Kathode energetisch nahe am LUMO-Niveau liegt [81].

Ladungsträgertransport

Der Ladungsträgertransport wird wesentlich durch den sogenannten Hopping-Transport bestimmt. Hierbei hüpfen die Ladungen von einem Molekül zum nächsten, da sie nur lokalisierte Zustände besetzen können [82]. Der Hopping-Transport führt zu relativ niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeiten und ist von Temperatur und elektrischer Feldstärke abhängig [81].

Bildung von Exzitonen

Molekulare Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Löchern führen zu elektronisch angeregten Molekülzuständen. Dadurch bilden sich Elektronen-Loch-Paare, die auf einem Molekül lokalisiert sind und als Frenkel-Exzitonen bezeichnet werden. Frenkel-Exzitonen werden hinsichtlich der Spinkonfiguration zwischen Singulett- und Triplett-Exzitonen unterschieden. Entsteht eine antiparallele Paarung der Spins zweier Ladungsträger, so handelt es sich um Singulett-Exzitonen, bei paralleler Paarung entstehen Triplett-Exzitonen.

Rekombination und Zerfall

Der Zerfall der angeregten Zustände kann strahlend oder nicht strahlend erfolgen. Man bezeichnet die Wahrscheinlichkeit, mit der ein angeregter Zustand strahlend zerfällt, als Quanteneffizienz. Singulett- und Triplett-Exzitonen bilden sich im Verhältnis 1:3. Vorrangig zerfallen Triplett-Exzitonen strahlungslos, ihre Energie wird in Wärme umgesetzt. Durch die dominierende Strahlung der Singulett-Exzitonen kann die interne Quanteneffizienz maximal 25 % betragen [82]. Um die Effizienz zu erhöhen, können auf Phosphoreszenz basierte Triplett-Emitter eingesetzt werden [84].

Elektrolumineszenz in organischen Einkristallen wurde erstmals 1963 von Pope, Kallmann und Magnante nachgewiesen [85]. Die erste OLED wurde 1987 von Tang und VanSlyke vorgestellt [86]. OLEDs mit konjugierten Polymeren wurden 1990 erstmals gezeigt [87]. Seitdem werden OLEDs hinsichtlich der Effizienzsteigerung, Lebensdauer und Helligkeit weiter erforscht [84, 88–90], sowie immer neue Möglichkeiten der Systemintegration aufgewiesen (siehe Kapitel 1).

2.2.2 Organische Photodetektoren

Mit organischen Photodetektoren verfolgt man das zu den Leuchtdioden inverse Ziel: Einfallendes Licht soll in Strom umgewandelt werden. Erstmals wurde der photovoltaische Effekt in organischen Festkörpern 1959 gezeigt [91].

Der prinzipielle Aufbau eines organischen Photodetektors ähnelt dem einer OLED. Auch hier befinden sich eine oder mehrere organische Schichten zwischen zwei Elektroden. Licht fällt von außen durch die semitransparente Elektrode auf die organischen Schichten, wird dort absorbiert und gibt bei einem geschlossenen äußeren Stromkreis elektrische Leistung ab [81]. Die Ladungstrennung in getrennte Elektronen-Loch-Paare erfolgt aus photoangeregten Frenkel-Exzitonen [81].

Organische Photodetektoren lassen sich hauptsächlich in zwei Prinzipien unterteilen [92]: die Donator-Akzeptor-Doppelschicht (engl. *bilayer heterojunction*) und der Heteroübergang (engl. *bulk heterojunction*, BHJ). Der prinzipielle Aufbau der beiden OPD-Arten ist in Abbildung 2.10 (a) und (c) dargestellt. Bei einer Donator-Akzeptor-Doppelschicht handelt es sich um einen klassischen Aufbau, bei dem sich zwei organische Schichten zwischen den Elektroden befinden. Ein solcher organischer Photodetektor wurde erstmals von Tang im Jahre 1975 gezeigt [93]. 1986 konnte bereits ein Wirkungsgrad von etwa 1 % realisiert werden [94]. In diesem Aufbau wurde Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) als Donatorschicht verwendet, da dieses Material leicht Elektronen abgibt. Als Akzeptor-Schicht wurde ein Perylen-Derivat aufgebracht, da dieses leicht Elektronen aufnehmen kann.

Einfallende Lichtquanten werden in der Polymerschicht absorbiert, wodurch Elektronen-Loch-Paare entstehen [82]. Diese angeregten Frenkel-Exzitonen können über eine kurze Strecke diffundieren, bevor sie sich in frei bewegliche Ladungsträger umwandeln. Die Diffusionslänge liegt typischerweise zwischen 5 und 20 nm [96]. Wird ein Frenkel-Exziton bspw. in der Nähe der Grenzfläche in der Donatorschicht angeregt, so kann das Elektron leicht in das energetisch niedrigere LUMO des Akzeptors übergehen und kann sich so zur Kathode bewegen. Das Loch bleibt in der Donatorschicht und wird zur Anode bewegt (siehe Abbildung 2.10 (b)). Analog verhält es sich bei einer Anregung des Frenkel-Exzitons in der Akzeptorschicht.

Die Donator-Akzeptor-Doppelschicht hat zwei Nachteile [82]: Zum einen ist der Aufbau nicht optimal, da nur Exzitonen in frei bewegliche Ladungsträger umgewandelt wer-

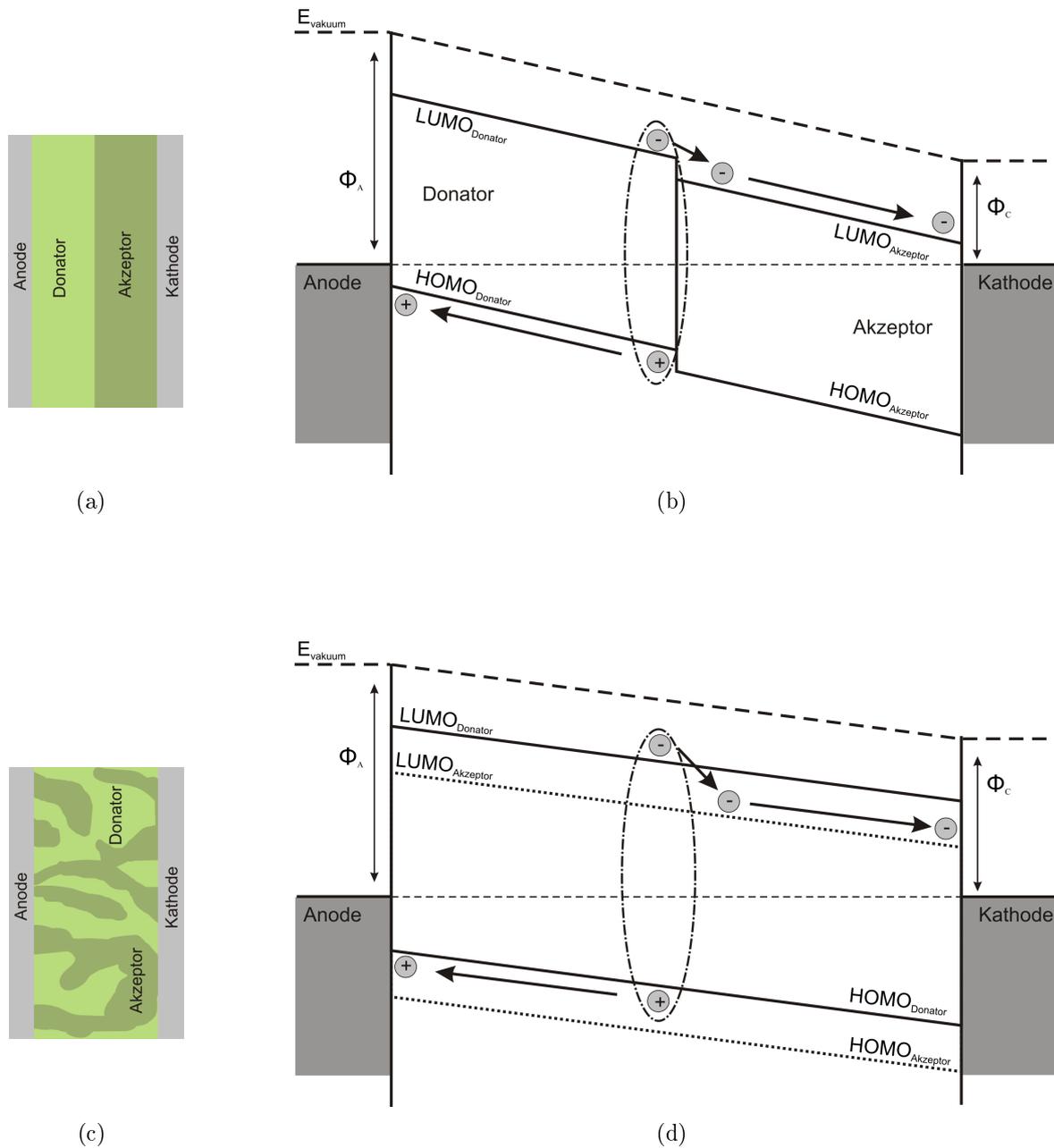


Abbildung 2.10: Prinzipieller Aufbau eines Zweischicht-OPD (a) und eines Heteroübergangs (c). Die entsprechenden Ladungsträgerprozesse sind für den Zweischicht-OPD (b) und für den Heteroübergang (d) dargestellt ((a) und (c) nach [95], (b) und (d) nach [96])

den können, die in der Nähe der Grenzfläche entstehen. Zum anderen liegt die Grenzfläche zwischen Donator- und Akzeptorschicht recht weit innerhalb der organischen Schichten, so dass in dieser Region nur eine geringe Anzahl an freien Ladungsträgern gebildet

wird, da die Absorptionsrate exponentiell mit der Eindringtiefe der Photonen abnimmt.

Um zu einer erhöhten Effizienz zu gelangen, können BHJ-Photodetektoren eingesetzt werden. Diese bestehen aus zwei Materialien, die in flüssiger Phase miteinander vermischt werden. Dadurch kann eine größere Grenzfläche zwischen Donator- und Akzeptormaterial erreicht werden [92]. Dies führt zu einer effizienteren Ladungsträgertrennung (siehe Abbildung 2.10 (d)). Wirkungsgrade von über 7% konnten bereits realisiert werden [97, 98].

Kapitel 3

Integration von OLEDs und OPDs auf einem Substrat für refraktometrische Messungen

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wird der Herstellungsprozess zur Integration von OLEDs und OPDs auf einem Substrat beschrieben. Beide Bauelemente werden durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Die überschüssigen organischen Polymerschichten lassen sich durch Sauerstoffplasma entfernen, wobei OLED und OPD hierbei durch ihre Aluminiumkathode geschützt sind. Mit dem hergestellten OLED-OPD-Substrat werden refraktometrische Messungen gezeigt, die reproduzierbar und in guter Übereinstimmung mit der Literatur sind. Die Detektionsgrenze des Systems liegt bei $LOD = 1,93 \cdot 10^{-3}$ RIU.

Teile dieses Kapitels wurden bereits in [165], [166] und [167] veröffentlicht.

Die Integration von OLED und OPD auf einem Substrat birgt neue Möglichkeiten für Sensoren auf Chipgröße. Mit organischen optoelektronischen Bauelementen ist es möglich, optische Anregung und Detektion in kleinster Größe auf einem Chip zu realisieren. Kleine tragbare Sensorchips finden immer häufiger Anwendung, beispielsweise in der Untersuchung von Lebensmitteln oder der Analyse von verschmutztem Wasser oder verschmutzter Luft. Auch eröffnen sie neue Möglichkeiten in der patientennahen Diagnostik.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Integration von OLEDs und OPDs untersucht, die durch nasschemische Prozesse hergestellt werden. Die organischen Schichten werden mittels Rotationsbeschichtung (engl. *spin-coating*) aufgetragen. Spin-Coating ist ein schneller, kostengünstiger und leicht durchführbarer Prozessschritt zur Herstellung dünner Schichten. Für die Schichtdicke ist neben der Viskosität des Materials die Geschwindigkeit sowie die Dauer der Rotation entscheidend [99]. Das Spin-Coating-Verfahren ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Das flüssige Polymer wird mit einer Pipette auf die Probe aufgebracht. Durch Rotation verteilt sich das Polymer gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche der Probe und das Lösungsmittel verdampft. Dadurch bildet sich eine dünne Schicht auf der Probe.

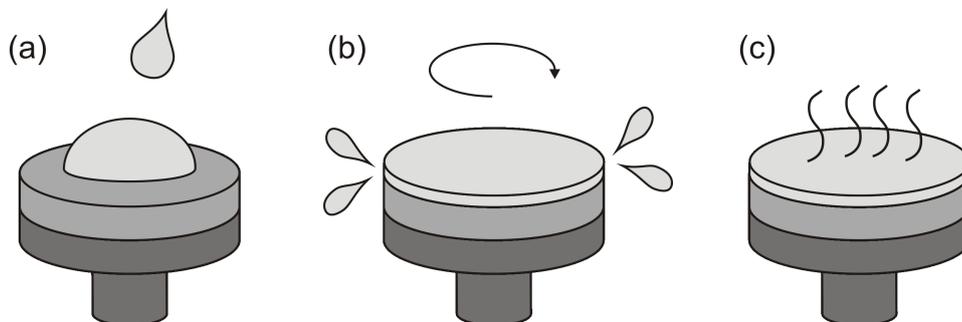


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Spin-Coating-Prozesses: (a) Aufbringen des flüssigen Polymers, (b) gleichmäßige Verteilung des Polymers durch Rotation und (c) Verdampfen des Lösungsmittels.

Durch Spin-Coating wird das Material auf dem gesamten Substrat aufgetragen. Dies macht es notwendig, das Material an manchen Stellen wieder zu entfernen, um Platz für weitere Bauteile zu schaffen. Ein integrierter Berührungssensor mit OLED und OPD auf einem Substrat, bei dem die Bauelemente nasschemisch hergestellt wurden, wurde von Bürgi et al. [100] vorgestellt. Die überschüssigen Anteile der organischen Schichten wurden mit Tropfen des Lösungsmittels Toluol gelöst und durch Rotation auf dem Spin-

coater von der Probe entfernt. Ratcliff et al. [8] zeigten die Integration von OLED und OPD mittels des Aufdampfverfahrens. Hier wurde lediglich die PEDOT:PSS-Schicht durch Spin-Coating aufgebracht. Um diese elektrisch leitfähige Verbindung zwischen OLED und OPD zu entfernen, wurde Aceton verwendet. Auch die Entfernung von organischen Schichten durch eine Sauerstoffplasmabehandlung ist möglich [101]. Wu et al. [102] und Terashita et al. [103] benutzten diese Technik, um verschiedene organische elektrolumineszente Bauelemente auf einem Substrat zu integrieren.

In den folgenden Unterkapiteln wird zunächst das Funktionsprinzip des hergestellten Sensorchips erläutert. Anschließend folgt ein Unterkapitel, das den entwickelten Herstellungsprozess zur Integration von nasschemisch prozessierten OLEDs und OPDs beschreibt, bei dem die organischen Schichten durch eine Sauerstoffplasmabehandlung entfernt werden. Durch die aufgedampfte Aluminium-Kathode werden die organischen Bauelemente bei diesem Prozessschritt geschützt. Dies bringt Vorteile in der Integrierbarkeit sowie in der parallelen Herstellung mehrere Bauelemente. Nachfolgend wird auf die Charakterisierung der Einzelbauelemente sowie des Gesamtsystems eingegangen. Hierbei wurden die Oberfläche, die Leuchtfläche, das Strom-Spannungsverhalten sowie das Spektrum der OLED untersucht. Auch das Strom-Spannungsverhalten des OPDs wurde charakterisiert. Abschließend werden die mit dem integrierten System durchgeführten Brechungsindexmessungen vorgestellt.

3.1 Funktionsprinzip

Ein Hauptbestandteil dieser Arbeit ist die Herstellung eines Sensorchips, bei dem die beiden organischen optoelektronischen Bauelemente auf der gleichen Seite des Substrats realisiert werden, sodass die Rückseite zur Funktionalisierung mit biologischen Substanzen genutzt werden kann.

Aufgrund der Schichtstruktur der OLED wird nur ein geringer Anteil der in der organischen Schicht erzeugten Elektrolumineszenz aus der OLED ausgekoppelt. Etwa die Hälfte der Lumineszenz bleibt in den organischen Schichten und der Anode gefangen. Weitere 30 % werden im Glassubstrat geführt, nur knapp unter 20 % werden ausgekoppelt [104, 105]. Die Auskopplung ist abhängig von den Brechungsindizes des Substrates, der organischen Schichten sowie der Umgebung [106, 107]. In einem lateralen Aufbau

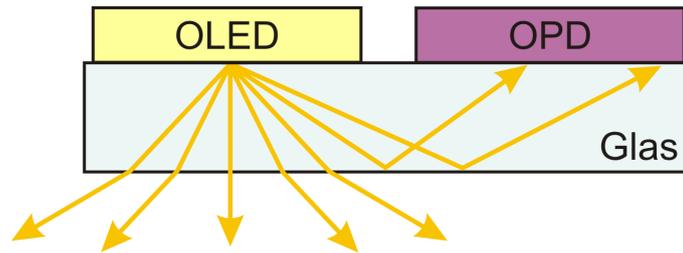


Abbildung 3.2: Befinden sich OLED und OPD auf einer Seite eines Glassubstrates können die im Glas geführten Anteile des Lichtes am OPD detektiert werden.

auf einem Glassubstrat können diese Substratmoden genutzt und am OPD detektiert werden. Es ist kein zusätzlicher Wellenleiter notwendig. In Abbildung 3.2 ist das Grundprinzip schematisch dargestellt. Das Licht der OLED wird zum Teil ausgekoppelt und zum Teil im Glassubstrat als Substratmode zum OPD geführt.

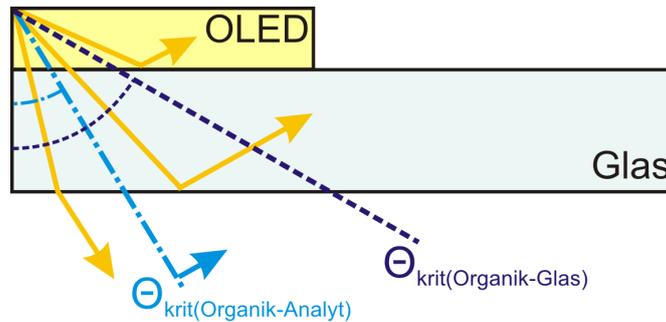


Abbildung 3.3: Die in der OLED erzeugte Lumineszenz bleibt entweder in der OLED gefangen, oder kann in das Substrat einkoppeln bzw. aus dem Substrat auskoppeln. Dies ist abhängig vom Auskopplungswinkel der Emission (nach [8]).

Das Funktionsprinzip beruht auf dem Phänomen der Totalreflexion. Die nachfolgende theoretische Herleitung richtet sich nach [8] und [107]. In der OLED angeregte Emission kann die OLED nur verlassen, wenn der Auskopplungswinkel größer ist als der kritische Winkel zwischen den organischen Schichten und dem Glassubstrat. Nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz ergibt sich dieser Winkel zu

$$\theta_{\text{krit(Organik-Glas)}} = \sin^{-1} \left(\frac{n_{\text{Glas}}}{n_{\text{Organik}}} \right). \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Hierbei gilt für den Brechungsindex des Floatglases $n = 1,52$. Für die Organik-Schichten wird ein Brechungsindex von $n = 1,75$ angenommen. Ist der Auskopplungswinkel größer ($\theta_{\text{krit(Organik-Glas)}} \leq \theta_{\text{Emission}} < \pi/2$), so bleibt das Licht durch interne

Totalreflexion in der OLED gefangen und kann nicht ins Substrat auskoppeln. Dieser Auskopplungswinkel ist unabhängig vom Brechungsindex des Analyten. Es wird also - die gleiche OLED-Struktur vorausgesetzt - immer der gleiche Anteil in den OLED-Schichten totalreflektiert.

Abhängig vom Brechungsindex des Analyten ist hingegen der kritische Winkel zwischen dem Glassubstrat und dem Analyten. Ausgedrückt in Abhängigkeit der organischen Schichten ergibt sich für diesen Winkel

$$\theta_{\text{krit(Organik-Analyt)}} = \sin^{-1} \left(\frac{n_{\text{Analyt}}}{n_{\text{Organik}}} \right). \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Emission mit einem Auskopplungswinkel kleiner als dieser Winkel ($0 \leq \theta_{\text{Emission}} < \theta_{\text{krit(Organik-Analyt)}}$) wird aus dem Substrat ausgekoppelt. Liegt der Auskopplungswinkel zwischen den beiden kritischen Winkeln ($\theta_{\text{krit(Organik-Analyt)}} \leq \theta_{\text{Emission}} < \theta_{\text{krit(Organik-Glas)}}$), so wird das Licht im Glassubstrat totalreflektiert und kann so zum OPD gelangen.

Der Anteil des OLED-Lichtes, das in der OLED-Struktur gefangen bleibt, ist unabhängig vom Brechungsindex des Analyten. Der Anteil des im Glassubstrat geführten Lichtes sinkt mit größer werdendem Brechungsindex des Analyten.

Bei Vernachlässigung der Abhängigkeit der emittierten Intensität von Ausfallswinkel und Polarisation lassen sich die Anteile des Lichtes berechnen, die in der OLED verbleiben, im Substrat geführt werden und aus dem Substrat auskoppeln. Der Anteil der Emission, der ausgekoppelt wird, berechnet sich zu

$$\eta_{\text{Auskopplung}} = \int_0^{\theta_{\text{krit(Organik-Analyt)}}} \sin \theta \, d\theta = 1 - \cos \theta_{\text{krit(Organik-Analyt)}}. \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Entsprechend gilt für den Anteil des Lichtes, der im Glassubstrat geführt wird:

$$\eta_{\text{Glas}} = \int_{\theta_{\text{krit(Organik-Analyt)}}}^{\theta_{\text{krit(Organik-Glas)}}} \sin \theta \, d\theta = \cos \theta_{\text{krit(Organik-Analyt)}} - \cos \theta_{\text{krit(Organik-Glas)}} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

und für den Anteil, der in der OLED gefangen ist:

$$\eta_{\text{OLED}} = \int_{\theta_{\text{krit(Organik-Glas)}}}^{\pi/2} \sin \theta \, d\theta = \cos \theta_{\text{krit(Organik-Glas)}}. \quad (\text{Gl. 3.5})$$

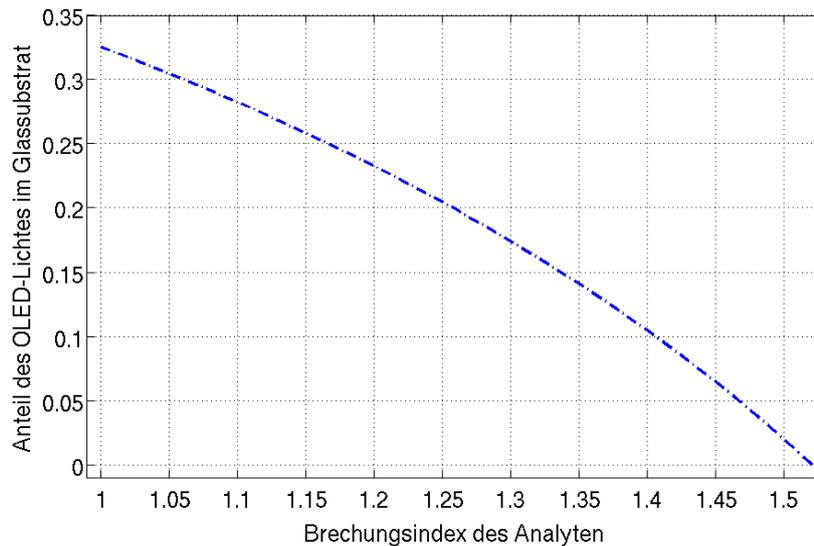


Abbildung 3.4: Anteil des OLED-Lichtes im Glassubstrat als Funktion des Brechungsindexes des Analyten. Mit zunehmendem Brechungsindex sinkt der im Glassubstrat geführte Anteil des OLED-Lichtes (nach [8]).

Entscheidend für die Detektion am OPD ist der Anteil, der im Glassubstrat geführt wird. Entsprechend Gleichung 3.4 nimmt dieser Anteil mit steigendem Brechungsindex ab. Bei einem Brechungsindex von Luft ($n = 1$) beträgt der im Substrat geführte Anteil knapp über 30 %. Steigt der Brechungsindex an, so sinkt der geführte Anteil, bis er bei einem Brechungsindex von $n = 1,52$, der dem Brechungsindex des Glassubstrates entspricht, zu Null wird. Abbildung 3.4 stellt dies grafisch dar. Aufgetragen ist der Anteil des Lichtes im Substrat über dem Brechungsindex des Analyten. Steigt der Brechungsindex des Analyten in einer auf der Rückseite des Substrates befindlichen Durchflusszelle, so wird mehr Licht aus dem Substrat ausgekoppelt.

3.2 Herstellung

Im Folgenden wird der entwickelte Herstellungsprozess zur Integration von nasschemisch hergestellten Bauelementen auf einem Substrat beschrieben.

Als Anode der beiden optoelektronischen Bauelemente wird Indium-Zinnoxid (engl.: *indium tin oxide*, ITO) verwendet. Es ist als Anode geeignet, da es im sichtbaren Spektralbereich transparent ($> 80\%$) ist und seine Austrittsarbeit 4,7 eV [108] beträgt. Wie im nachfolgend gezeigten Banddiagramm (Abbildung 3.6) ersichtlich, passt diese hohe

Austrittsarbeit gut zu den Energieniveaus der organischen Schichten.

Kommerziell erhältliche Glassubstrate mit einer ITO-Schichtdicke von 120 nm (Präzisions Glas & Optik GmbH, 75 mm x 75 mm, Flächenwiderstand $\sim 12 \Omega/\square$) wurden jeweils 15 min in Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend plasmaverascht (3 min, 8 sccm O_2 , 300 W, 5×10^{-4} bar). Die Strukturierung der ITO-Schicht erfolgte durch einen fotolithografischen Prozess. Hierzu wurde die Fotolackschicht auf das gereinigte, ITO-beschichtete Glassubstrat durch Spin-Coating aufgebracht (Spincoater SE OptiSpin ST 22 P). Hier wurde der positive Fotolack AZ 1518 verwendet, da er säureresistent und somit gut für die nachfolgenden Prozessschritte geeignet ist. Nach Softbake (50 s bei 115 °C), UV-Belichtung (Maskaligner MA6 der Firma SÜSS MicroTec GmbH) und Entwicklung (AZ 726 MIF für 50 s), wurden die verbleibenden Fotolack-Bereiche, die durch die Belichtungsmaske geschützt waren, durch den Hardbake (50 s bei 100 °C) ausgehärtet. Durch Ätzen mit 30 %-iger Salzsäure (kurz: HCl) für 10 min ergab sich ein Übertrag der Struktur in die ITO-Schicht. Abschließend wurde der Fotolack durch Aceton entfernt. Die Prozessschritte der ITO-Strukturierung sind schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt.

Die Substrate wurden mit einer Wafersäge in 9 Stücke zu je 25 mm x 25 mm zugeschnitten. Die Strukturierung erfolgte so, dass sich jeweils 4 voneinander getrennte ITO-Anoden auf jedem Stück ergaben. Auf jedem Substrat wurden 2 OLEDs und 2 OPDs realisiert. Der Abstand zwischen gleichen Bauelementen betrug jeweils 2 mm, der Abstand zwischen OLED und OPD jeweils 1 mm. Der Abstand von 1 mm zwischen den beiden Bauelementen stellt sicher, dass selbst bei Herstellungstoleranzen keine Überlappung der Bauelemente stattfindet.

Am Anfang der Integration von organischen optoelektronischen Bauelementen steht die Sauerstoffplasmabehandlung (3 min, 8 sccm O_2 , 300 W, 5×10^{-4} bar) der ITO-Substrate. Das Sauerstoffplasma bewirkt, dass sich die Austrittsarbeit erhöht, wodurch der Lochtransport erleichtert [109, 110] und somit die Schwellspannung reduziert [111] wird. Außerdem wird die Oberfläche hydrophil, was das Spin-Coating der bereits in Wasser gelösten Löcherinjektionsschicht PEDOT:PSS (Sigma Aldrich) ermöglicht. Hierbei handelt es sich um Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT), das mit Poly(styrolsulfonat) dotiert ist. Dünne Schichten dieses Polymers weisen eine hohe Leitfähigkeit auf, sind transparent und sehr beständig [112]. Die Austrittsarbeit von PEDOT:PSS beträgt

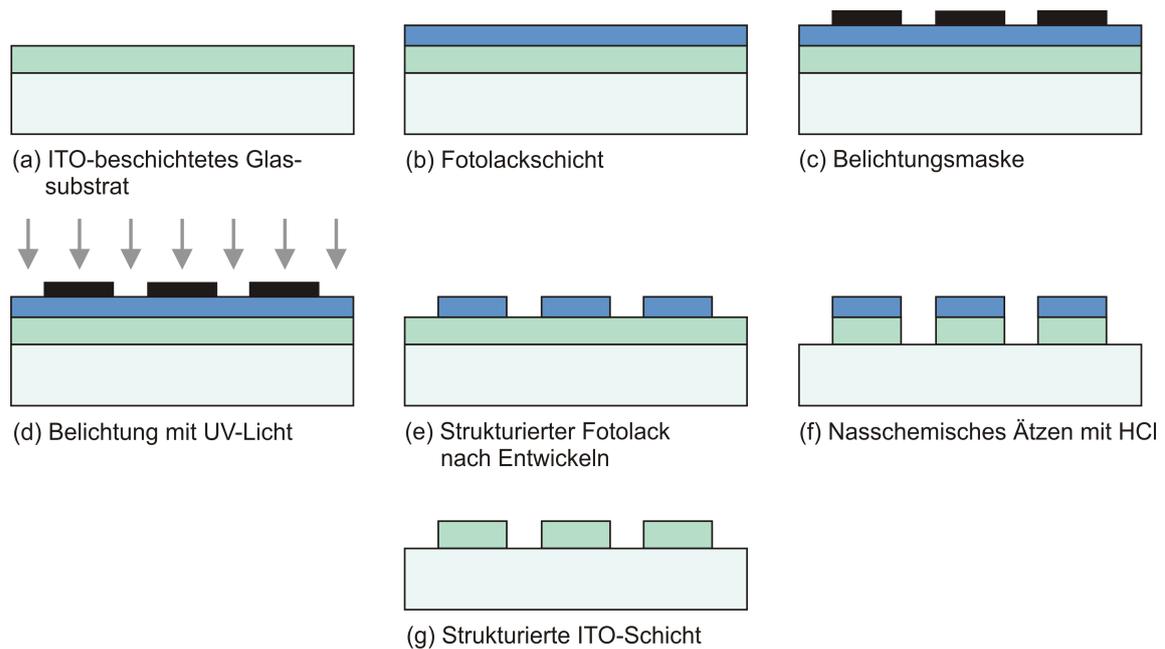


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der fotolithografischen Strukturierung: Auf die mit ITO beschichteten Substrate (a) wird eine Fotolackschicht aufgebracht (b). Mit Hilfe einer Belichtungsmaske (c) wird das Substrat mit dem Maskaligner mit UV-Licht belichtet (d). So erfolgt ein Übertrag der Struktur in den Fotolack (e). Durch nasschemisches Ätzen mit HCl wird diese Struktur in die ITO-Schicht übertragen (f). Durch Entfernen des Fotolacks erhält man die gewünschte Struktur in der ITO-Schicht (g).

4,9 eV [113], und ist somit gut geeignet um die Potentialbarriere zwischen der Anode und der Emissionsschicht zu senken.

Alle Spin-Coating-Prozessschritte wurden mit einem Spincoater Delta 6 RCBM der Firma Süss MicroTec GmbH in einer Glovebox (GS GLOVEBOX Systemtechnik GmbH) unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt ($\text{H}_2\text{O} \leq 2 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 \leq 1 \text{ ppm}$), um eine Degradierung der Bauelemente durch Sauerstoff und Luftfeuchte zu vermeiden. Unmittelbar vor dem Spin-Coating wurde PEDOT:PSS gefiltert (Spritzenfilter $0,45 \mu\text{m}$). Beim Spin-Coating von PEDOT:PSS (Prozessparameter siehe Tabelle 3.1) wurde eine Schichtdicke von etwa 90 nm erreicht. Die Schichten wurden nach dem Spin-Coating für 5 min bei 150°C auf einer Heizplatte in der Glovebox ausgeheizt, um Wasserreste zu entfernen.

Phenylsubstituiertes Poly(para-Phenylene-Vinylene) (Ph-PPV, auch bekannt als Super Yellow, von Merck OLED Materials GmbH) wurde als Emittermaterial verwendet. Das Emissionsmaximum von Super Yellow liegt zwischen 550 nm und 570 nm (siehe Abbildung 3.18), also im gelb-grünen Spektralbereich. Das HOMO-Niveau liegt bei 5,2 eV,

Material	Spin-Coating-Parameter		Schichtdicke
PEDOT:PSS	5 s	500 rpm	90 nm
	60 s	3500 rpm	
Super Yellow	5 s	500 rpm	100 nm
	60 s	1000 rpm	
PCBM:P3HT	5 s	500 rpm	70 nm
	60 s	2000 rpm	

Tabelle 3.1: Übersicht über die Spin-Coating-Parameter der unterschiedlichen Materialien und die daraus resultierende Schichtdicke [rpm = Umdrehungen pro Minute, (engl. revolutions per minute)].

das LUMO-Niveau bei 2,7 eV [108]. Vor Gebrauch wurde Super Yellow im Verhältnis 5 mg/ml in Toluol gelöst und mindestens 12 h auf einem Magnetprüher gerührt, um ein homogenes Mischungsverhältnis zu erhalten. Durch geeignete Parameterwahl wurde beim Spin-Coating eine Schichtdicke von 100 nm erreicht.

Die OLED-Herstellung wurde durch das Aufdampfen der Kathode abgeschlossen. Hierzu wurde die OLED in die UHV-Anlage (thermische Aufdampfanlage der Firma Amocon GmbH) eingeschleust, ohne die Stickstoffatmosphäre zu verlassen. In einem Aufdampfprozess können hier maximal neun Substrate gleichzeitig bedampft werden. Zur Strukturierung der Kathode wurde eine Schattenmaske verwendet, die die Bereiche abdeckt, in denen kein Material aufgedampft werden soll. Als Kathodenmaterial wurden 0,8 nm Lithiumfluorid (Molybdänschiffchen) und 220 nm Aluminium (Wolframschiffchen) bei einem Kammerdruck von $\sim 10^{-6}$ mbar aufgedampft. Aluminium (Al) bietet sich als Kathodenmaterial an, da es für die nachfolgenden Prozessschritte wie beispielsweise das Plasmaveraschen gut geeignet ist. Allerdings sind OLEDs mit Al-Kathode aufgrund der hohen Austrittsarbeit von Al (4,3 eV) weniger effizient als OLEDs mit beispielsweise einer Calcium- (2,9 eV) oder Magnesiumkathode (3,7 eV) [114]. Um die Effizienz zu steigern und die Potentialbarriere zwischen Kathode und Emittermaterial zu senken, kann Lithiumfluorid (LiF) mit einer Schichtdicke von $\leq 0,8$ nm als Zwischenschicht eingebracht werden [114, 115]. Die Austrittsarbeit von Aluminium bei einer LiF-Schichtdicke von 0,8 nm beträgt $\sim 2,75$ eV [116, 117]. Das Banddiagramm der hergestellten OLED mit den entsprechenden Austrittsarbeiten ist in Abbildung 3.6 ge-

zeigt.

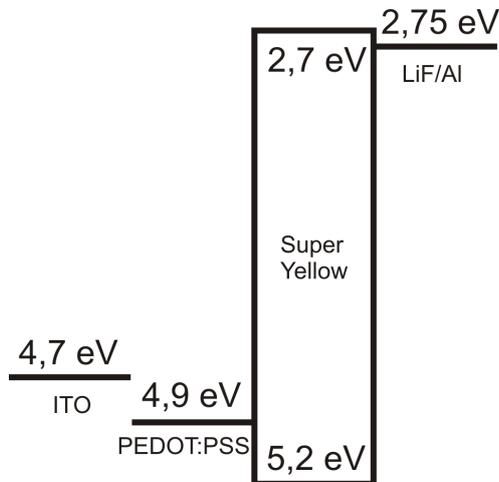


Abbildung 3.6: Das Banddiagramm einer OLED bestehend aus einer ITO-Anode, PEDOT:PSS, Super Yellow und einer Kathode aus LiF/Al zeigt die aufeinander abgestimmten Energieniveaus.

In einem transversalen Aufbau ist es notwendig, die überflüssigen organischen Schichten zu entfernen, um den OPD auf der gleichen Substratseite neben die OLED zu prozessieren. Dies ist durch eine Sauerstoffplasmabehandlung möglich [167]. Hierbei wird die OLED durch ihre Aluminium-Kathode geschützt [165]. Ein solcher Prozess ohne Verwendung einer Schutzmaske ist vorteilhaft für die parallele Herstellung vieler Bauelemente sowie bei einer Verkleinerung bzw. bei unterschiedlichen Größen der Bauelemente. Da das Plasmaveraschen die aktive Leuchtfläche der OLED beeinflussen kann, müssen die Prozessparameter zur Entfernung der Schichten sorgfältig angepasst werden. Beste Ergebnisse hinsichtlich der charakterisierten Eigenschaften (siehe Kapitel 3.3) wurden bei 8 sccm O₂, 100 W, 5 x 10⁻⁴ bar festgestellt, so dass Ätzzraten wie in Tabelle 3.2 erzielt wurden. Nach einer Prozesszeit von 2 min wurde demnach die Super Yellow-Schicht vollständig und die PEDOT:PSS-Schicht zur Hälfte entfernt. Die Parameterbestimmung des Plasma-Ätzens ist in Anhang A näher erläutert.

Als aktive Schicht des OPDs wird das für Bulk-Heterojunction-Solarzellen oder -Photodetektoren häufig genutzte Gemisch aus dem Fulleren [6,6]-Phenyl-C₆₁-Butansäuremethylester (PCBM) und dem Polymer Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) verwendet. Hierbei fungiert P3HT als Elektronendonator, PCBM als Elektronenakzeptor. PCBM:P3HT wird im Verhältnis 1:1 angemischt, wodurch sich ein etwa gleich großer Löcher- und Elektronentransport ergibt [118]. Der optimale Ladungsträgertransport ver-

Material	Abtrageraten
PEDOT:PSS	~ 40 nm pro Minute
Super Yellow	~ 100 nm pro Minute
PCBM:P3HT	~ 50 nm pro Minute

Tabelle 3.2: Übersicht über die Ätzraten bei gegebenen Plasmaverascher-Einstellungen (8 sccm O_2 , 100 W, 5×10^{-4} bar).

spricht beste elektrische Eigenschaften [119]. Das HOMO-Niveau von PCBM liegt bei 6,0 eV, das LUMO-Niveau bei 4,2 eV; für P3HT liegt das HOMO-Niveau bei 5,2 eV, das LUMO-Niveau bei 3,2 eV [92].

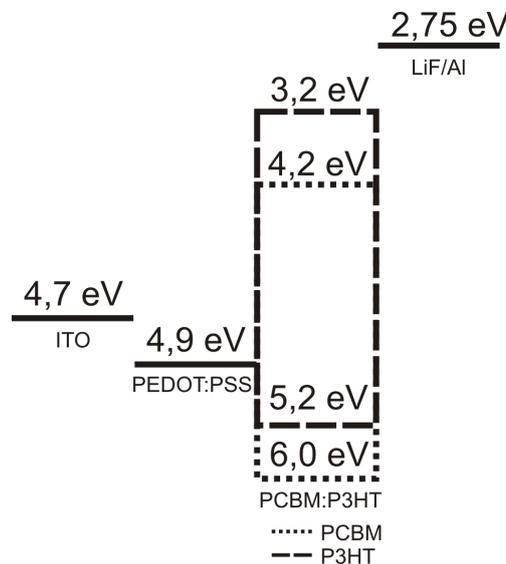


Abbildung 3.7: Das Banddiagramm eines OPD zeigt die Energieniveaus der jeweiligen Schichten: ITO-Anode, PEDOT:PSS, PCBM:P3HT und einer Kathode aus LiF/Al.

Es werden jeweils 15 mg PCBM und P3HT in 1 ml Dichlorbenzol gelöst. Um ein homogenes Mischungsverhältnis zu erhalten, wird das Polymer für 4 h bei 50 °C gerührt und anschließend für 1 h abgekühlt. In Versuchsreihen zeigte sich, dass die Qualität der OPDs besser ist, wenn das Polymer direkt nach dem Abkühlen verwendet wird. Die Spin-Coating-Parameter sind in Tabelle 3.1 aufgelistet; es ergibt sich eine Schichtdicke von 70 nm. Auch bei diesem Spin-Coating-Prozessschritt wird die OLED durch die Al-Kathode geschützt. Eine Darstellung des Banddiagramms des hergestellten OPDs ist in Abbildung 3.7 gezeigt.

Abschließend wird die LiF/Al-Kathode des OPDs aufgedampft, analog zur Kathode der OLED. Auch für OPDs wurde gezeigt, dass das Einbringen einer dünnen LiF-Schicht unter der Al-Kathode zu einer Effizienzsteigerung führt [120]. Um einen elektrischen Kontakt zwischen OLED und OPD auszuschließen, wurde das Substrat im letzten Herstellungsschritt erneut ohne Schutzmaske plasmaverascht (2 min, 8 sccm O₂, 100 W, 5×10^{-4} bar). Hierdurch wird die PCBM:P3HT-Schicht außerhalb des OPDs sowie die zweite Hälfte der PEDOT:PSS-Schicht außerhalb der Bauelemente entfernt. Beide optoelektronischen Bauelemente werden durch ihre Al-Kathode geschützt.

Um die organischen Schichten weitestgehend vor Degradierung zu schützen, werden die Substrate mit einem Glassubstrat und dem Zwei-Komponenten-Kleber *UHU endfest 300* verkapselt. Ein Foto des hergestellten integrierten Systems ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Alle Schritte zur lateralen Integration von OLED und OPD auf einem Substrat sind schematisch in Abbildung 3.9 dargestellt.

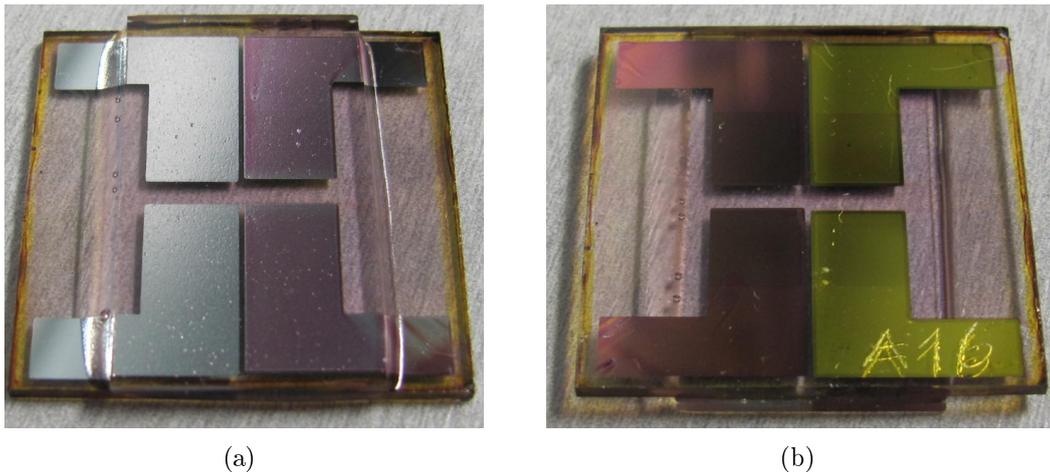


Abbildung 3.8: Fotografie der (a) Oberseite und (b) Unterseite des hergestellten integrierten Systems. Es wurden zwei OLEDs und zwei OPDs auf einem Substrat realisiert.

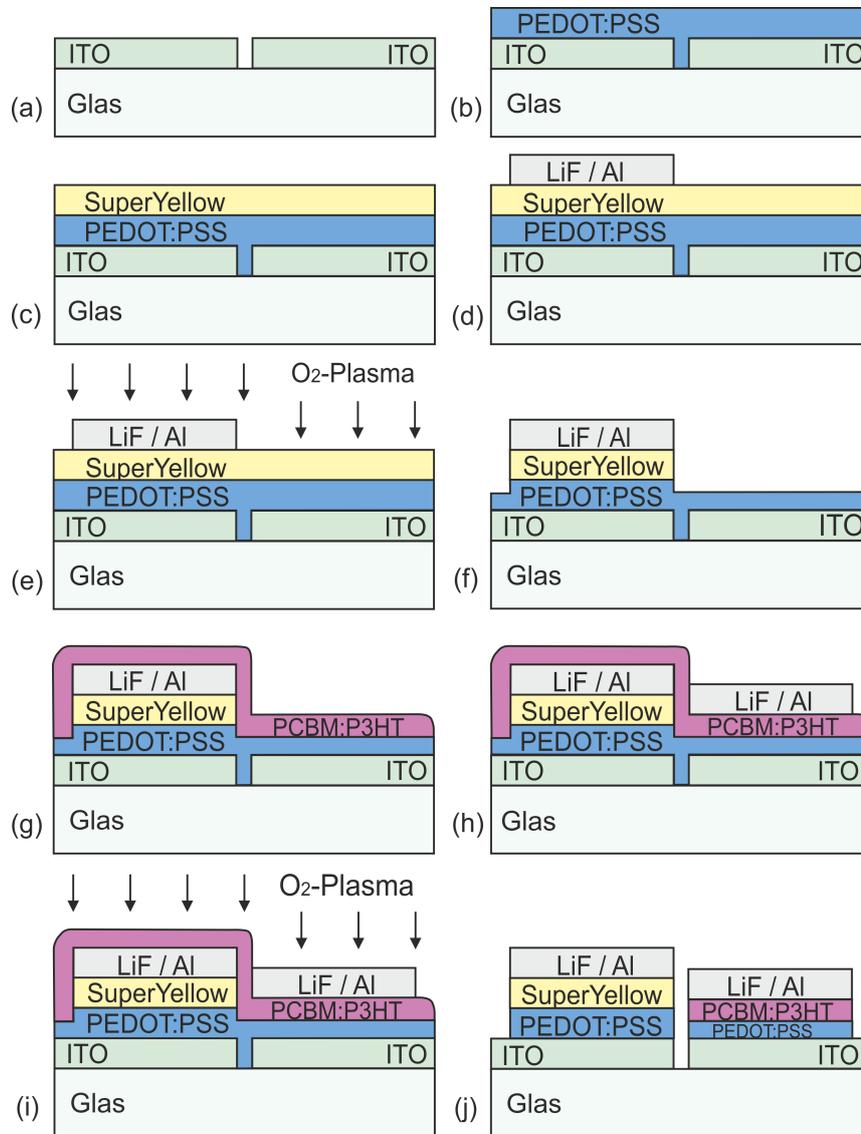


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Schritte zur Herstellung von OLED und OPD auf einem Substrat: (a) vorstrukturisiertes ITO-Substrat, durch Spin-Coating aufgebraute (b) PEDOT:PSS- und (c) Super Yellow-Schicht, (d) aufgedampfte LiF/Al-Kathode der OLED, (e) Sauerstoffplasma um Organik zu entfernen, (f) OLED-Substrat nach Sauerstoffplasmabehandlung, (g) durch Spin-Coating aufgebraute PCBM:P3HT-Schicht, (h) aufgedampfte LiF/Al-Kathode des OPD, (i) Sauerstoffplasmabehandlung um Organik zu entfernen, (j) integriertes System: nasschemisch prozessierte OLED und OPD auf einem Substrat.

3.3 Charakterisierung der Komponenten

Die organischen optoelektronischen Bauelemente wurden vor und nach jedem Prozessschritt charakterisiert, um sicherzustellen, dass der alleinige Schutz durch die Kathode ausreichend ist. Im Speziellen wurden hier die Auswirkungen der folgenden Prozessschritte untersucht:

- Sauerstoffplasmabehandlung der OLED (Abbildung 3.9 (e)),
- Spin-Coating der PCBM:P3HT-Schicht (Abbildung 3.9 (g)),
- Aufdampfen der LiF/Al-Kathode des OPDs (Abbildung 3.9 (h)) und
- Sauerstoffplasmabehandlung des integrierten Systems (Abbildung 3.9 (i)).

Hierfür wurden die Oberfläche, die Leuchtfläche, das Spektrum sowie das Strom-Spannungsverhalten der OLED sowie das Strom-Spannungsverhalten des OPDs charakterisiert. Zu beachten ist bei allen Charakterisierungen, dass die Messungen an unverkapselten OLEDs und OPDs durchgeführt wurden. Durch die natürliche Atmosphäre degradieren die Bauelemente. Deshalb wurde zunächst der Einfluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit untersucht.

Die Ergebnisse sind im Unterkapitel 3.3.1 dargestellt. In den darauf folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse der Charakterisierung der OLED vorgestellt. Hierbei wird mit der Charakterisierung der Oberfläche und der Leuchtfläche begonnen (Kapitel 3.3.2). Danach folgen die Ergebnisse der spektralen Charakterisierung (Kapitel 3.3.3) sowie des elektrischen Verhaltens (Kapitel 3.3.4). Im letzten Unterkapitel wird die Charakterisierung des Strom-Spannungsverhaltens des OPDs diskutiert (Kapitel 3.3.5).

3.3.1 Degradierung durch Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit

Die Proben wurden für die Messungen der natürlichen Atmosphäre, also Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit, ausgesetzt. Degradierung in natürlicher Atmosphäre stellt bei organischen optoelektronischen Bauelementen noch immer eine Herausforderung dar. Ein Überblick der Gründe für die Degradierung in OLEDs wird beispielsweise in [121] gegeben. Hauptgründe sind die Degradierung der organischen Schichten und/oder der Kathode [122–126], die Kristallisation der organischen Schichten [127, 128] sowie die

Ablösung von Schichten [129, 130]. Es bilden sich sogenannte Dark Spots aus. Dies sind nicht-emittierende Flächen, die sich kreisrund ausbreiten. Die Ausbreitung schreitet mit der Betriebsdauer der OLEDs fort. Ausgangspunkt sind vielfach Defekte in einer der Schichten, die durch Verunreinigungen im Herstellungsprozess entstehen. Bevor sich ein Dark Spot ausbildet, zeichnen sich diese Stellen durch ihre helle Leuchtkraft aus [124].

Um die Auswirkungen der natürlichen Atmosphäre auf die Leuchtfläche der hier hergestellten OLEDs zu untersuchen, wurde u. a. der Rand der Leuchtfläche im Abstand von 15 min fotografiert. Der Degradierungsprozess ist in Abbildung 3.10 gezeigt. Die Degradierung der Leuchtfläche ist deutlich ersichtlich und bemisst etwa $450\ \mu\text{m}$ nach 180 min.

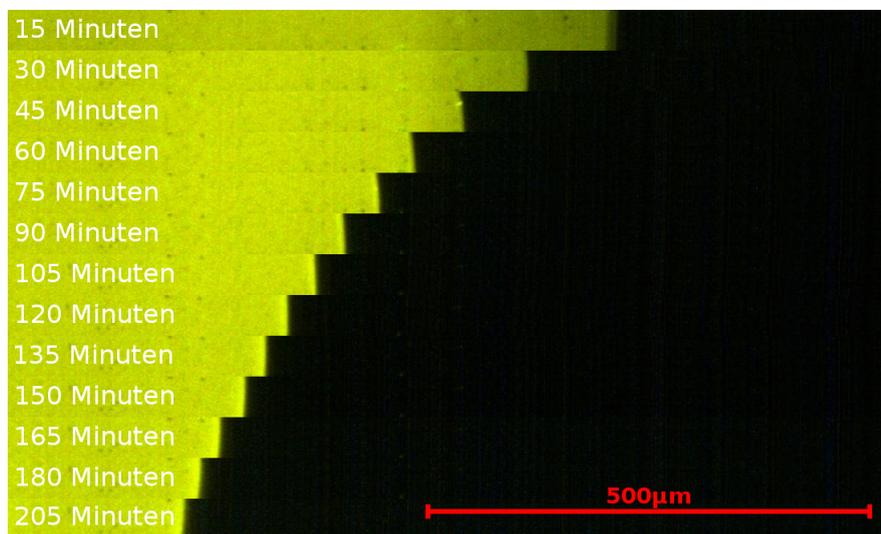


Abbildung 3.10: Degradierung der Leuchtfläche am Rand einer OLED durch natürliche Atmosphäre.

Der Degradierungsprozess der OLED und deren Materialien wurde in der Literatur vielfach untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass die Degradierung von PPV-Derivaten durch die Kombination aus Sauerstoff und Licht beschleunigt wird [131–133]. Dies führt zu einer Abnahme des Stroms, der Lichtemission sowie der Effizienz [134]. Nur die Kombination von Licht und Sauerstoff führt zu einer Degradierung der PPV-Derivate. Die Emissionscharakteristik bleibt von dieser sogenannten Photooxidation unbeeinflusst [135]. Die Photooxidation wurde auch bei der Löcherinjektionsschicht PEDOT festgestellt [136]. Hier ist auch zu beachten, dass PEDOT sehr hygroskopisch ist und die Feuchtigkeit der Luft aufnimmt [137].

Bei der Charakterisierung der OLEDs nach den oben genannten Prozessschritten, wurde jeweils ermittelt, welche Defekte durch den nachfolgenden Prozessschritt, und welche durch die Degradierung an Luft hervorgerufen wurden.

3.3.2 Oberfläche und Leuchtfläche der OLED

Die Untersuchung der Oberfläche sowie der Leuchtfläche nach der ersten Sauerstoffplasmabehandlung zeigt keine Veränderung. In Abbildung 3.11 ist jeweils die Leuchtfläche vor und nach der Plasmabehandlung gezeigt. Es wurde absichtlich eine Ecke ausgewählt, in der sich vorher schon ein Dark Spot befand, um dessen Verhalten zu beobachten. Hier ist zu erkennen, dass der Dark Spot unwesentlich größer wurde und die Plasmabehandlung keine weitere Auswirkung auf die Leuchtfläche hatte. Um die Plasmabehandlung durchzuführen, war die Probe etwa 7 min der natürlichen Atmosphäre ausgesetzt. Dies kann die Leuchtfläche negativ beeinflussen. Der Prozessschritt der Plasmabehandlung sollte hingegen keine Auswirkung auf die Leuchtfläche haben, da die Probe hier nur mit Sauerstoff in Berührung kommt. Bei den Aufnahmen der Leuchtfläche, war die OLED erneut ca. 30 min der natürlichen Atmosphäre ausgesetzt. In den Lichtmikroskopbildern sind keine Veränderungen durch das Plasmaveraschen auf der Oberfläche ersichtlich. Die geringe Vergrößerung der Dark Spots ist auf die Zeit zurückzuführen, in der die OLED der natürlichen Atmosphäre ausgesetzt war.

Anschließend wurden die Auswirkungen des Spin-Coating-Prozesses von PCBM:P3HT auf die Oberfläche untersucht. Abbildung 3.12 zeigt Mikroskopaufnahmen der Oberfläche einer OLED mit einer 140 nm dicken Al-Kathode (a) vor und (b) nach dem Spin-Coating von PCBM:P3HT an der gleichen Stelle. Zu sehen sind tiefe Furchen am Rand der Kathode sowie sternförmige Defekte auf der Oberfläche, die durch das Spin-Coating entstanden sind. Abbildung 3.12 (c) zeigt eine andere OLED mit einer 230 nm dicken Al-Kathode nach dem Spin-Coating. Es ist deutlich zu erkennen, dass die dickere Kathode die Oberfläche wesentlich besser schützt. Die Defekte sind deutlich verringert. Es bleibt lediglich ein minimal degradiertes Randbereich. Die Verringerung der Degradierung ist darauf zurückzuführen, dass eine dickere Aluminiumschicht weniger Defekte aufweist und so weniger durchlässig ist.

Die Defekte auf der Oberfläche haben auch Auswirkungen auf die Leuchtfläche. Der furchendurchzogene Rand leuchtet nicht, genauso die Defekte innerhalb der Schicht. Bei

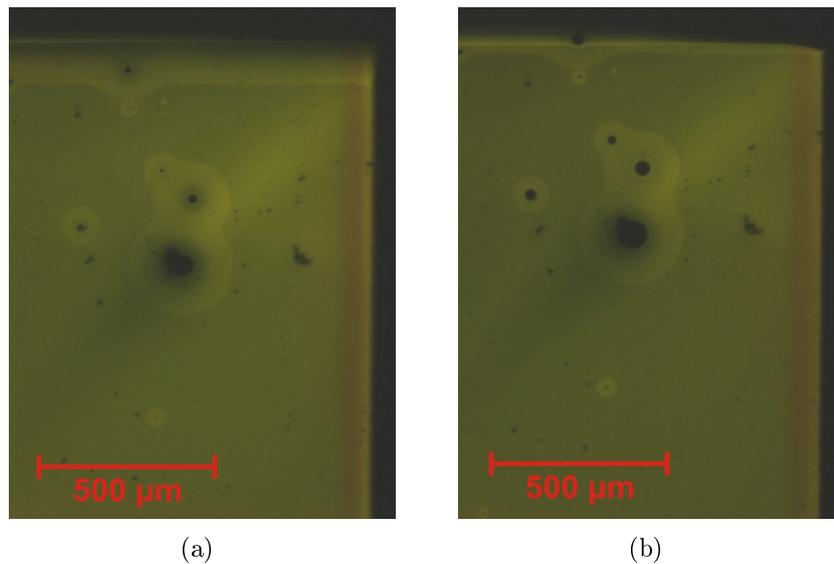


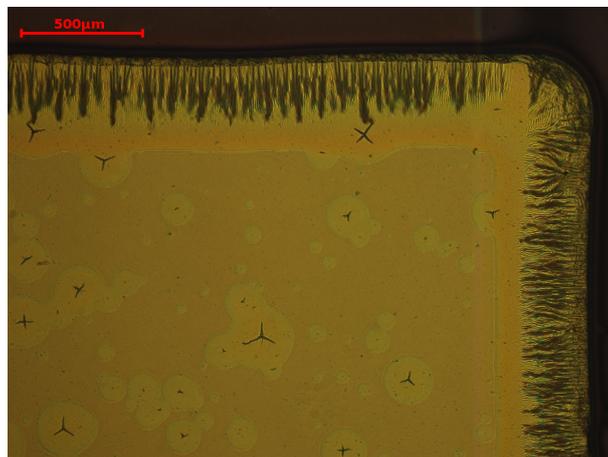
Abbildung 3.11: Lichtmikroskopbild der aktiven Leuchtfläche einer OLED: (a) vor und (b) nach der ersten Sauerstoffplasmabehandlung. Das Sauerstoffplasma hat keine Auswirkungen auf die Leuchtfläche.

einer dünnen Al-Kathode wird ein Großteil der Leuchtfläche durch diesen Prozessschritt zerstört. Folglich ist eine Al-Schichtdicke von mindestens 230 nm notwendig, um die OLED zu schützen. Fotos der Leuchtfläche mit unterschiedlich dicken Kathodenschichten sind in Abbildung 3.13 gezeigt. Auch in der Leuchtfläche ist deutlich ersichtlich, dass eine dickere Kathode besser schützt und sich weniger Defekte ausbilden, sowie der Rand weniger stark degradiert. Die entstandenen Defekte sind auf die Zeit an Luft sowie auf das Spin-Coating von PCBM:P3HT zurückzuführen.

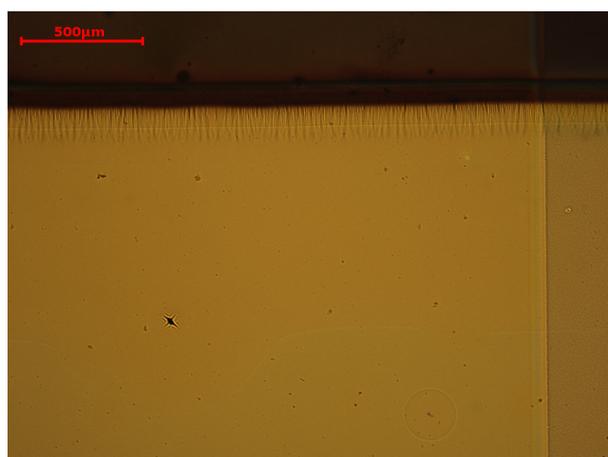
Für das Aufdampfen der OPD-Kathode verlässt die OLED die Stickstoff-Atmosphäre nicht. Somit bleibt sie geschützt. Dieser Prozessschritt hat keine Auswirkungen auf die Degradierung. Das erneute Plasmaveraschen hat, wie bereits das erste Plasmaveraschen, an sich keine Auswirkungen auf die Oberfläche und die Leuchtfläche der OLED. Allerdings ist auch hier die OLED wieder etwa 7 min der natürlichen Atmosphäre ausgesetzt.



(a) OLED-Oberfläche vor dem Spin-Coating von PCBM:P3HT; Schichtdicke der Kathode 140 nm.



(b) OLED-Oberfläche nach dem Spin-Coating von PCBM:P3HT; Schichtdicke der Kathode 140 nm.



(c) OLED-Oberfläche nach dem Spin-Coating von PCBM:P3HT; Schichtdicke der Kathode 230 nm.

Abbildung 3.12: Lichtmikroskopbild der Oberfläche: (a) vor, (b) und (c) nach dem Spin-Coating von PCBM:P3HT. Deutliche Verringerung der Defekte durch dickere Al-Kathode (c).

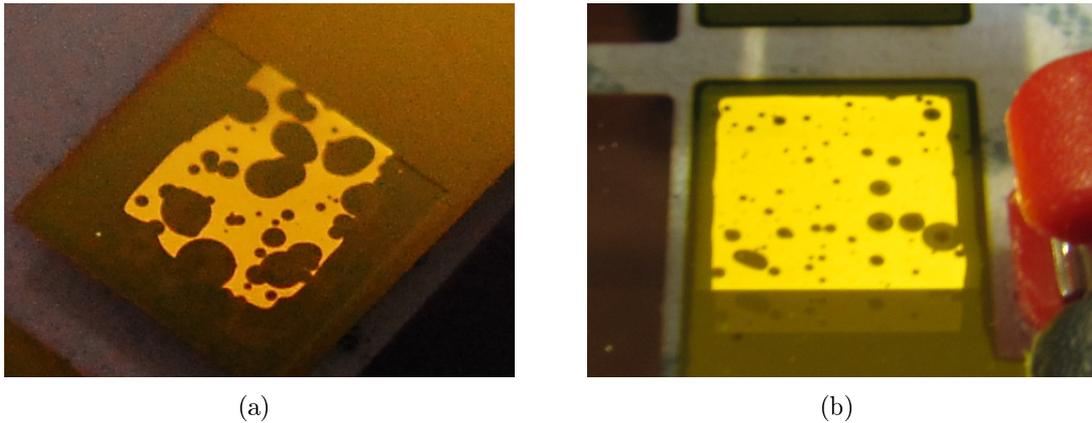


Abbildung 3.13: Aufnahmen der Leuchtfläche direkt nach der Fertigstellung des Systems. Leuchtfläche einer OLED mit einer (a) 170 nm und (b) 260 nm dicken Al-Kathode. Durch eine dickere Al-Kathode ist die OLED besser geschützt und es entstehen weniger Defekte in der Leuchtfläche.

3.3.3 Spektrum der OLED

Zur spektralen Charakterisierung steht ein bereits vorhandener Messaufbau zur Verfügung.

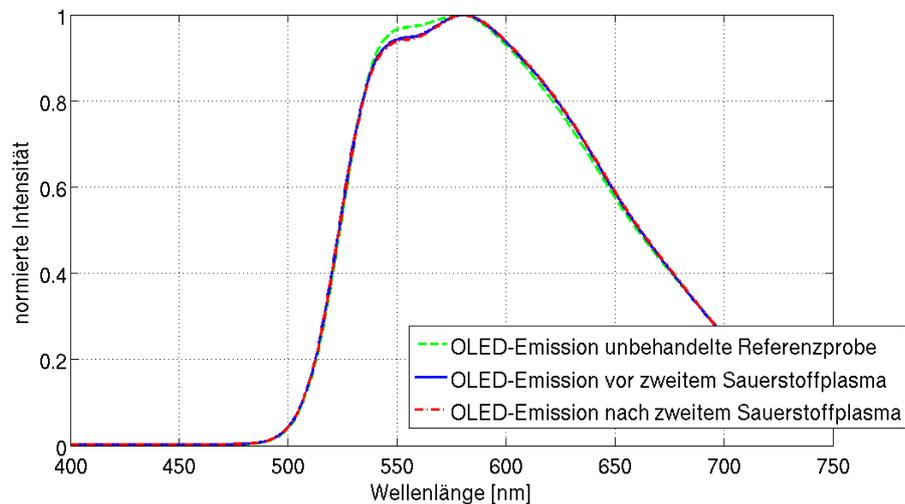


Abbildung 3.14: OLED-Emissionsspektrum vor und nach der zweiten Sauerstoffplasmabehandlung sowie einer unbehandelten Referenzprobe.

Hierzu wird die OLED auf dem Mikroskop (Nikon Ti-U) positioniert und über Kontaktstifte kontaktiert. Über einen Linsenaufbau wird das emittierte Licht der OLED

auf das Spektrometer gelenkt. Hier wird das Gitterspektrometer Shamrock SR 500i der Firma Andor Technology verwendet, welches nach dem Czerny-Turner-Prinzip arbeitet. Zur Detektion wird eine CCD-Kamera genutzt.

Das OLED-Spektrum bleibt unverändert bei allen durchgeführten Prozessschritten. Abbildung 3.14 zeigt die aufgenommenen Spektren vor und nach der zweiten Sauerstoffplasmabehandlung, dem letzten Prozessschritt. Das Spektrum einer unbehandelten Referenzprobe ist ebenfalls dargestellt.

Die minimale Schwankung zwischen den beiden gezeigten Proben ist auf Herstellungstoleranzen zurückzuführen, da bereits eine geringe Dickenänderung der Emitter-Schicht zu einer Änderung des Spektrums führen kann [81]. Die plasmabehandelte Probe zeigt keine Veränderung in der Emissionscharakteristik durch die Sauerstoffplasmabehandlung und den damit verbundenen Aufenthalt der Probe in natürlicher Atmosphäre. Dies war zu erwarten, da die Emissionscharakteristik wie bereits in Kapitel 3.3.1 erwähnt, als robust gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchte gilt [135].

3.3.4 Strom-Spannungsverhalten der OLED

In der UI-Kennlinie der OLED ist eine leichte Degradierung durch das Spin-Coating von PCBM:P3HT zu erkennen (siehe Abbildung 3.15). Es ist eine höhere Spannung

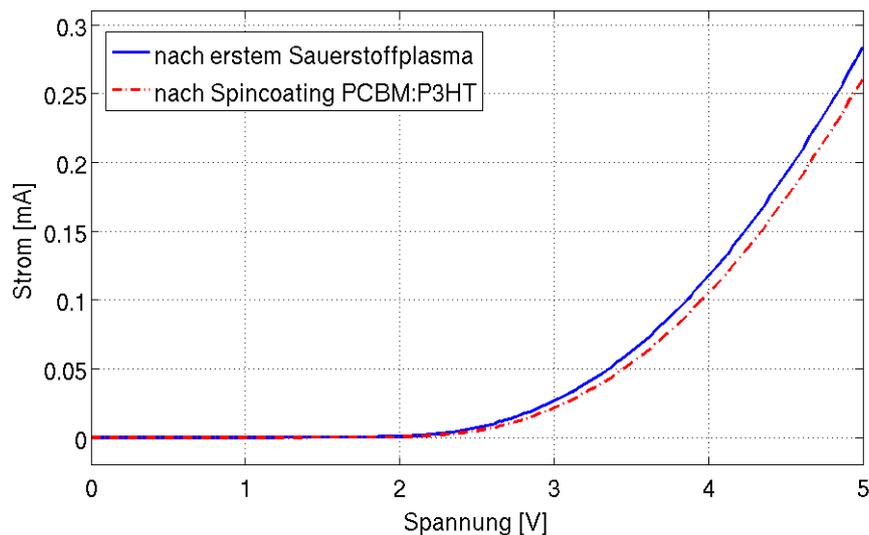


Abbildung 3.15: Strom-Spannungscharakteristik der OLED vor und nach Spin-Coating von PCBM:P3HT.

notwendig, um den gleichen Strom zu erreichen, bzw. es fließt bei gleicher Spannung nach der Plasmabehandlung weniger Strom. Die Degradierung ist durch den Anstieg des Widerstandes erkennbar. Dieser resultiert aus der Verkleinerung der aktiven Leuchtfläche durch Ausbreitung der Dark Spots, sowie der leichten Degradierung am Rand. Dieser Zusammenhang wurde bereits in anderen Arbeiten beobachtet [124].

Diese Degradierung kann durch eine dickere Al-Kathode verringert werden. Die restlichen Prozessschritte haben keine Auswirkungen auf die Strom-Spannungscharakteristik der OLED. Bei allen Messungen ist die Schwellspannung konstant bei 2,3 V.

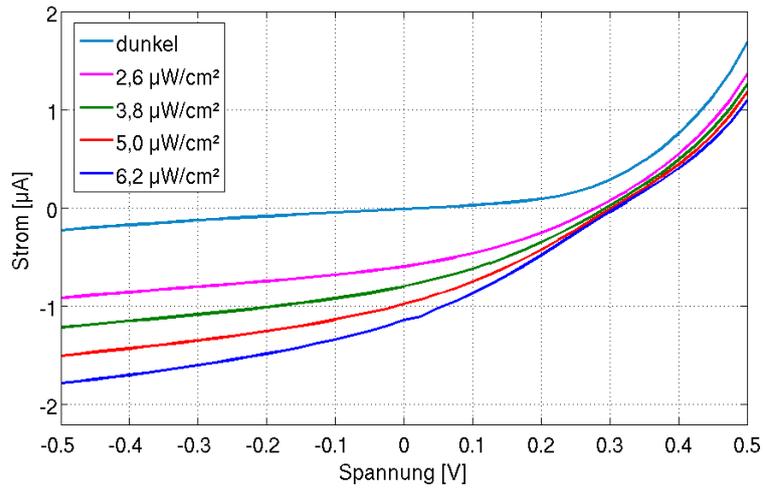
Bei allen Messungen zur Untersuchung der Strom-Spannungscharakteristik waren die Proben unumgänglich etwa 30 min Luft ausgesetzt, was ebenfalls ein Grund für die leichte Degradierung sein kann.

3.3.5 Strom-Spannungsverhalten des OPDs

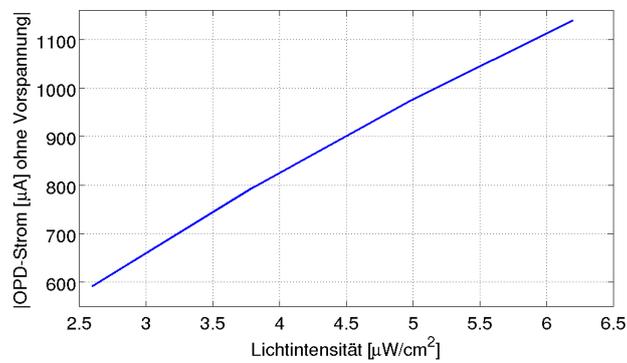
Die elektrische Charakterisierung des OPDs ist in Abbildung 3.16 (a) gezeigt. Hier wurde eine Dunkelkennlinie aufgenommen sowie das Verhalten bei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken untersucht. Diese Untersuchungen wurden mit einer grünen LED durchgeführt. Der lineare Zusammenhang zwischen Erhöhung der Bestrahlungsstärke und Änderung des Photostroms ist in Abbildung 3.16 (b) dargestellt.

Der OPD wurde im Herstellungsprozess nur einem weiteren Prozessschritt ausgesetzt, dem abschließenden Plasmaveraschen zur elektrischen Isolierung der beiden Bauelemente. Abbildung 3.17 zeigt die aufgenommenen Strom-Spannungskennlinien vor und nach dem Plasmaveraschen. Zu erkennen ist eine deutliche Veränderung der Kurvenform, was auf einen erhöhten Innenwiderstand zurückzuführen ist. Auch hier kann die leichte Degradierung auf die natürliche Atmosphäre zurückgeführt werden, da die PEDOT:PSS-Schicht des OPDs die Feuchtigkeit der Luft aufnimmt [138].

In dem realisierten Chiplabor wird der OPD ohne Vorspannung betrieben, so dass für die Messungen nur die Änderung des Stroms bei 0 V entscheidend ist. Aus den Messergebnissen ist ersichtlich, dass in diesem Punkt keine signifikante Abweichung vorliegt.



(a)



(b)

Abbildung 3.16: (a) Strom-Spannungscharakteristik des OPDs: Dunkelkennlinien sowie Verhalten bei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken. (b) Linearer Zusammenhang zwischen Lichtintensität und Photostrom.

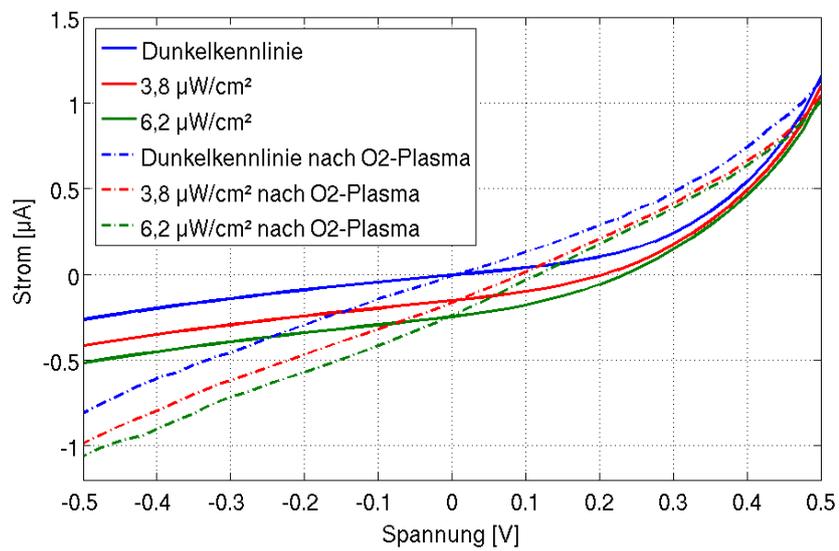


Abbildung 3.17: Strom-Spannungscharakteristik des OPDs vor und nach der Sauerstoffplasmabehandlung.

3.4 Systemcharakterisierung

Abbildung 3.18 zeigt die spektrale Charakterisierung von OLED und OPD. Die in Kapitel 3.2 beschriebenen aktiven Materialien von OLED und OPD wurden verwendet, da die Emissions- und Absorptionsspektren eine Überlappung in einem großen Wellenlängenbereich zeigen.

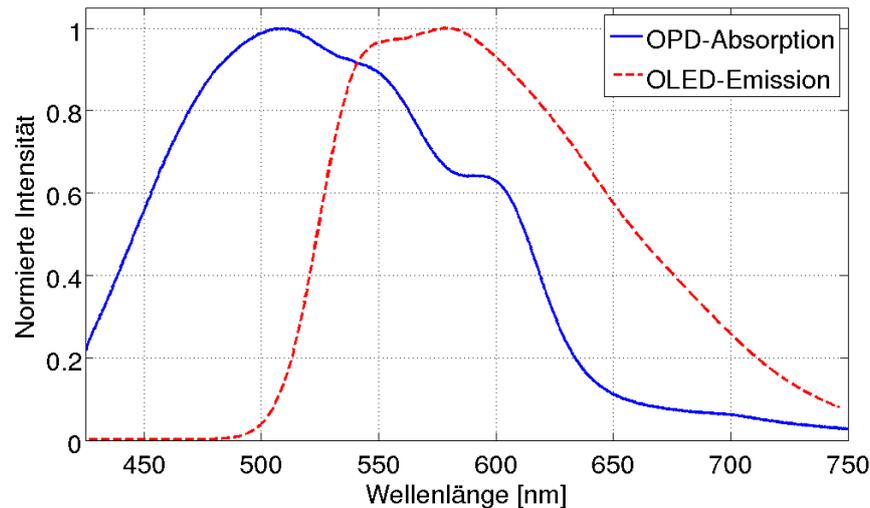


Abbildung 3.18: OLED-Emission und OPD-Absorption weisen eine Überschneidung in einem großen Wellenlängenbereich auf.

Zur Charakterisierung des Systems wurden zwei Source-Measure-Einheiten (engl. *source measure unit*, SMU) der Firma Keithley benutzt. Mit einer SMU wurde die OLED-Spannung mit einem Dreiecksignal im Bereich von 0 bis 5 V moduliert, wobei eine Verzögerungszeit von 200 ms eingestellt wurde. Mit der zweiten SMU wurde die Spannung am OPD bei 0 V gehalten und der Strom gemessen. Die Ansteuerung erfolgt über ein LabView-Programm. Während der gesamten Messung befand sich der Messaufbau in einer abgedunkelten Umgebung, um eine Beeinflussung durch Hintergrundlicht zu vermeiden.

Abbildung 3.19 zeigt die modulierte OLED-Spannung und den gemessenen OPD-Strom über der Zeit. Wie bereits im Kapitel 3.3.4 gezeigt, beträgt die OLED-Schwelspannung 2,3 V. Unterhalb dieser Spannung emittiert die OLED kein Licht. Folglich wird am OPD nur ein konstanter Dunkelstrom von etwa 3 nA gemessen. Wird die Spannung über 2,3 V erhöht, so ändert sich der OPD-Strom durch die Emission der OLED, die im Glassubstrat zum OPD geführt wird. Die Lichtintensität verhält sich proportio-

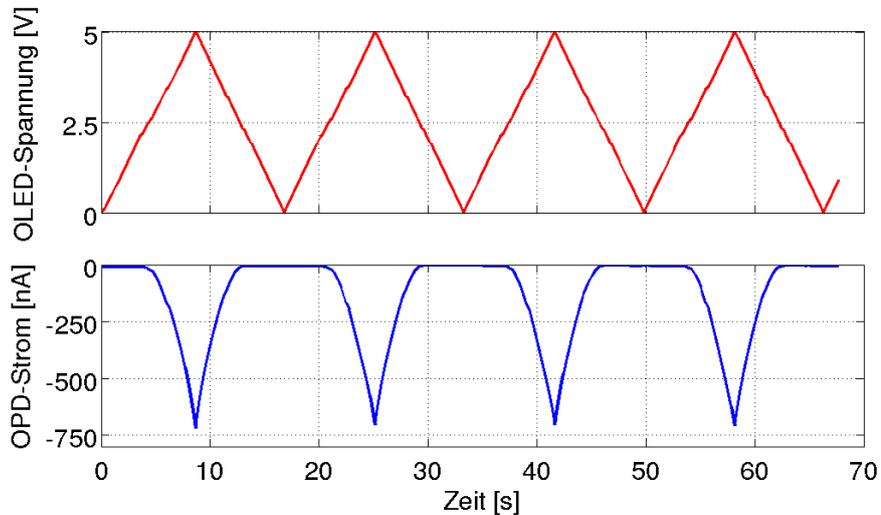


Abbildung 3.19: Modulation der OLED-Spannung zwischen 0 und 5 V und gemessener OPD-Strom über der Zeit. Die Änderung des OPD-Stroms bestätigt die Funktionsfähigkeit des hergestellten Systems.

nal zum OLED-Strom, der exponentiell ansteigt. Der OPD-Strom verhält sich linear zum einfallenden Licht. Folglich ergibt sich eine exponentielle Veränderung des OPD-Stroms bei steigender Lichtintensität [165]. Bei einer OLED-Spannung von 5 V ist eine OPD-Stromänderung von mehr als 700 nA messbar. Die Messung demonstriert die Funktionsfähigkeit des hergestellten Systems. Im Messergebnis ist die Reproduzierbarkeit der Messung durch die periodische Wiederholung ersichtlich.

3.5 Refraktometrische Messungen

Mit dem im vorherigen Unterkapitel vorgestellten Messsystem lassen sich refraktometrische Untersuchungen durchführen. Wie bereits im Kapitel 3.1 erläutert, wird weniger Licht im Substrat geführt, je höher der Brechungsindex eines Analyten auf der Rückseite des Substrates ist. Für zwei verschiedene Brechungsindizes ist dies in Abbildung 3.20 schematisch dargestellt. Befindet sich ein Analyt mit einem Brechungsindex n_{A1} auf der Rückseite des Sensorchips, so wird ein gewisser Anteil der OLED-Emission aus dem Substrat ausgekoppelt und ein gewisser Anteil im Substrat geführt. Wird der Brechungsindex des Analyten auf n_{A2} erhöht, so wird mehr Licht aus dem Substrat ausgekoppelt und weniger Licht im Glas zum OPD geführt. Es ist ein geringeres Signal am Detektor messbar.

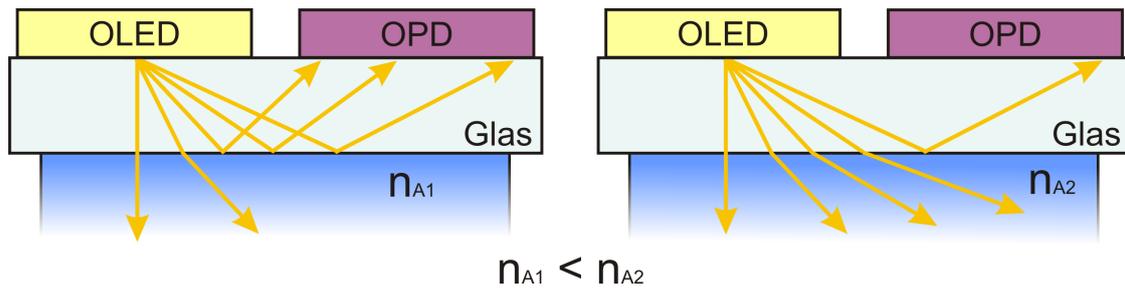


Abbildung 3.20: Schematische Darstellung des im Substrat geführten Anteils des Lichts abhängig vom Brechungsindex auf der Rückseite des Sensorchips. Bei höherem Brechungsindex wird mehr Licht aus dem Substrat ausgekoppelt und weniger Licht im Glassubstrat zum Detektor geführt.

Im Messaufbau wurde die Durchflusszelle durch einen O-Ring realisiert. Dieser wurde zwischen dem OLED-OPD-Substrat und einem Glassubstrat eingespannt, so dass sich eine dichte Zelle ergibt. Das Injizieren des Analyten wird in diesem Aufbau durch zwei Flügelkanülen ermöglicht, die als Zu- und Ablauf in den O-Ring gestochen wurden. Das Volumen der Durchflusszelle ist abhängig von der Dicke und dem Durchmesser des O-Rings. Bei dem hier gewählten O-Ring ergibt sich ein Volumen von etwa 0,9 ml. Abbildung 3.21 zeigt (a) eine schematische Darstellung und (b) ein Foto des Messaufbaus. OLED und OPD werden mit Kontaktstiften kontaktiert.

Abbildung 3.22 zeigt die Modulation der OLED-Spannung im Bereich von 0 bis 5 V. Der OPD-Strom wurde in drei aufeinanderfolgenden Messungen mit unterschiedlichen Brechungsindizes aufgenommen: Luft ($n = 1$), Wasser ($n = 1,33$) und einem Gemisch aus Wasser und Glycerin ($n = 1,4$). Es ist erkennbar, dass das OPD-Signal wie erwartet mit steigendem Brechungsindex abnimmt [166]. Die periodische Wiederholung zeigt die Reproduzierbarkeit der Messung.

Zur Definition der Detektionsgrenze werden zunächst arithmetisches Mittel, Varianz und Standardabweichung (nach [139]) definiert:

Das arithmetische Mittel \bar{x} errechnet sich als Durchschnittswert aus der Summe von Messwerten x_i , $i \in \{1, \dots, N\}$ geteilt durch die Anzahl der Messdaten N :

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (\text{Gl. 3.6})$$

Die Varianz σ^2 ist ein Maß für die Streuung der Daten und lässt sich wie folgt berech-

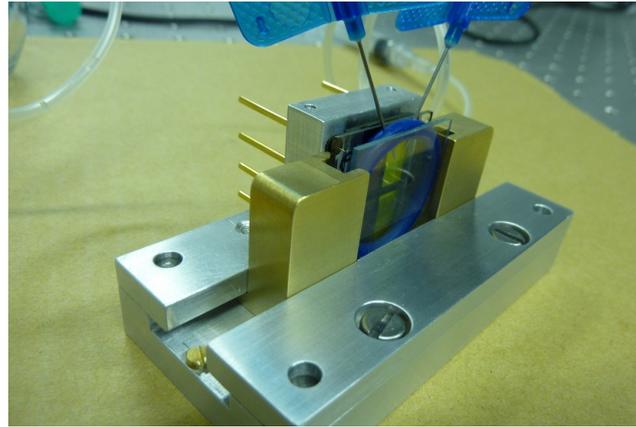
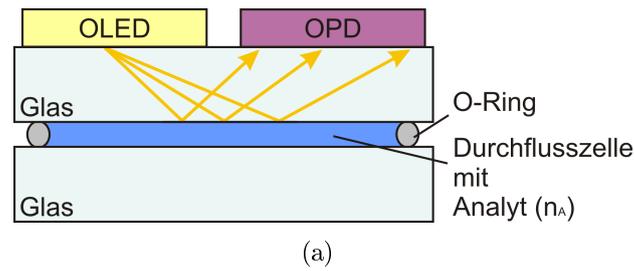


Abbildung 3.21: (a) Schematische Darstellung und (b) Foto des Messaufbaus für refraktometrische Messungen. Auf der Rückseite des OLED-OPD-Substrates wurde durch einen O-Ring eine Durchflusszelle realisiert, deren Zu- und Ablauf durch Flügelkanülen ermöglicht wurde. OLED und OPD wurden mit Kontaktstiften von außen kontaktiert.

nen:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2. \quad (\text{Gl. 3.7})$$

Die Rauschleistung entspricht den Schwankungen des gemessenen OPD-Stromes und lässt sich statistisch gesehen durch die Varianz ausdrücken [140].

Die Standardabweichung σ ergibt sich aus der Wurzel der Varianz:

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Die Detektionsgrenze (auch Nachweisgrenze genannt; engl. *limit of detection*, LOD) gibt die Brechungsindexänderung Δn an, bei der die OPD-Ströme mit ihrem Rauschen einen solchen Abstand voneinander haben, dass sie gerade noch sicher vonein-

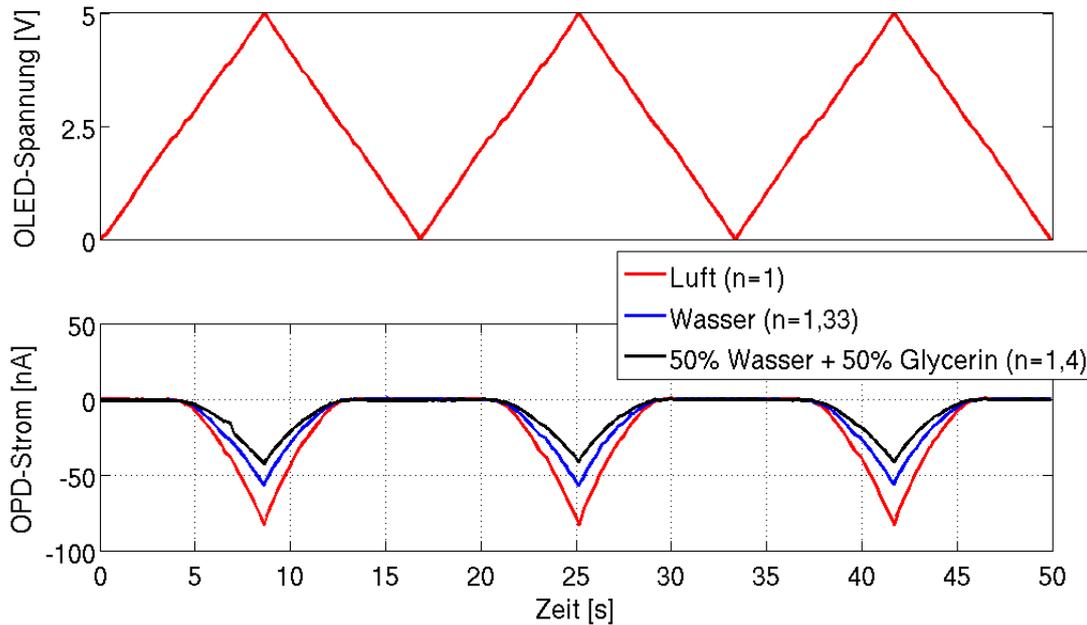


Abbildung 3.22: Messung des OPD-Stroms bei OLED-Spannungsmodulation und unterschiedlichen Analyten in der Durchflussszelle.

ander zu unterscheiden sind. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Messwert innerhalb einer 3σ -Umgebung liegt, ist größer als 99% (Normalverteilung vorausgesetzt) [140]. Daraus ergibt sich die hier verwendete Annahme zur Bestimmung der Detektionsgrenze: Zwei Mittelwerte müssen mindestens einen Abstand voneinander haben, der dem 6-fachen ihrer Standardabweichung entspricht. Diese Berechnung gilt unter der Annahme, dass sich die Stromänderung linear zur Brechungsindexänderung verhält.

Abbildung 3.23 zeigt eine Messung, bei der der Brechungsindex sukzessive erhöht wurde. Es wurde alternierend Wasser und ein Analytgemisch aus Wasser und Glycerin in die Durchflussszelle injiziert. Die Messung mit Wasser dient als Referenzmessung, um die OLED-Degradierung während der Messung zu beobachten. Beim Analytwechsel wird Luft in die Durchflussszelle eingelassen um ein Vermischen der Analyte zu verhindern. Dadurch zeigt sich in diesen Bereichen ein deutlicher Anstieg des OPD-Stroms. Bewegungen in der Nähe des Versuchsaufbaus führen beim Analytwechsel zu starken Schwankungen im Signal. Nach jeweils 200 ms wurde ein Messwert aufgenommen. Die Integrationszeit der SMU wurde auf 20 ms eingestellt. Für die Auswertungen wurden manuell Bereiche (je 201 Messwerte) des Signals ausgewählt, die weitgehend frei von Schwankungen sind (farbig markierte Bereiche) und auf den ersten bei Wasser gemesse-

nen Bereich bezogen.

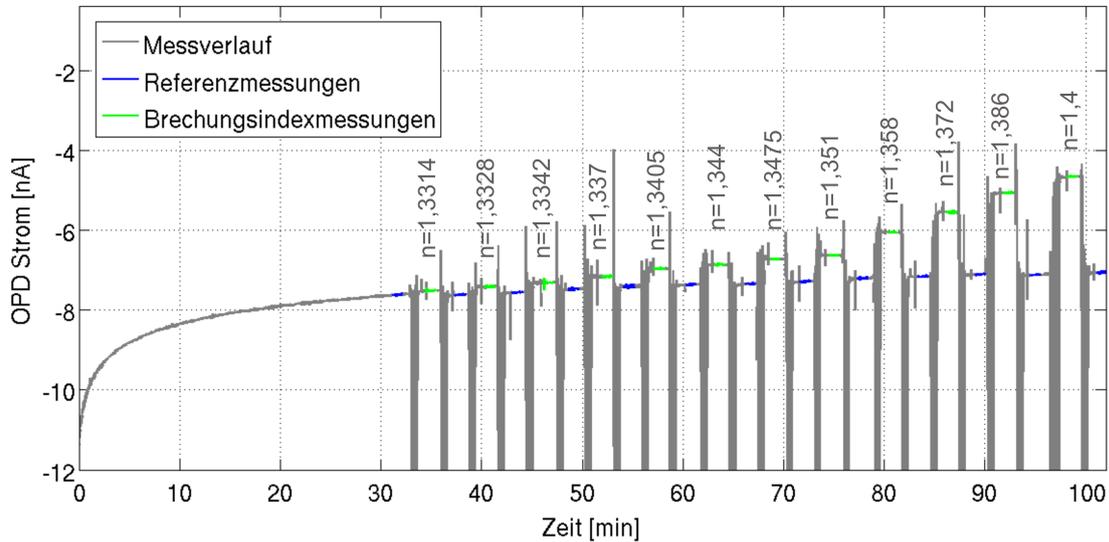


Abbildung 3.23: Brechungsindexmessung. Alternierend wurde Analyt (Wasser-Glycerin-Gemisch) und Wasser in die Durchflusszelle injiziert. Der Glycerin-Anteil des Gemischs wurde sukzessive erhöht, um eine Erhöhung des Brechungsindex des Analyten zu erreichen.

Nach obigen Annahmen ergibt sich hier eine Detektionsgrenze von $\text{LOD} = 1,93 \cdot 10^{-3} \text{ RIU}$. Es können also Brechungsindexänderungen von $0,00193 \text{ RIU}$ noch voneinander unterschieden werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur für refraktometrische ChipLabore basierend auf organischer Optoelektronik [8]. Herkömmliche, kommerziell erhältliche, Refraktometer können eine Auflösung von bis zu 10^{-6} RIU erreichen [141]. Allerdings sind die Geräte groß und die Technologie nicht auf Chipebene integrierbar. Die Empfindlichkeit eines Refraktometers auf Chipebene beruhend auf OLED und OPD kann durch eine gerichtete Lichtquelle erhöht werden, was theoretisch bereits gezeigt wurde [142].

Abbildung 3.24 zeigt den Vergleich der Messwerte mit den in Kapitel 3.1 vorgestellten theoretischen Überlegungen. Die Messwerte der farbig markierten Bereiche der Brechungsindexmessung wurden gemittelt. Anschließend wurden die Messwerte um die OLED-Degradierung anhand der Referenzmessung bereinigt. Die resultierenden Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten Kurvenverlauf.

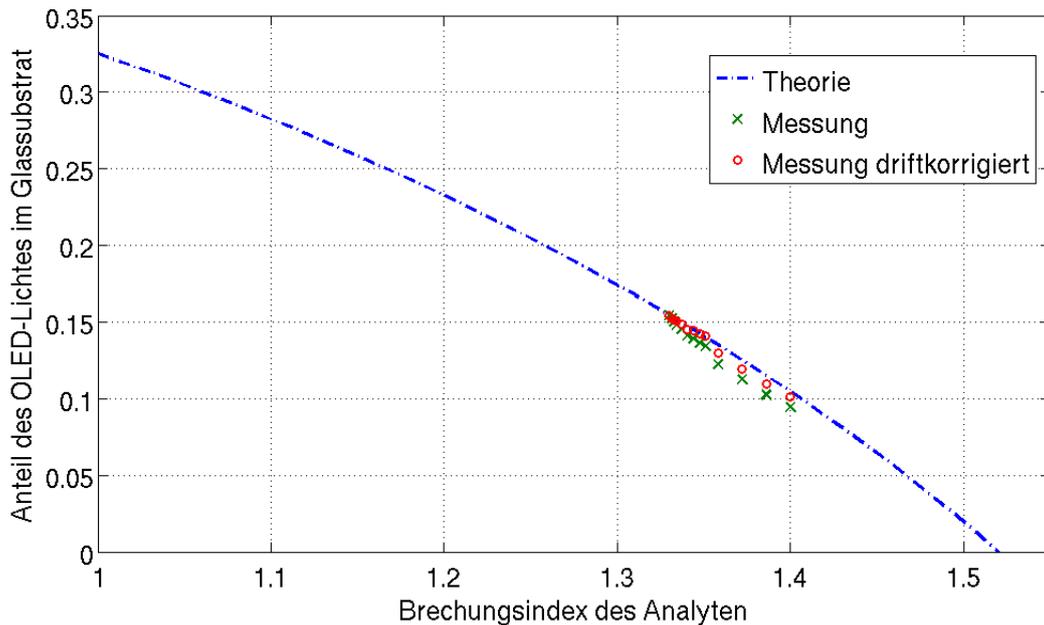


Abbildung 3.24: Anteil des OLED-Lichtes im Glassubstrat als Funktion des Brechungsindexes des Analyten. Die Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten (siehe Kapitel 3.1).

3.6 Zusammenfassung

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass eine nasschemische Integration von OLEDs und OPDs auf einem Substrat möglich ist. Durch Sauerstoffplasma lassen sich organische Polymerschichten entfernen, wobei die OLED und der OPD in diesem Prozessschritt durch eine Al-Kathode entsprechender Dicke geschützt sind. Durch die Charakterisierung der OLEDs und der OPDs konnte gezeigt werden, dass der alleinige Schutz durch eine solche Kathode ausreichend ist. Mit dem hergestellten System lassen sich refraktometrische Messungen reproduzierbar durchführen. Die Messwerte sind in guter Übereinstimmung mit der vorgestellten Theorie. Die Detektionsgrenze des Systems liegt bei $LOD = 1,93 \cdot 10^{-3}$ RIU.

Durch die Prozessschritte und den dadurch verbundenen unumgänglichen Aufenthalt des Substrates an Luft, wird am Rand der OLED etwa 1 mm der Leuchtfläche verloren. Setzt man voraus, dass die Leuchtfläche mindestens 1 mm^2 betragen soll, um eine genügend hohe Lichtintensität zu erzeugen, so ist eine OLED-Kathode von mindestens $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ zu wählen. Wählt man den OPD gleich groß und eine geeignete Kontak-

tierung mit Kontaktstiften, so könnten jeweils 2 OLEDs und OPDs auf einem Substrat von 10 mm x 10 mm realisiert werden.

Kapitel 4

Lab-on-a-Chip-System

Zusammenfassung

Dieses Kapitel stellt Ansätze zur Realisierung eines Lab-on-a-Chip-Systems vor, das organische Optoelektronik und photonische Kristalle vereint. Die Herstellung und Charakterisierung von photonischen Kristallen wird erläutert und die Anregung aus einem großen Winkelbereich, der sich durch Anregung mit einer OLED ergibt, untersucht. Es werden Realisierungsansätze für einen transversalen Aufbau vorgestellt, in dem OLED und OPD einander gegenüber platziert werden. Mit dem vorgestellten transversalen Messaufbau lässt sich eine Detektionsgrenze von $LOD = 1,86 \cdot 10^{-1}$ RIU erreichen. Mit einem lateralen Aufbau, in dem das in Kapitel 3 vorgestellte OLED-OPD-Substrat verwendet wird, ergibt sich eine Detektionsgrenze von $LOD = 2,6 \cdot 10^{-2}$ RIU.

Unter einem Lab-on-a-Chip-System versteht man ein System, das eine oder mehrere Funktionen eines Labors auf kleinster Größe integriert. Oftmals sind Lab-on-a-Chip-Systeme nur wenige Quadratzentimeter groß und benötigen nur geringe Mengen des zu analysierenden Stoffes, die meist durch Mikrofluidikkanäle zur Detektionsfläche gelangen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Ansätze zur Realisierung eines Lab-on-a-Chip-Systems untersucht, bei dem eine biologische Anbindung optisch und markerfrei detektiert werden soll. Im Fokus stehen dabei die Integrierbarkeit und Kompaktheit des Systems. Deshalb wurde eine Umsetzung angestrebt, die einen planaren photonischen Kristall als Signalwandler verwendet und die Anregung und Detektion mittels organischer optoelektronischer Bauelemente realisiert. Wie bereits beschrieben, eignen sich sowohl planare photonische Kristalle als auch organische Optoelektronik zur Integration auf Chipebene.

In Kapitel 4.1 wird das Funktionsprinzip eines Lab-on-a-Chip-Systems beschrieben, das eine OLED, einen OPD und einen photonischen Kristall beinhaltet. In Kapitel 4.2 wird die Herstellung der photonischen Kristalle und deren Charakterisierung beschrieben. Kapitel 4.3 zeigt Voruntersuchungen zu den Besonderheiten, die sich durch breitbandige Anregung in einem großen Winkelbereich ergeben. Auch wurden Voruntersuchungen zum Resonanzverhalten abhängig von Dicke und Brechungsindex des Hochindexmaterials, von Absorption im Hochindexmaterial, sowie von kleinen Brechungsindexänderungen auf der Oberfläche des photonischen Kristalls durchgeführt. Anschließend werden Brechungsindexmessungen zur Systemcharakterisierung vorgestellt (Kapitel 4.4). Das abschließende Kapitel 4.5 stellt Messungen zur Proteindetektion als Beispiel einer biologischen Anwendung vor.

4.1 Funktionsprinzip

Es wurden verschiedene Realisierungsansätze untersucht, ein Lab-on-a-Chip-System mit organischen optoelektronischen Bauelementen als Lichtquelle und Detektor zu realisieren, sowie einen photonischen Kristall als Signalwandler einzusetzen. Alle in Kapitel 4.4 vorgestellten Ansätze beruhen auf dem gleichen Detektionsprinzip: Durch die Lichtquelle werden quasi-geführte Moden in der Gitterstruktur des photonischen Kristalls

angeregt, die als Resonanz in einer Transmissions- oder Reflexionsmessung erkennbar sind. Eine Brechungsindexerhöhung auf der Oberfläche bewirkt eine Verschiebung der Resonanz hin zu größeren Wellenlängen bei gleichzeitiger Intensitätsverringering. Liegt die Resonanz zusätzlich auf den abfallenden Flanken des OLED-Spektrums und der OPD-Absorption, so wird die Intensitätsverringering verstärkt. Bei den hergestellten Bauelementen ist dies im Bereich von 600 nm bis 650 nm der Fall. In Abbildung 4.1 ist dieser Bereich grün markiert. Die resultierende Intensitätsverringering kann mit dem OPD detektiert werden, so dass keine aufwendige spektrale Untersuchung notwendig ist.

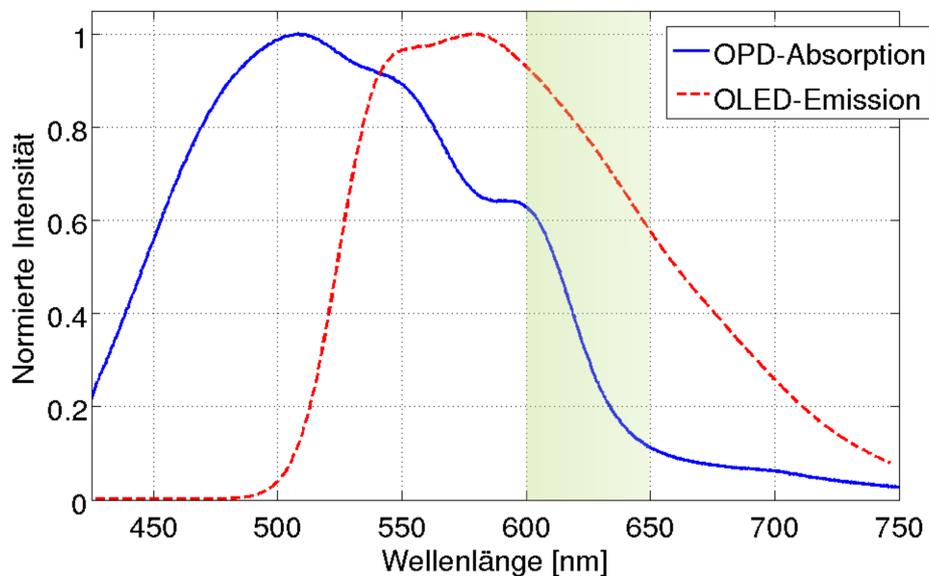


Abbildung 4.1: *OLED-Emission und OPD-Absorption. Die Resonanz des photonischen Kristalls sollte auf den abfallenden Flanken des OLED- und des OPD-Spektrums liegen (grün markierter Bereich), um eine Verstärkung der Intensitätsverringering zu erreichen.*

Bei einer Messung in Transmission erhält man eine Senke im Spektrum, da es durch die Struktur des photonischen Kristalls bei der resonanten Wellenlänge zu Interferenz kommt (siehe Kapitel 2.1.2). In einer Reflexionsmessung ist die Resonanz als Peak zu beobachten. Will man nur die Resonanz in Transmission beobachten, so ist dies durch gekreuzte Polarisationsfilter möglich, von denen sich einer vor und einer hinter dem photonischen Kristall befindet. Durch den ersten linearen Polarisationsfilter gelangt nur linear polarisiertes Licht auf den photonischen Kristall, welches die Moden innerhalb der Struktur anregt. Der zweite Polarisationsfilter, der orthogonal zum ersten positio-

niert ist, unterdrückt das linear polarisierte Anregungslicht vollständig [143]. So ist es möglich nur die Resonanz am Detektor zu erhalten. Hierbei ist es notwendig, die lineare Struktur des photonischen Kristalls im 45° -Winkel zu den beiden Polarisationsfiltern anzuordnen, da hier die gemessene Intensität der Resonanz ein Maximum aufweist [144]. Schematisch ist die Anordnung für eine solche Transmissionsmessung mit gekreuzten Polarisationsfiltern in Abbildung 4.2 dargestellt.

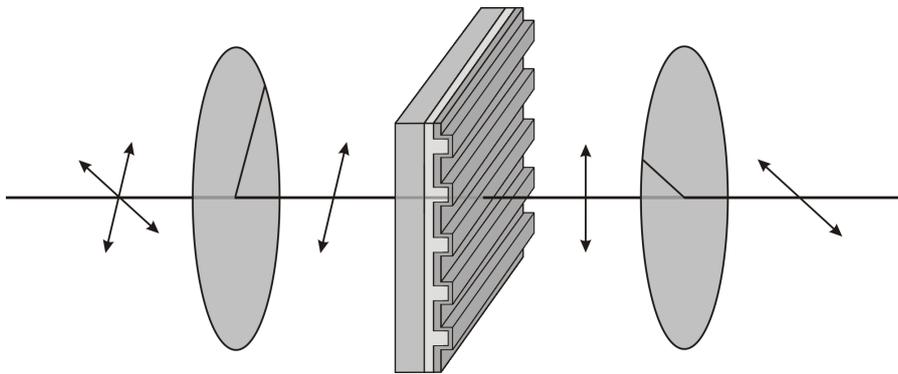


Abbildung 4.2: Anordnung zur Transmissionsmessung. Der photonische Kristall ist im 45° -Winkel zu den beiden Polarisationsfiltern angeordnet, die orthogonal zueinander stehen (nach [144]).

Die Position und die Bandbreite der Resonanz sind durch die Gittertiefe, das Aspektverhältnis, die Dicke der Hochindexschicht, sowie durch den Brechungsindex der Materialien beeinflussbar [41, 43]. So ist es möglich, mit einem vorhandenen Quarz-Masterstempel mit einer Gitterperiodizität von 370 nm und einer Gittertiefe von 60 nm durch geeignete Wahl des Hochindexmaterials und dessen Schichtdicke die Resonanzposition auf die abfallenden Flanken des OLED-Spektrums und der OPD-Absorption anzupassen.

Durch eine Brechungsindexänderung auf der Oberfläche des photonischen Kristalls kann die Anbindung von Biomolekülen simuliert werden. Erhöht man den Brechungsindex auf der Oberfläche, so erhöht dies den effektiven Brechungsindex, was zu einer Verschiebung der Resonanzposition hin zu größeren Wellenlängen führt (siehe Kapitel 2.1.2, Gleichung 2.12).

4.2 Herstellung und Charakterisierung photonischer Kristalle

Der hier verwendete Quarz-Masterstempel¹ weist eine lineare Struktur mit einer Gitterperiodizität von 370 nm und einer Gittertiefe von 60 nm auf. Das Aspektverhältnis beträgt etwa 1:1. Die Gitterperiodizität wurde so gewählt, dass sie in der Größenordnung der Wellenlänge des Anregungslichtes liegt.

Um die photonischen Kristalle herzustellen, wurde zunächst der Masterstempel mit PDMS (Polydimethylsiloxan; Mischung aus Sylgard 184 (Dow Corning GmbH) mit Curing Agent im Verhältnis 8:1) abgeformt. Der PDMS-Stempel kann mehrmals benutzt werden, bevor signifikante Defekte in der Gitterstruktur beobachtet werden [74]. Kommerziell erworbene Substrate aus selektiertem Floatglas (Präzisions Glas & Optik GmbH) wurden in 25 mm x 25 mm große Stücke zersägt und gereinigt. Auf diese Substrate wurde der Haftvermittler Amoprime (AMO GmbH) mittels Spin-Coating aufgebracht (Spincoater SE OptiSpin ST 22 P). Nach dem Ausbacken und Abkühlen wurde der Fotolack Amonil MMS4 (AMO GmbH) durch Spin-Coating aufgetragen. Hier wurde bei einer Geschwindigkeit von 3000 rpm eine Schichtdicke von 200 nm erreicht. Amonil hat bei einer Wellenlänge $\lambda = 500$ nm einen Brechungsindex von $n = 1,52$ [146], der dem von Floatglas entspricht. Durch leichtes Andrücken des PDMS-Stempels wird die Gitterstruktur in die Amonil-Schicht übertragen, da Amonil eine niedrige Viskosität besitzt. Das Belichten mit UV-Licht (UV-Handlampe von Beltron GmbH) mit einer Lichtleistung von 800 mW/cm^2 [147] für 1 min härtet das Amonil aus. Nach dem Belichten kann der PDMS-Stempel vom Substrat entfernt werden. Der Herstellungsprozess der photonischen Kristalle wird durch das Aufbringen einer Hochindexschicht fertiggestellt. Hierfür wurden Siliziummonoxid (SiO) und Siliziumnitrid (Si₃N₄), sowie Titandioxid (TiO₂), welches mittels reaktivem Sputtern aufgebracht wurde², verwendet. Die TiO₂-Schicht weist einen Brechungsindex von $n = 2,44$ auf (Ellipsometermessung, HeNe-Laser, $\lambda = 633$ nm). Die Dicke der Hochindexschicht wurde variiert, um die Resonanzposition zu beeinflussen.

¹ Der Quarz-Masterstempel wurde von Dr. Ulf Geyer mittels Laserinterferenz-Lithographie am Lichttechnischen Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) hergestellt [145].

² Die TiO₂-Schichten wurden von Mirko Hansen und Dr. Martin Ziegler (Arbeitsgruppe Nanoelektronik, Prof. Dr. Hermann Kohlstedt, Technische Fakultät, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel) hergestellt.

Die Schritte zur Herstellung der photonischen Kristalle sind schematisch in Abbildung 4.3 dargestellt.

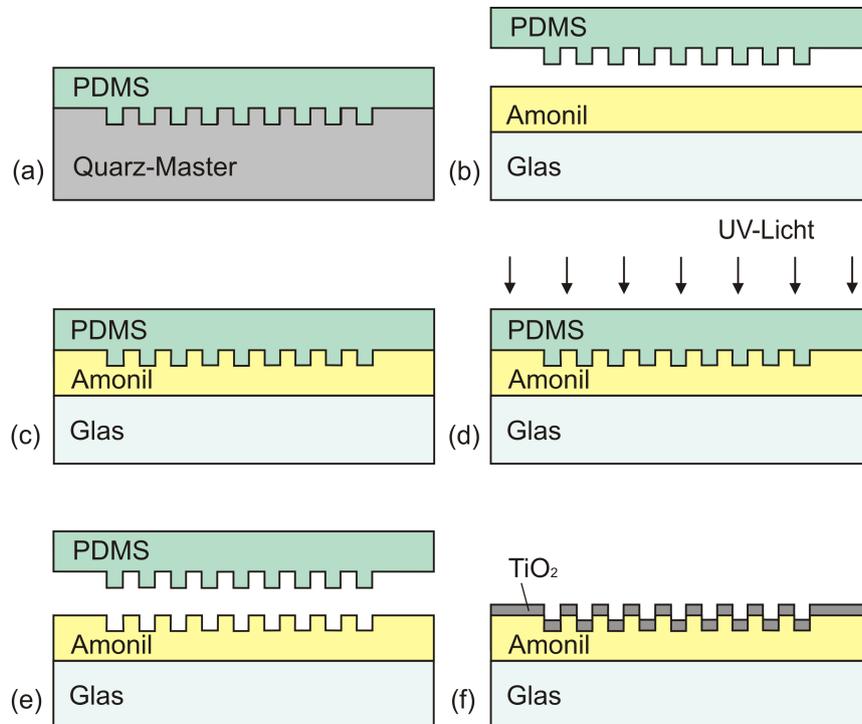


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses eines planaren photonischen Kristalls: (a) PDMS-Abdruck des Quarz-Masterstempels, (b) mit Amonil beschichtetes Glassubstrat, (c) Abdruck des PDMS-Stempels in Amonil, (d) Aushärten durch UV-Licht, (e) Lösen des PDMS-Stempels, und (f) gesputterte Hochindexschicht Titandioxid.

Zur Charakterisierung der photonischen Kristalle wurden zum einen Messungen mit einem Rasterkraftmikroskop (engl. *atomic force microscope*, AFM) der Gitterstruktur in Amonil als auch des fertigen photonischen Kristalls durchgeführt. Zum anderen wurde die Oberfläche der photonischen Kristalle mit dem Rasterelektronenmikroskop (kurz: REM) untersucht. Beide Methoden eignen sich dazu, die Gitterstruktur hinsichtlich Periodizität, Gittertiefe und Aspektverhältnis zu charakterisieren.

Abbildung 4.4 (a) zeigt einen $1,7 \mu\text{m} \times 1,7 \mu\text{m}$ großen Ausschnitt einer AFM-Messung des Amonil-Gitters. In Abbildung 4.4 (b) ist eine AFM-Messung gezeigt, bei der ein $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ großer Ausschnitt eines photonischen Kristalls untersucht wurde, dessen Hochindexschicht aus Siliziumnitrid besteht. Beide Messungen zeigen eine klare lineare

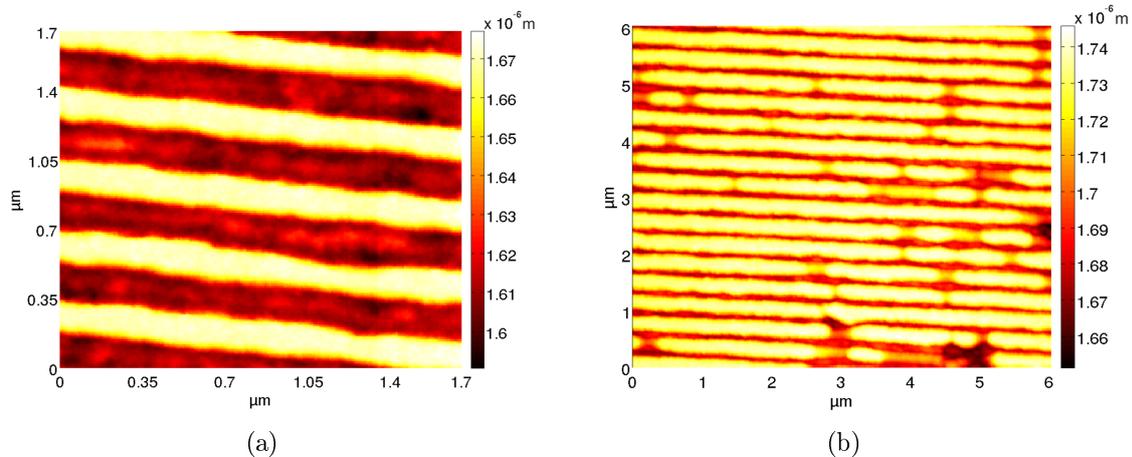


Abbildung 4.4: AFM-Messungen (a) der Gitterstruktur in der Amonil-Schicht und (b) der Gitterstruktur in der Hochindexschicht (Probe hier mit Siliziumnitrid als Hochindexmaterial).

Strukturierung, eine Gittertiefe von etwa 60 nm sowie eine Gitterperiodizität von 370 nm. Das Aspektverhältnis wird bei der Strukturierung des Amonils beibehalten, wie in Abbildung 4.4 (a) ersichtlich ist. Durch anschließendes Aufbringen der Hochindexschicht ändert sich wie erwartet das Aspektverhältnis.

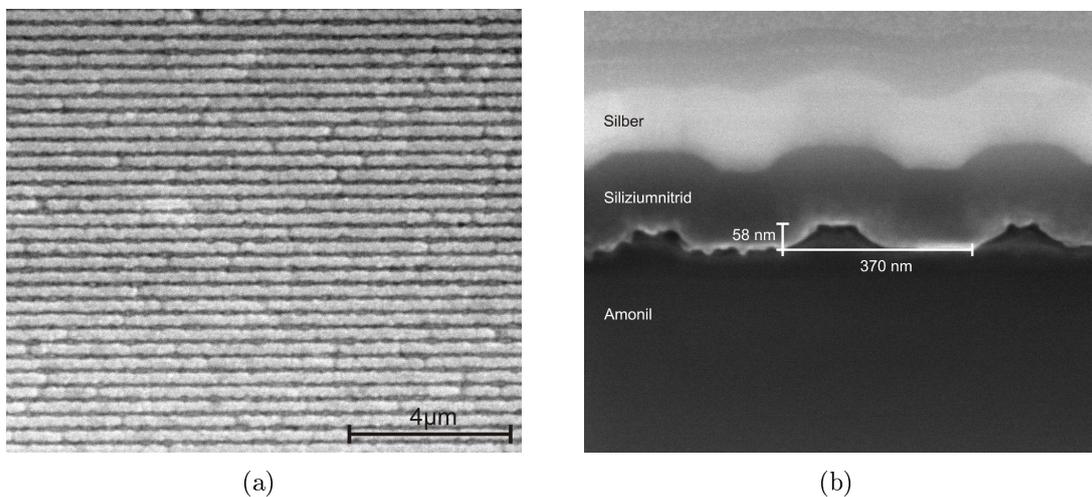


Abbildung 4.5: (a) REM-Aufnahme und (b) FIB-Schnitt eines hergestellten photonischen Kristalls (Probe hier mit Siliziumnitrid als Hochindexmaterial).

Das Ergebnis wird durch die REM-Aufnahme³ (Abbildung 4.5 (a)) bestätigt. Hier ist

³ REM-Aufnahme und FIB-Schnitt von Dr. Michael Rädler (Arbeitsgruppe Integrierte Systeme und Photonik, Prof. Dr. Martina Gerken, Technische Fakultät, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel).

die Homogenität der hergestellten photonischen Kristalle ersichtlich. Abbildung 4.5 (b) zeigt einen FIB-Schnitt (engl. *focused ion beam*, FIB) durch die Schichten des photonischen Kristalls, bei dem die Gitterperiodizität von 370 nm sowie die Gittertiefe von etwa 60 nm deutlich zu erkennen sind.

Spektral wurden die photonischen Kristalle durch Transmissionsmessungen mit gekreuzten Polarisationsfiltern untersucht. Durch die gekreuzten linearen Polarisationsfilter vor und hinter dem photonischen Kristall wird das Anregungslicht unterdrückt, was die direkte Beobachtung der Resonanz erlaubt. Der Brechungsindex auf der Oberfläche des photonischen Kristalls wurde zwischen Luft ($n = 1$) und Wasser ($n = 1,33$) variiert, um die Empfindlichkeit des photonischen Kristalls zu bestimmen.

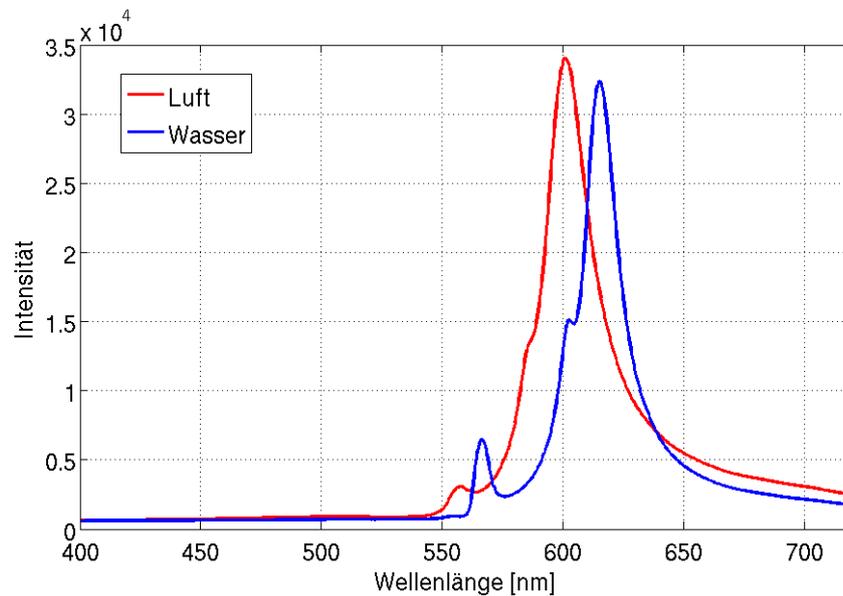


Abbildung 4.6: Transmissionsmessung eines photonischen Kristalls mit 60 nm TiO_2 als Hochindexmaterial mit gekreuzten Polarisationsfiltern zur Bestimmung der Empfindlichkeit.

Abbildung 4.6 zeigt exemplarisch eine solche Messung. Hier wurde die Probe mit der Halogenlampe des Mikroskops angeregt. Die Empfindlichkeit der photonischen Kristalle wird berechnet als Quotient aus der Verschiebung der Resonanzposition und der Änderung des Brechungsindex, wie bereits in Gleichung 2.16 definiert:

$$\text{Empfindlichkeit} = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n} \left[\frac{\text{nm}}{\text{RIU}} \right].$$

Bei dem in Abbildung 4.6 gezeigten photonischen Kristall ergibt sich somit eine Emp-

findlichkeit von 44 nm/RIU.

4.3 Voruntersuchungen

In Kapitel 4.3.1 werden Voruntersuchungen vorgestellt, die das Resonanzverhalten bei breitbandiger Anregung aus einem großen Winkelbereich beschreiben. Auf den Effekt, den die Dicke der Hochindexschicht und die Absorption im Hochindexmaterial auf das Resonanzverhalten hat, wird in Kapitel 4.3.2 eingegangen. Kapitel 4.3.3 stellt das Resonanzverhalten bei kleinen Brechungsindexänderungen auf der Oberfläche des photonischen Kristalls vor.

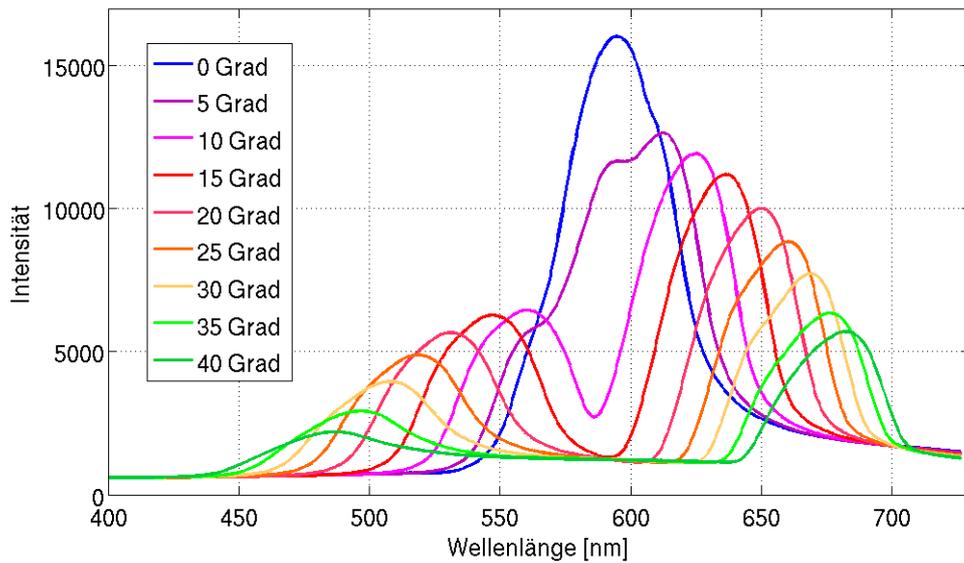
4.3.1 Breitbandige Anregung aus einem großen Winkelbereich

Bei der Wahl der Parameter zur Bestimmung der Resonanzposition ist zu beachten, dass aus der OLED emittiertes Licht andere Auswirkungen auf die Resonanzposition hat, als gerichtetes Licht. Der entscheidende Unterschied liegt darin, dass die OLED Lambert'sch in alle Richtungen abstrahlt. Die Abstrahlcharakteristik eines Lambert'schen Strahlers ist definiert als

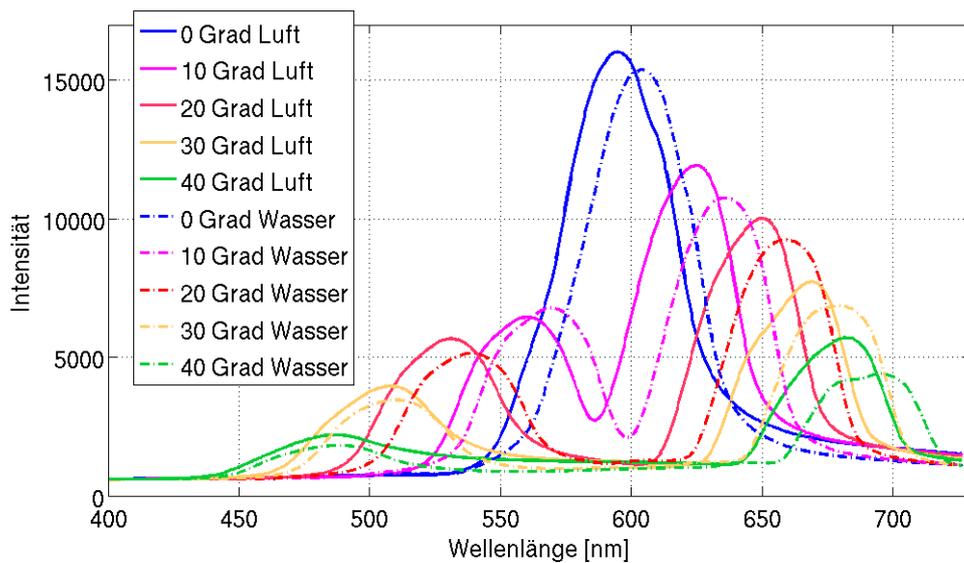
$$I_e(\varepsilon) = I_{e0} \cdot \cos(\varepsilon). \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Hierbei bezeichnet I_{e0} die maximale Strahlstärke in Richtung der Normalen ($\varepsilon = 0$). Vergrößert man den Winkel ε , so nimmt die Strahlstärke proportional zu $\cos(\varepsilon)$ ab [148]. Durch diese Lambert'sche Abstrahlcharakteristik der OLED werden die Moden im photonischen Kristall aus unterschiedlichen Winkeln angeregt.

Wird eine Mode im photonischen Kristall senkrecht angeregt, beispielsweise mit einer LED oder der Halogenlampe eines Mikroskops bei nahezu geschlossener Apertur- und Feldblende, so bildet sich eine scharfe Resonanz aus. Regt man diese Struktur unter einem bestimmten Winkel an, so entstehen zwei Resonanzen, die mit steigendem Winkel immer weiter auseinander streben. Dieser Effekt wurde ebenfalls theoretisch und experimentell in anderen Arbeiten gezeigt [149]. Eine solche Messung mit gekreuzten Polarisationsfiltern ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Hierbei wurde der photonische Kristall mit der Halogenlampe des Mikroskops beleuchtet, und in 5° -Schritten gekippt (Abbil-



(a)



(b)

Abbildung 4.7: *Transmissionsmessungen eines photonischen Kristalls (lineare Gitterstruktur, Gitterperiodizität 370 nm, Gittertiefe 60 nm) mit einer Hochindexschicht von 60 nm Titandioxid mit gekreuzten Polarisationsfiltern. (a) Winkelabhängigkeit an Luft und (b) Brechungsindexerhöhung durch Wasser auf der Oberfläche und daraus resultierende Rechtsverschiebung der Resonanz für verschiedene Anregungswinkel.*

dung 4.7 (a)). Die Resonanzposition wurde mit dem Spektrometer aufgezeichnet, wozu ein Objektiv am Mikroskop ausgewählt wurde, das eine numerische Apertur von

NA = 0,13 bei einer 4-fachen Vergrößerung besitzt (CFI Plan Fluor von Nikon). Die Messung wurde einmal mit Luft auf der Oberfläche des photonischen Kristalls und einmal mit Wasser durchgeführt. Zur besseren Übersicht werden in Abbildung 4.7 (b) die Ergebnisse der Messungen mit Luft und Wasser in 10°-Schritten gezeigt. Erkennbar ist, dass die Resonanz durch die Brechungsindexerhöhung für alle Anregungswinkel eine Rechtsverschiebung erfährt.

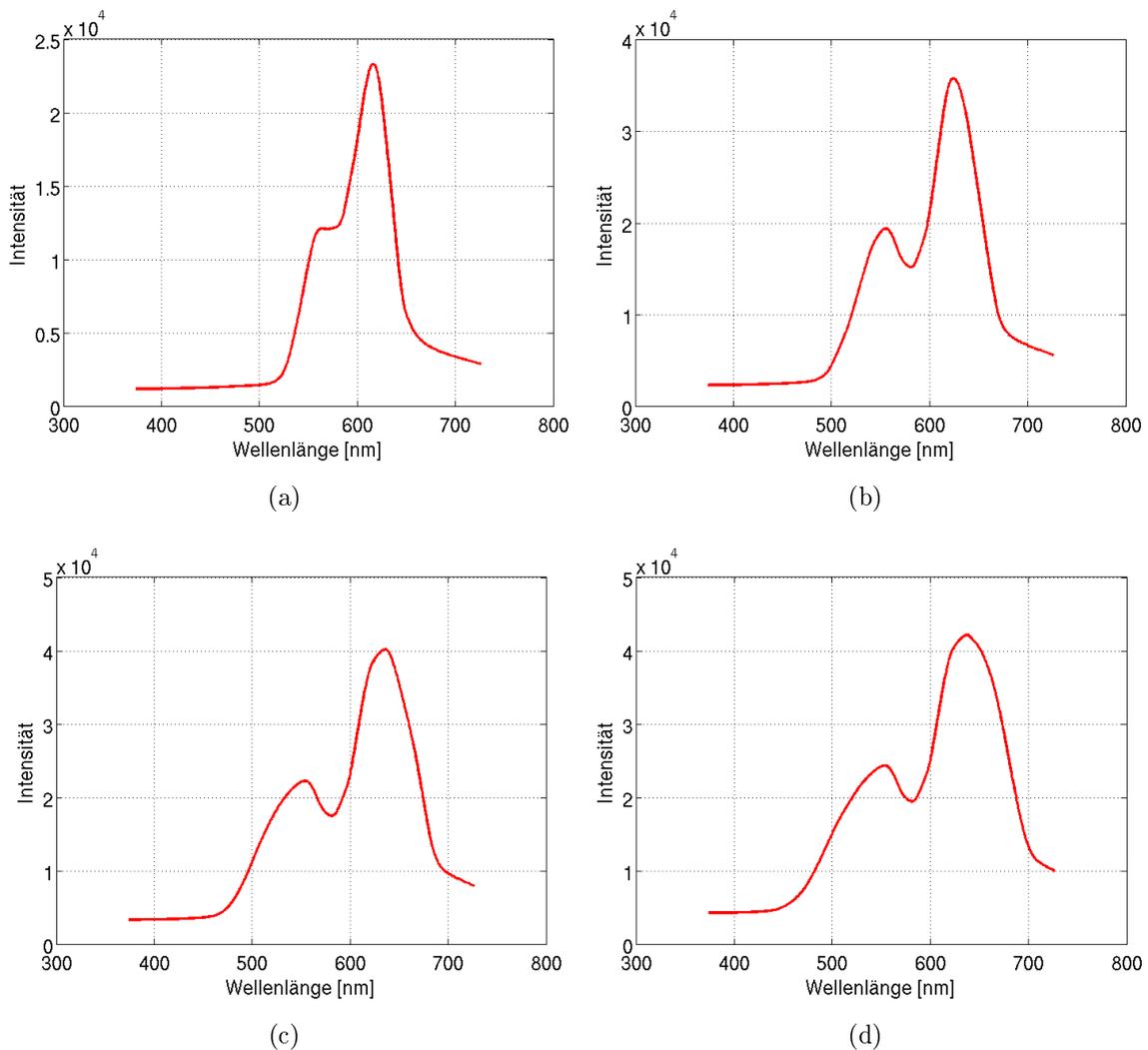


Abbildung 4.8: Stückweise Überlagerung der aufgenommenen Resonanzen aus Abbildung 4.7 (a) für Luft: (a) 0 bis 10 Grad, (b) 0 bis 20 Grad, (c) 0 bis 30 Grad, (d) 0 bis 40 Grad.

Durch eine OLED als Anregungslichtquelle werden gleichzeitig Moden aus unterschiedlichen Richtungen im photonischen Kristall angeregt. Das Resultat ist eine Über-

lagerung der angeregten Moden aus den jeweiligen Winkeln. Um dies zu belegen, wurden die in Abbildung 4.7 (a) gezeigten Resonanzen stückweise additiv überlagert und Lambert'sch gewichtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 gezeigt: (a) zeigt eine Überlagerung der Winkel 0° , 5° und 10° , (b) von 0° bis 20° , (c) von 0° bis 30° und (d) die gesamte Überlagerung des aufgenommenen Winkelbereichs von 0° bis 40° . Deutlich zu erkennen ist, dass sich bereits in einem kleinen Winkelbereich bis 10° keine scharfe Resonanz mehr ausbildet. Je größer der überlagerte Winkelbereich wird, desto breiter wird die detektierte Resonanz und es bilden sich immer stärker zwei Resonanzpeaks aus.

Zur Verifizierung dieser Ergebnisse wurden Transmissionsmessungen mit gekreuzten Polarisationsfiltern mit einem photonischen Kristall mit der gleichen Gitterstruktur durchgeführt. Zur Anregung wurde nun eine OLED verwendet. Die mit dem Spektrometer aufgezeichneten Resonanzen für Luft und Wasser sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Hierfür wurde erneut das Objektiv am Mikroskop ausgewählt, das eine numerische Apertur von $NA = 0,13$ bei einer 4-fachen Vergrößerung besitzt.

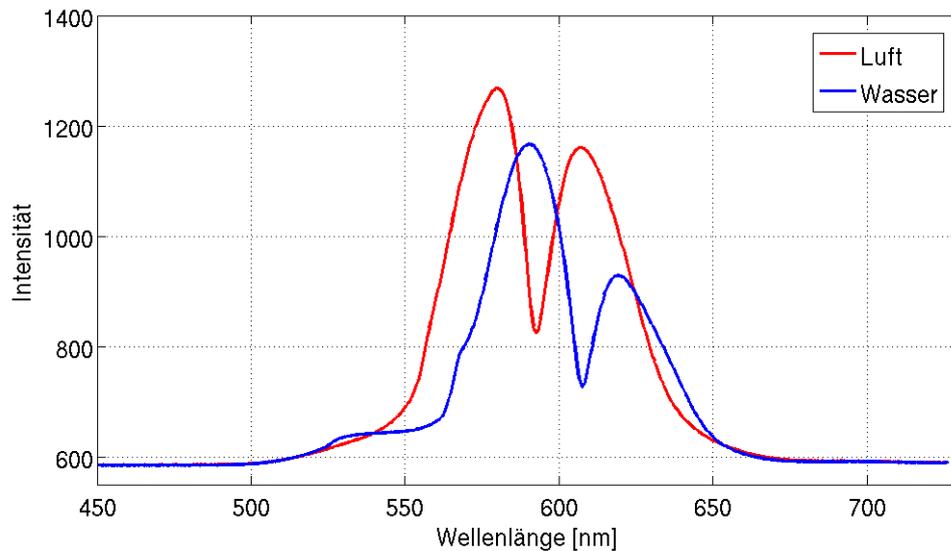


Abbildung 4.9: Transmissionsmessungen eines photonischen Kristalls (lineare Gitterstruktur, Gitterperiodizität 370 nm, Gittertiefe 60 nm) mit einer Hochindexschicht von 60 nm Titandioxid mit gekreuzten Polarisationsfiltern und einer OLED als Anregungslichtquelle.

Die Messung zeigt zwei verbreiterte Resonanzpeaks, die sich durch eine Brechungsindexerhöhung auf der Oberfläche hin zu höheren Wellenlängen verschieben. Da es sich hier um einen photonischen Kristall aus einer anderen Herstellungscharge handelt, ergeben

sich Abweichungen von den in Abbildung 4.8 gezeigten errechneten Resonanzpositionen.

Die Resonanzposition sowie die Bandbreite verändern sich durch die Anregung aus mehreren Winkeln. Unabhängig von der Anregungslichtquelle findet eine Resonanzverschiebung bei einer Brechungsindexerhöhung statt.

Durch die numerische Apertur eines Detektors wird nur ein bestimmter Winkelbereich detektiert. Dies ist bei der Detektion mit einem OPD nicht der Fall, da der OPD Licht aus einem sehr großen Winkelbereich detektieren kann. Die Resonanzen, die durch Anregung mit der OLED entstehen, treffen aus einem großen Winkelbereich auf den OPD, und werden von diesem unselektiert aufgenommen. Das Resultat ist eine Überlagerung der Intensitäten aus allen Winkelbereichen. Die gemessene Intensität entspricht folglich einer Integration über den gesamten angeregten Bereich.

4.3.2 Resonanzverhalten in Abhängigkeit von Schichtdicke, Brechungsindex und Absorption

Bei den in Abbildung 4.9 gezeigten Messungen ist neben der Verschiebung auch eine Intensitätsabnahme der Resonanz zwischen Luft und Wasser erkennbar, unabhängig von der Anregungslichtquelle. Um diesen Effekt besser zu verstehen, wurden FDTD-Simulationen durchgeführt. Die Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich (engl. *finite difference time domain*, FDTD) ist ein erstmals 1966 vorgeschlagenes numerisches Verfahren zur Berechnung von Lösungen der Maxwell-Gleichungen [150]. Für die Simulationen wurde die kommerziell erhältliche Software FDTD Solutions von Lumerical verwendet [151]. Es wurde eine Einheitszelle simuliert, also eine einzige Gitterperiode, mit periodischen Randbedingungen. Die Gitterperiodizität beträgt $\Lambda = 370$ nm, die Gittertiefe 60 nm.

Ist die Hochindexschicht zu dünn (< 60 nm) oder ist der Brechungsindex der Hochindexschicht zu niedrig ($n \lesssim 2$), so ergibt sich ein Intensitätsanstieg. In beiden Fällen kann dies durch einen zu geringen effektiven Brechungsindex erklärt werden, der noch keine Ausbildung der Mode erlaubt.

Abbildung 4.10 zeigt die entsprechenden Simulationen. Hierfür wurde Siliziumnitrid als Hochindexmaterial mit einem Brechungsindex von $n = 2,05$ simuliert. Bei einer Schichtdicke von 50 nm ergibt sich eine Intensitätserhöhung bei einer Resonanzverschiebung bedingt durch eine Brechungsindexerhöhung auf der Oberfläche des photonischen

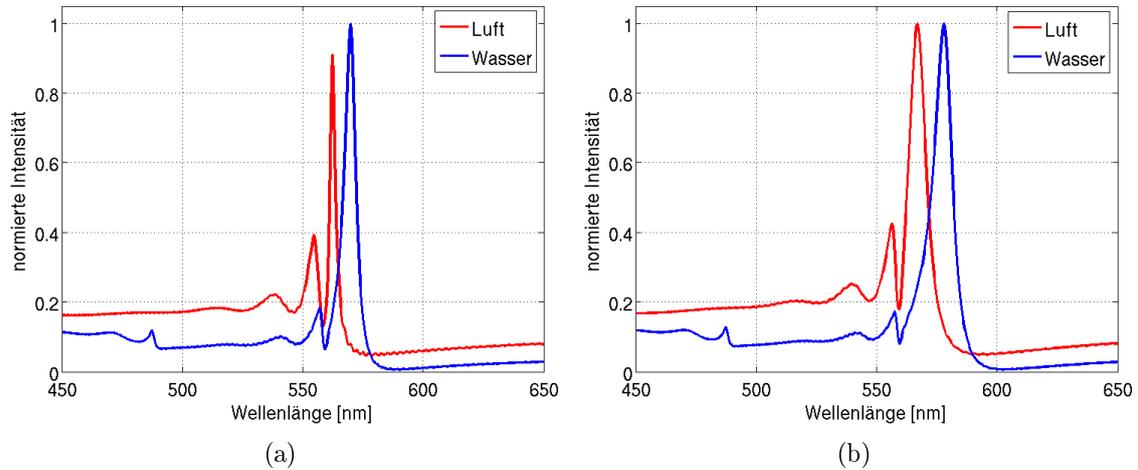


Abbildung 4.10: Abhängigkeit des Resonanzverhaltens von der Schichtdicke: (a) Ist die Schichtdicke zu gering (hier 50 nm), ergibt sich eine Intensitätserhöhung bei einer Brechungsindexerhöhung. (b) Hat die Schicht eine bestimmte Dicke erreicht, ergibt sich keine Intensitätserhöhung (hier 60 nm).

Kristalls (siehe Abbildung 4.10 (a)). Ab einer Schichtdicke von 60 nm ist dies nicht mehr der Fall (siehe Abbildung 4.10 (b)), da der effektive Brechungsindex hoch genug ist, um eine Ausbildung der Mode zu erlauben.

Ein ähnliches Resonanzverhalten ist bei einem zu geringen Brechungsindex des Hochindexmaterials zu beobachten. Die Simulationsergebnisse hierzu sind in Abbildung 4.11 gezeigt. Für einen Brechungsindex von $n = 1,8$ ergibt sich eine Intensitätserhöhung bei Erhöhung des Brechungsindexes auf der Oberfläche des photonischen Kristalls. Dies ist bei $n = 2$ nicht mehr der Fall, da auch in diesem Fall der effektive Brechungsindex hoch genug ist, um eine Ausbildung der Mode zu erlauben. Durch den höheren Brechungsindex verschiebt sich die Mode auch wie erwartet hin zu höheren Wellenlängen.

Ist die Hochindexschicht dick genug und der Brechungsindex hoch genug ($n \gtrsim 2$), so ergibt sich bei Verschiebung keine Intensitätsänderung. Wird nun im Brechungsindex ein Absorptionskoeffizient ungleich Null betrachtet, so ergibt sich eine Intensitätsabnahme bei einer Resonanzverschiebung durch Erhöhung des effektiven Brechungsindexes. Abbildung 4.12 zeigt die entsprechenden Simulationen. Als Hochindexschicht wurde Siliziummonoxid (SiO) mit einer Schichtdicke von 80 nm angenommen. Abbildung 4.12 (a) zeigt den Brechungsindex n und (b) den Absorptionskoeffizienten k von SiO als Funktion der Wellenlänge. In (c) sind die Resonanzen für $n = 1$ und $n = 1,33$ gezeigt, was

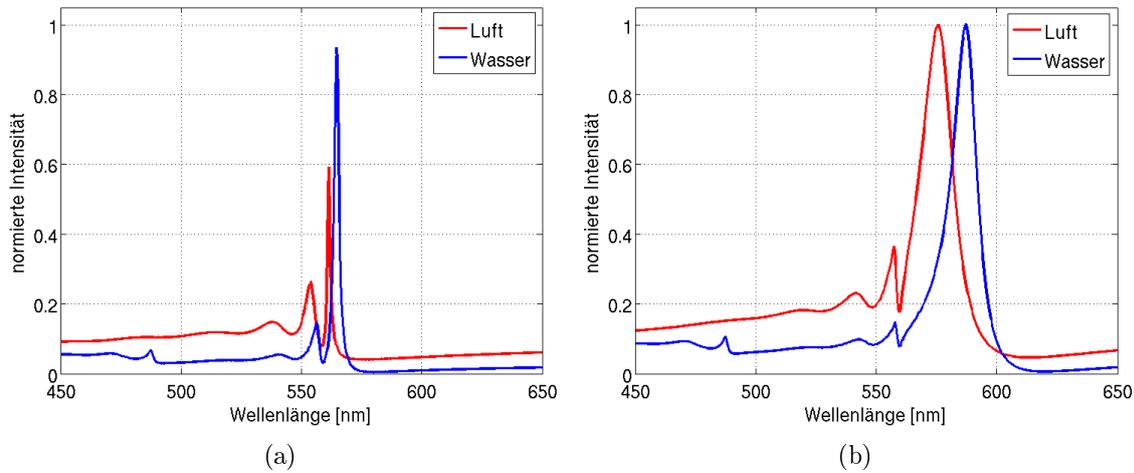


Abbildung 4.11: *Abhängigkeit des Resonanzverhaltens vom Brechungsindex des Hochindexmaterials: (a) Ist der Brechungsindex zu gering (hier: $n = 1,8$), ergibt sich eine Intensitätserhöhung bei einer Brechungsindexerhöhung. (b) Bei einem Brechungsindex von $n \gtrsim 2$, ergibt sich keine Intensitätserhöhung.*

Luft und Wasser simuliert. Hierbei wurde der Brechungsindex entsprechend den Daten aus Abbildung 4.12 (a) gewählt, der Absorptionskoeffizient wurde Null gesetzt. Abbildung 4.12 (d) zeigt die gleiche Simulation, wobei zusätzlich der Absorptionskoeffizient entsprechend den Daten aus Abbildung 4.12 (b) gewählt wurde. Die Intensitätsabnahme der Resonanz bei höherem Brechungsindex oberhalb des photonischen Kristalls ist deutlich zu erkennen. Folglich kann die Intensitätsabnahme durch Absorption erklärt werden. Auch die Resonanzposition und deren Verschiebung werden leicht beeinflusst.

In allen gezeigten Messungen und Simulationen ist ebenfalls eine Gütenverbesserung erkennbar. Die Resonanz wird bei Verschiebung schmaler, weist also eine höhere Güte auf. Zur Definition des Gütefaktors siehe Kapitel 2.1.2. Die Gütenverbesserung ist durch den niedrigeren Brechungsindexkontrast begründet [46].

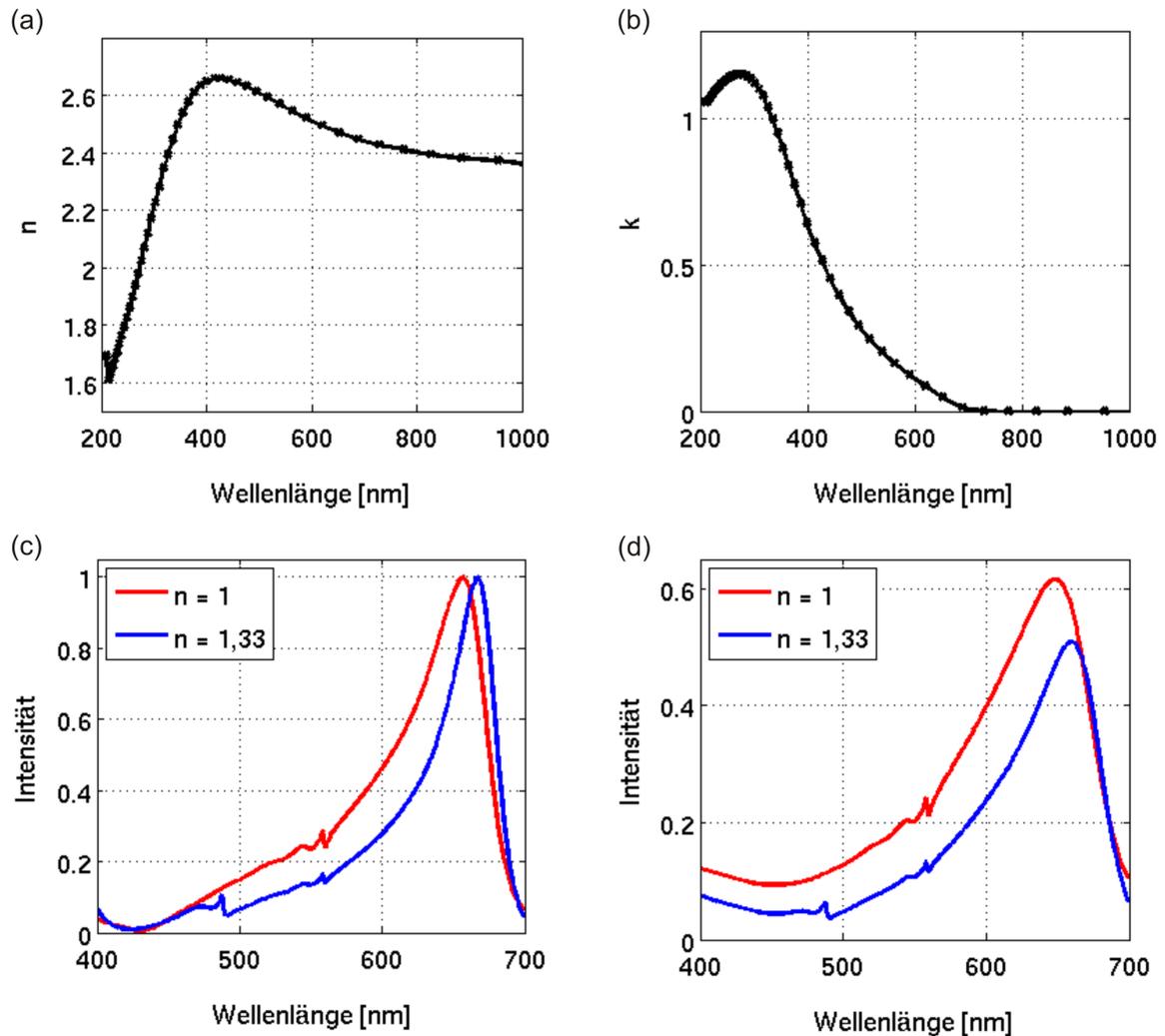
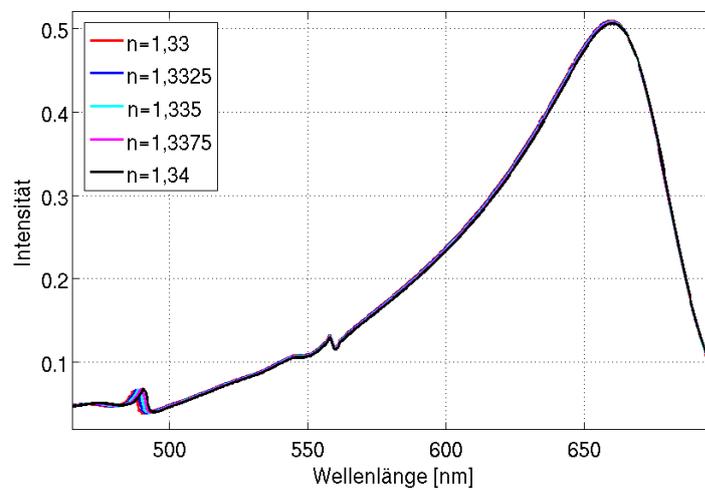


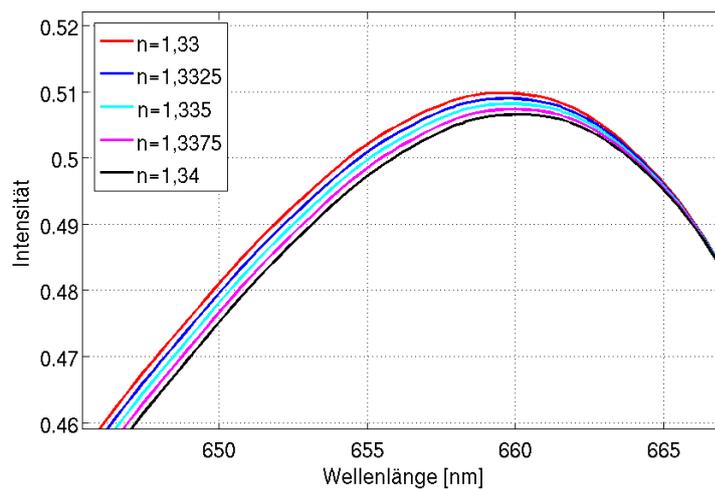
Abbildung 4.12: (a) Brechungsindex und (b) Absorptionskoeffizient von SiO_2 als Funktion der Wellenlänge (Quelle: www.refractiveindex.info). In (c) und (d) sind FDTD-Simulationen gezeigt, bei denen der Brechungsindex oberhalb des photonischen Kristalls von $n=1$ auf $n=1,33$ erhöht wurde: (c) Absorptionskoeffizient gleich Null, (d) Absorptionskoeffizient entsprechend den Daten aus (b). Es wurde erneut eine lineare Gitterstruktur mit einer Gitterperiodizität von 370 nm und einer Gittertiefe von 60 nm betrachtet.

4.3.3 Kleine Brechungsindexänderungen

Bei einer biologischen Anbindung wird sich der Brechungsindex lediglich in einem kleinen Bereich ändern. Deshalb wurden Simulationen zu kleinen Brechungsindexänderungen auf der Oberfläche des photonischen Kristalls durchgeführt. Da sich die Analyte in Wasser befinden, wurden Brechungsindizes zwischen $n = 1,33$ und $n = 1,34$ in Schritten von $\Delta n = 0,0025$ simuliert. Die Resonanzen sind in Abbildung 4.13 (a) gezeigt. Abbildung 4.13 (b) zeigt vergrößert den Bereich der Resonanzpeaks.



(a)



(b)

Abbildung 4.13: (a) Resonanzverschiebung bei kleinen Brechungsindexänderungen. (b) Vergrößerte Darstellung des Bereichs der Resonanzpeaks.

Simuliert wurde eine SiO-Schichtdicke von 80 nm mit Absorption (analog zu Abbildung 4.12 (d)). Deutlich erkennbar ist eine Resonanzverschiebung verbunden mit einer Intensitätsabnahme und einer Gütenverbesserung. Zur Verdeutlichung dieser Ergebnisse, ist in Abbildung 4.14 die integrierte Intensität als Funktion des Brechungsindex dargestellt. Die Güte der Resonanz als Funktion des Brechungsindex ist in Abbildung 4.15 gezeigt. Die integrierte Intensität nimmt mit steigendem Brechungsindex auf der Oberfläche des photonischen Kristalls linear ab. Die Güte steigt bei größer werdendem Brechungsindex linear an.

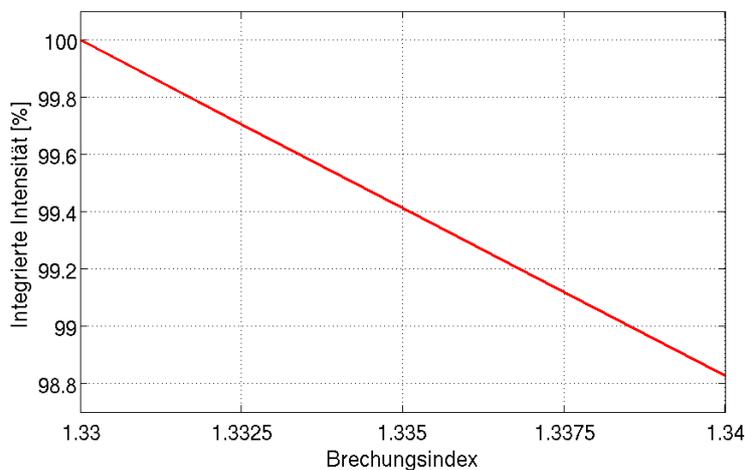


Abbildung 4.14: Lineare Intensitätsverringerng bei kleinen Brechungsindexänderungen.

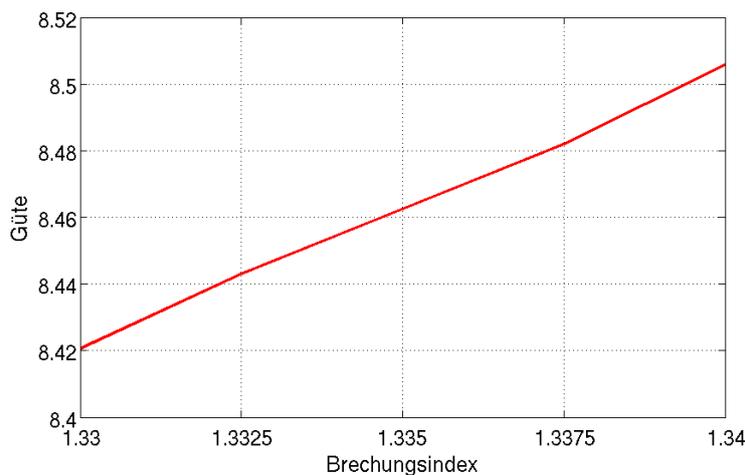


Abbildung 4.15: Lineare Gütenverbesserung bei kleinen Brechungsindexänderungen.

4.4 Systemcharakterisierung

Zur Analyse des Systemverhaltens wurden Brechungsindexmessungen durchgeführt. Die Änderung des Brechungsindex simuliert eine biologische Anbindung und kann reproduzierbar wiederholt werden. Somit ist diese einfache Methode gut zur Systemcharakterisierung geeignet. Zuerst werden die Ergebnisse zur Systemcharakterisierung in einem transversalen Aufbau vorgestellt, in dem OLED und OPD einander gegenüber platziert wurden. Anschließend werden die Charakterisierungsergebnisse des lateralen Aufbaus diskutiert.

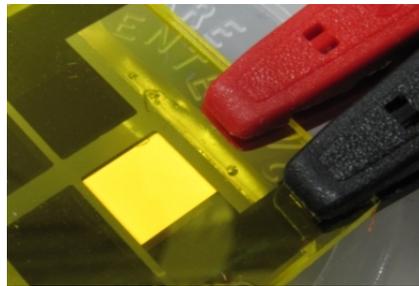


Abbildung 4.16: Leuchtfläche (5 mm x 5 mm) einer hergestellten OLED.

4.4.1 Transversaler Aufbau

Für den transversalen Aufbau wurden OLEDs und OPDs auf einzelnen Substraten hergestellt. Die Herstellungsschritte entsprechen den jeweiligen Schritten des in Kapitel 3.2 vorgestellten Herstellungsprozesses. Die Leuchtfläche einer hergestellten OLED ist in Abbildung 4.16 gezeigt. Im transversalen Aufbau ist eine Transmissionsmessung möglich.

4.4.1.1 Refraktometrische Messungen

Für refraktometrische Messungen wurde ein Aufbau wie in Abbildung 4.17 verwendet. Die gekreuzten Polarisationsfilter (graue Polarisationsfilterfolie von Edmund Optics GmbH) vor und hinter dem photonischen Kristall filtern das Anregungslicht der OLED heraus, so dass am OPD nur die Intensitätsänderung der Resonanz gemessen wird. Der Bandpass (FGB37S von Thorlabs Inc.) wird verwendet, da die gekreuzten Polarisationsfilterfolien Licht nur bis zu einer Wellenlänge von $\lambda \approx 680$ nm herausfiltern. Das OLED

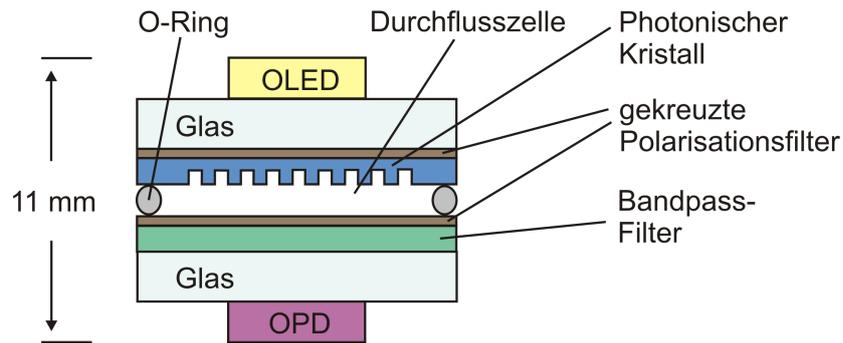


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung des Messaufbaus bei transversaler Brechungsindexmessung.

Spektrum weist hier allerdings noch eine hohe Intensität auf (siehe Abbildung 4.1).

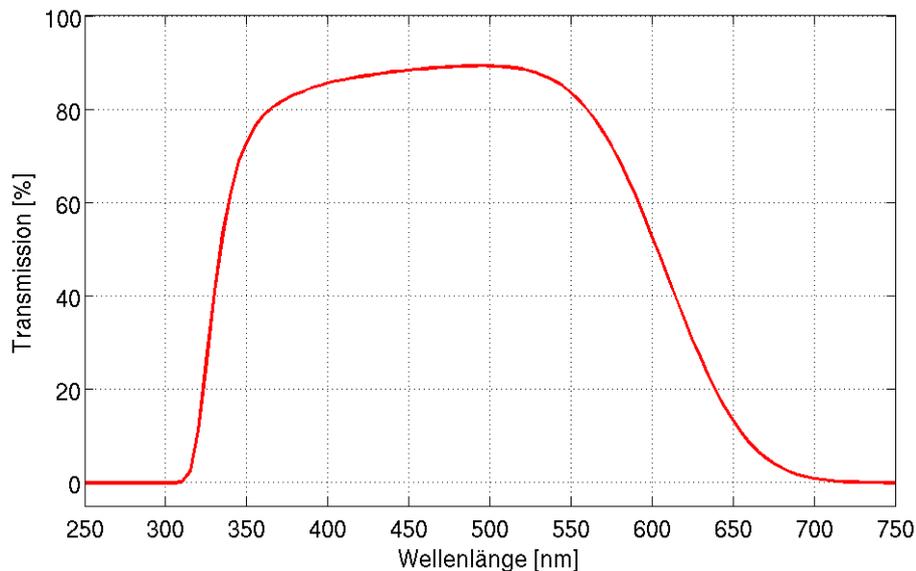


Abbildung 4.18: Transmissionsspektrum des Bandpasses (Quelle: www.thorlabs.com). Der Bandpass unterdrückt Licht ab einer Wellenlänge von 700 nm vollständig und besitzt im Bereich von 600 bis 650 nm eine abfallende Flanke.

Das Transmissionsspektrum des Bandpasses ist in Abbildung 4.18 gezeigt. Das Spektrum weist, wie auch die OLED- und OPD-Spektren, im Bereich von 600 bis 650 nm eine abfallende Flanke auf. Dies führt dazu, dass die Intensitätsverringering der Resonanz bei Verschiebung verstärkt wird.

Der gesamte Aufbau bestehend aus OLED-Substrat, Polarisationsfiltern, photonischem Kristall, O-Ring, Bandpass und OPD-Substrat wird so eingespannt, dass das Innere des O-Rings als dichte Durchflusszelle dient. Zwei Flügelkanülen stellen den Ein-

und Ausgang der Zelle dar. Damit kann die Flüssigkeit in der Zelle leicht durch Injektion mit einer Spritze getauscht werden. Der O-Ring hat einen Innendurchmesser von 18 mm bei einer Stärke von 2 mm. Somit ergibt sich das Volumen in der Durchflusszelle zu 0,4 ml. Die Dicke des gesamten Aufbaus beträgt 11 mm. Zwischen den Grenzflächen wurde Norland Index Matching Liquid eingebracht, um Streuung an den Grenzflächen zu vermeiden. Es hat einen Brechungsindex von $n = 1,52$ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 589 \text{ nm}$ [152]. Ein Foto des Messaufbaus ist in Abbildung 4.19 gezeigt. OLED und OPD wurden von außen mit Kontaktstiften kontaktiert. Zur Charakterisierung wurden erneut zwei SMUs benutzt. Mit einer SMU wurde der OLED-Strom konstant bei 2 mA gehalten. Mit der zweiten SMU wurde die Spannung am OPD bei 0 V gehalten und der Strom gemessen. Zur Messung befand sich der Messaufbau in einer abgedunkelten Umgebung, um eine Beeinflussung durch Hintergrundlicht zu vermeiden.

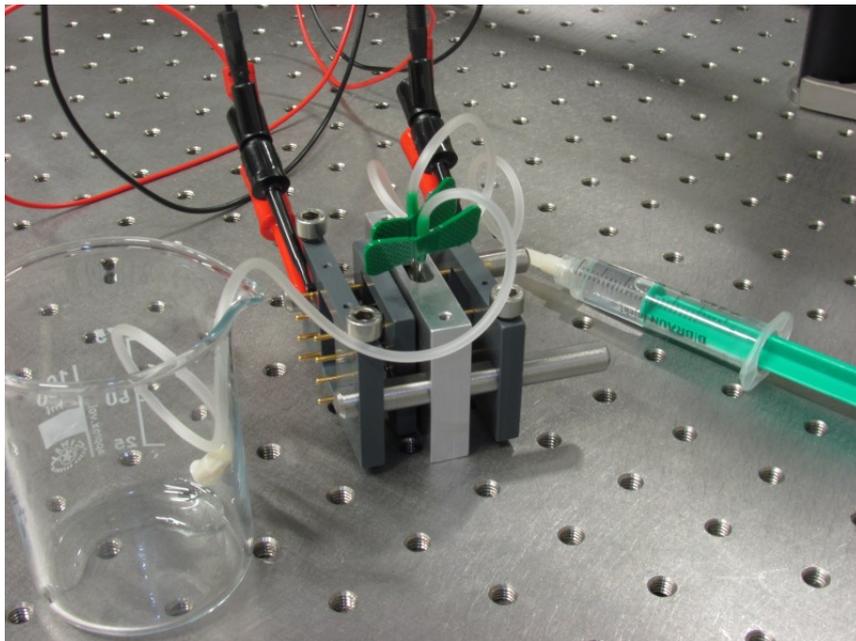


Abbildung 4.19: Messaufbau bei transversaler Brechungsindexmessung. Die Flügelkanülen dienen als Ein- und Ausgang der Durchflusszelle. OLED und OPD werden von außen mit Kontaktstiften kontaktiert.

Wird der Brechungsindex in der Durchflusszelle erhöht, so verringert sich die Intensität der Resonanz. Dies ist am OPD durch einen Anstieg des OPD-Stroms messbar. Zur Verdeutlichung ist das Strom-Spannungsverhalten des OPDs abhängig von der Intensität schematisch in Abbildung 4.20 dargestellt.

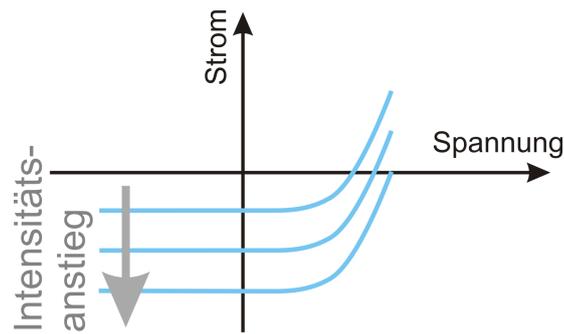


Abbildung 4.20: Schematische Darstellung des Strom-Spannungsverhaltens des OPDs abhängig von der einfallenden Lichtintensität.

Abbildung 4.21 zeigt eine Messung, bei der der Brechungsindex durch Luft und Wasser in der Durchflusszelle variiert wurde. Dargestellt ist der OPD-Strom über der Zeit. Deutlich zu erkennen ist die Intensitätszunahme, sobald Wasser in die Zelle injiziert wird. Durch den höheren Brechungsindex von Wasser sollte eine Intensitätsverringering am OPD messbar sein. Dies ist hier nicht der Fall.

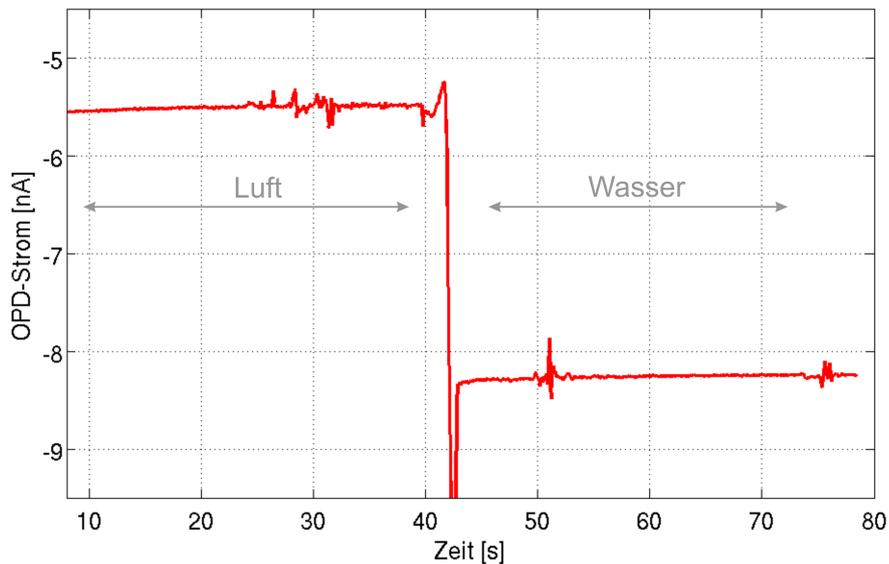


Abbildung 4.21: Messergebnis bei transversaler Brechungsindexmessung: Statt einer erwarteten Intensitätsverringering wurde eine Intensitätserhöhung bei höherem Brechungsindex des Analyten gemessen. Dies wird zurückgeführt auf den großen Winkelbereich, der vom OPD detektiert wird.

Durch die Abstrahlcharakteristik der OLED kann sich das von ihr emittierte Licht im Stapelaufbau in einem großen Winkelbereich ausbreiten. Dadurch werden Moden auf

einer großen Fläche und aus vielen Anregungswinkeln im photonischen Kristall angeregt. Durch den höheren Brechungsindex von Wasser ergibt sich durch das Snellius'sche Brechungsgesetz ein größerer Winkelbereich, in dem Licht aus der Struktur auskoppelt.

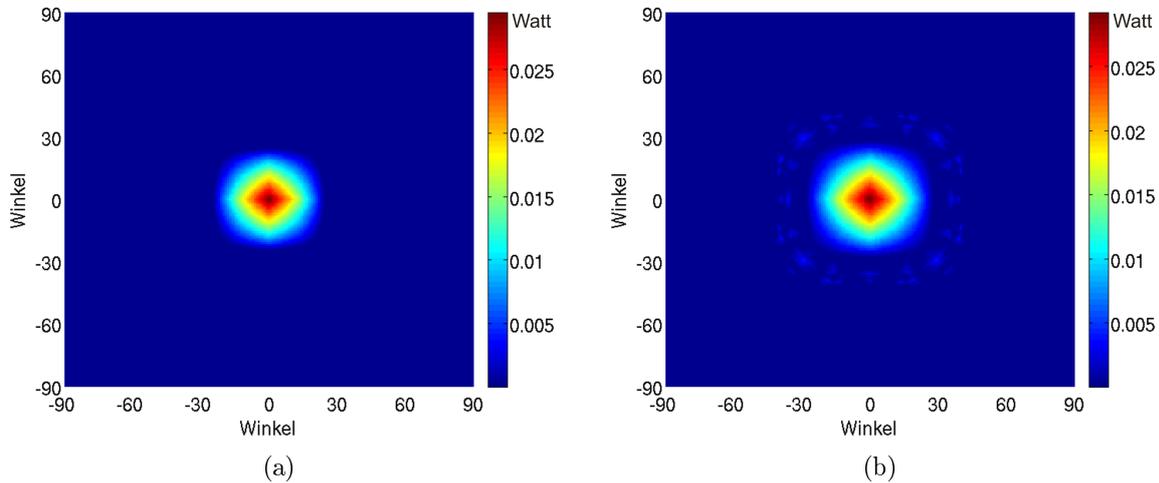


Abbildung 4.22: In x - und y -Richtung winkelaufgelöste Analyse der Intensität am OPD, für den Fall, dass sich (a) Luft und (b) Wasser in der Durchflusszelle befindet. Der Winkelbereich vergrößert sich für Wasser, wodurch eine erhöhte Intensität gemessen wird.

Da auch der OPD durch seine Charakteristik Licht aus einem großen Winkelbereich detektieren kann, ergibt sich durch den höheren Brechungsindex eine höhere Intensität. Zum besseren Verständnis wurde der Messaufbau aus Abbildung 4.17 in ZEMAX simuliert und die am OPD gemessenen Intensitäten winkelaufgelöst analysiert. ZEMAX ist eine kommerziell erhältliche Software [153], mit der die Ausbreitung von Lichtstrahlen in dreidimensionalen Strukturen simuliert werden kann. Für die Simulation wurde nichtsequenzielles Raytracing verwendet, d.h. den Lichtstrahlen wird keine feste Sequenz von Grenzflächen vorgegeben. Der Lichtweg durch den Schichtaufbau wird selbst gesucht. Es wurden 100 Millionen Lichtstrahlen und eine Lambert'sche Lichtquelle mit einer Leistung von 0.1 W simuliert. ZEMAX erlaubt lediglich eine Simulation der Ausbreitung von Lichtstrahlen, keine Simulation von geführten oder quasi-geführten Moden. Dies ist in den dargestellten Ergebnissen zu beachten.

In Abbildung 4.22 sind die Intensitäten am OPD dargestellt über den Winkelbereich von jeweils -90 bis +90 Grad in x - und y -Richtung. Abbildung 4.22 (a) zeigt die Winkelverteilung am OPD, für den Fall dass sich Luft in der Durchflusszelle befindet, (b) für

Wasser. Für Wasser ergibt sich durch den größeren Winkelbereich eine Intensitätserhöhung von 32 %. Diese Intensitätserhöhung wirkt entgegengesetzt zu der Intensitätsabnahme bedingt durch die Resonanzverschiebung bei höherem Brechungsindex. Folglich ist es sinnvoll, in der Transmissionsmessung eine Intensitätserhöhung zu vermeiden, um die Intensitätsabnahme durch die Resonanzverschiebung zu verstärken.

Um eine Brechungsindexmessung in Transmission zu realisieren, werden im Folgenden Optimierungsansätze vorgestellt, bei denen winkelselektiv detektiert wird. Durch einen festen zu detektierenden Winkelbereich sollte sich eine messbare Intensitätsverringern bei Brechungsindexerhöhung ergeben.

4.4.1.2 Optimierungsansätze

Es wurden drei verschiedene Ansätze zur Optimierung untersucht, mit denen eine transversale Brechungsindexmessung ermöglicht werden kann.

Optimierungsansatz 1: Linse vor dem OPD

Um einen geringeren Winkelbereich am OPD zu detektieren, kann eine Linse vor dem OPD eingebracht werden. Diese Möglichkeit wurde sowohl durch ZEMAX-Simulationen, als auch experimentell untersucht. Es wurde eine bikonvexe Linse mit einem Durchmesser von 25,4 mm und einer Brennweite von ebenfalls 25,4 mm simuliert und auch im experimentellen Aufbau verwendet.

Die ZEMAX-Simulationen ergeben einen gleichbleibenden Winkelbereich bei einer Erhöhung des Brechungsindexes in der Durchflusszelle von Luft auf Wasser. Gleichzeitig sinkt die Intensität um 5 % ab. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 4.23 dargestellt.

Durch die Brennweite der Linse ergibt sich ein Abstand zwischen dem Stapelaufbau und dem OPD von etwas weniger als 50 mm. Das Messergebnis, das mit diesem Aufbau erreicht wurde, ist in Abbildung 4.24 gezeigt. Zu erkennen ist deutlich, dass durch Einbringen der Linse vor dem OPD eine Intensitätsverringern gemessen werden kann. Allerdings ist durch den Abstand eine geringerer OPD-Strom detektierbar, wodurch das Signal deutlich stärker rauschbehaftet ist.

Dieser Aufbau ist jedoch wenig kompakt und daher für Lab-on-a-Chip-Systeme nicht geeignet.

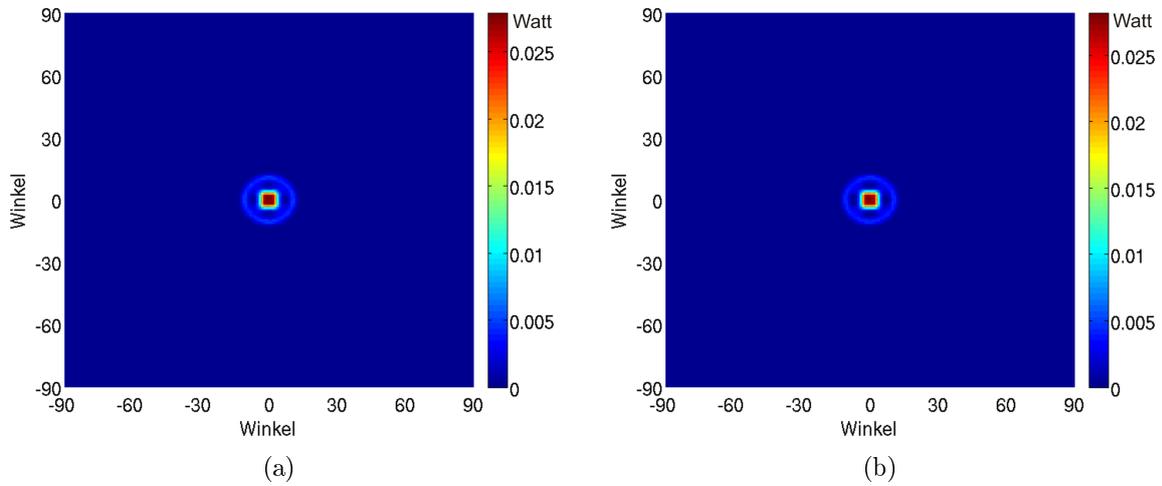


Abbildung 4.23: In x - und y -Richtung winkelaufgelöste Analyse der Intensität am OPD, für den Fall, dass sich (a) Luft und (b) Wasser in der Durchflusszelle befindet und eine bikonvexe Linse vor dem OPD eingesetzt wurde. Es wird eine geringere Intensität für Wasser detektiert.

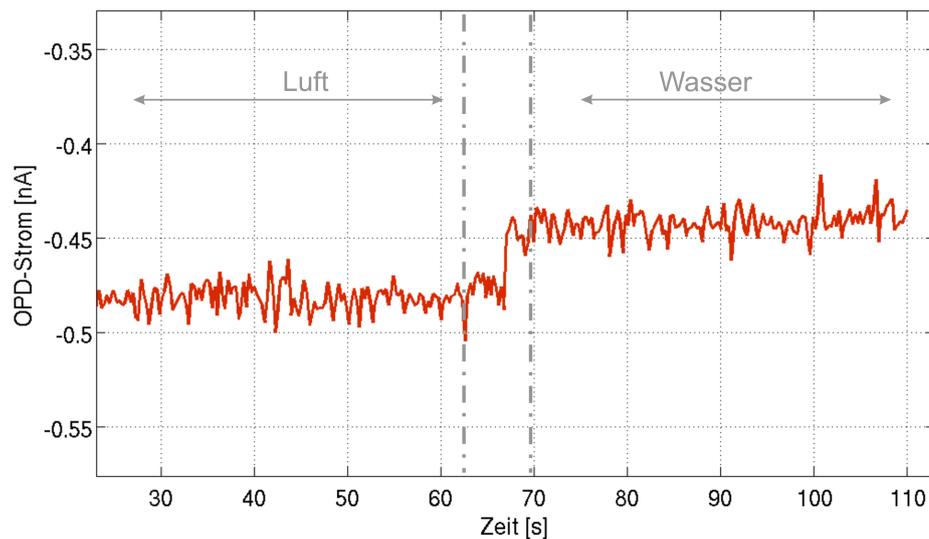


Abbildung 4.24: Messergebnis einer transversalen Brechindexmessung mit einer Linse vor dem OPD.

Optimierungsansatz 2: Abstand vor dem OPD

Die Vergrößerung des Abstandes zwischen dem Stapelaufbau und dem OPD sorgt ebenfalls dafür, dass am OPD gerichteter Strahlen ankommen. Zur genaueren Quantifizierung wurden hierfür ZEMAX-Simulationen für einen Abstand von 8 mm durchgeführt. Die am OPD detektierbaren Intensitäten sind in Abbildung 4.25 für Luft und Wasser dargestellt. Es ergibt sich eine um 7% erhöhte Intensität bei Wasser.

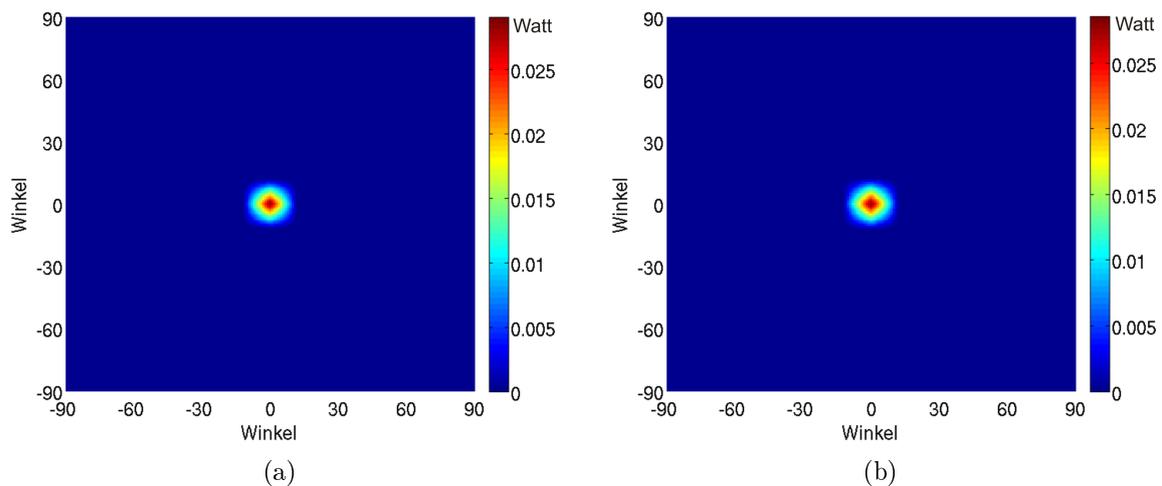


Abbildung 4.25: In x - und y -Richtung winkelaufgelöste Analyse der Intensität am OPD, für den Fall, dass sich (a) Luft und (b) Wasser in der Durchflusszelle befindet und mit ein Abstand von 8 mm vor dem OPD.

Der Messaufbau, mit dem dies experimentell untersucht wurde, ist schematisch in Abbildung 4.26 dargestellt.

Die Messergebnisse sind in Abbildung 4.27 gezeigt. Es wurden erneut Untersuchungen mit Luft und Wasser gemacht. Ohne Abstand vor dem OPD ergibt sich die bereits gezeigte Intensitätserhöhung. Bei einem Abstand von 3 mm ergibt sich jedoch bereits eine Intensitätsverringering, die mit steigendem Abstand weiter zunimmt. Trotz der leichten Intensitätserhöhung, die in der Simulation gezeigt wurde, ergibt sich durch eine Brechungsindexerhöhung auf der Oberfläche des photonischen Kristalls experimentell eine Intensitätsverringering. Diese ist auf den kleineren Winkelbereich zurückzuführen, der am OPD detektiert wird.

Zu sehen ist weiterhin, dass der gemessene OPD-Strom mit steigendem Abstand abnimmt. Durch den größeren Abstand ist die Lichtintensität am OPD geringer. Mit einem Abstand von 8 mm ist jedoch trotz des insgesamt geringen OPD-Stroms eine klare

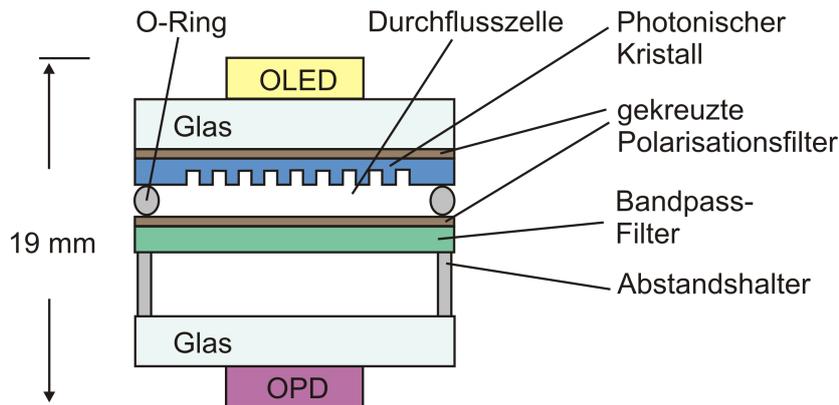


Abbildung 4.26: Schematische Darstellung des Messaufbaus bei transversaler Brechungsindexmessung mit einem Abstandshalter vor dem OPD. Bei einem Abstand von 8 mm ergibt sich eine gesamte Dicke des Aufbaus von 19 mm.

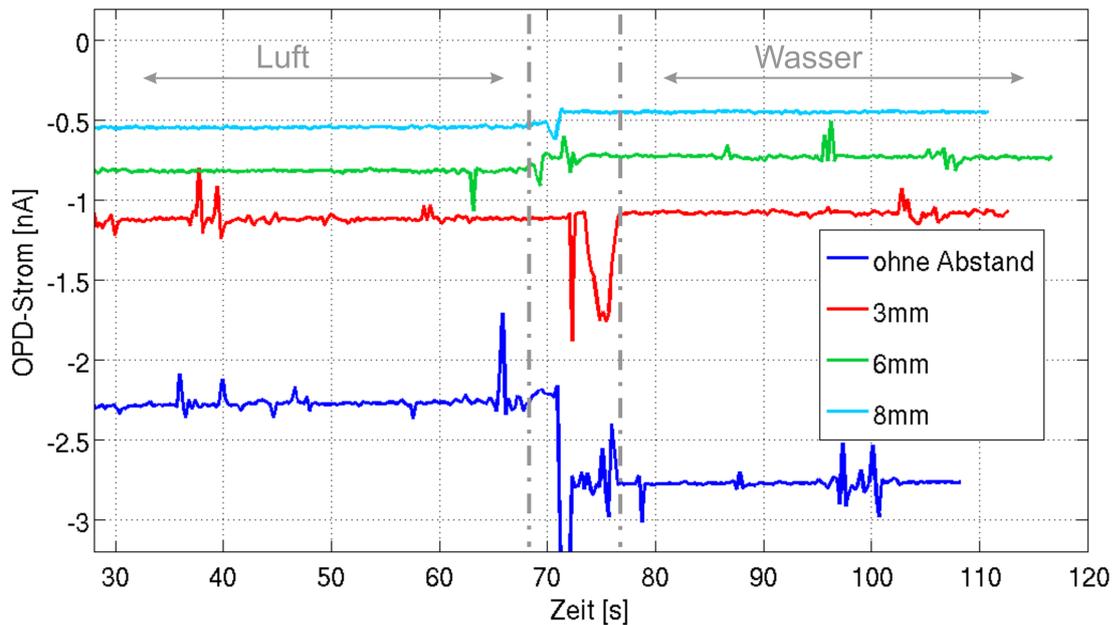


Abbildung 4.27: Messergebnis bei Variation der Abstände vor dem OPD.

Intensitätsverringerung von 0,55 nA auf 0,45 nA bei der Brechungsindexerhöhung um $\Delta n = 0,33$ detektierbar. Dies entspricht einer Intensitätsabnahme von 18 %.

Optimierungsansatz 3: Mikrolinsenarray

Als dritter Lösungsansatz wurde ein Mikrolinsenarray untersucht. Das Mikrolinsenarray besteht aus plan-konvexen Linsen mit Durchmessern im Mikrometer-Bereich auf einem Glassubstrat. Es bietet die Möglichkeit, das OLED-Licht zu parallelisieren, so dass nur gerichtetes Licht auf den photonischen Kristall trifft. Hierbei ist zu beachten, dass lediglich divergente Lichtstrahlen, die ihren Ursprung mittig unter der Linse haben, parallelisiert werden. Ein Lichtstrahl mit einem Ursprung am Rand der Linse wird hingegen nicht parallelisiert. Dieser Sachverhalt ist schematisch in Abbildung 4.28 dargestellt.

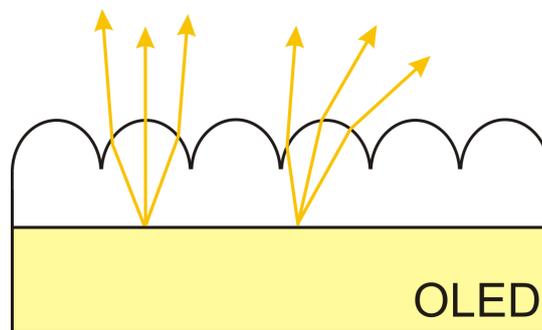


Abbildung 4.28: Ausbreitung der OLED-Emission mit einem Mikrolinsenarray (nach [154]).

Um mit einem Mikrolinsenarray die Emission der OLED gerichtet auf den photonischen Kristall zu lenken, können demnach nur Lichtstrahlen beachtet werden, die ihren Ursprung mittig unter der entsprechenden Mikrolinse haben. Um dies zu realisieren, können entweder kleinere OLED-Pixel hergestellt, oder eine entsprechende Blende zwischen der hier hergestellten OLED und dem Mikrolinsenarray eingebracht werden. Dieser Optimierungsansatz wurde mit Hilfe von ZEMAX-Simulationen untersucht. Hierbei wurde ein Linsenarray simuliert, das aus 18×18 Linsen besteht, die jeweils eine Größe von $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ besitzen. Um nur Strahlen mittig unter den jeweiligen Linsen zu betrachten, wurde ein Array aus Blenden simuliert, welches das Mikrolinsenarray so abdeckt, dass nur die mittlere Fläche von $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ unter der Linse frei bleibt. Die Simulationsergebnisse mit einem Mikrolinsenarray direkt hinter der OLED sind in Abbildung 4.29 für den Fall gezeigt, dass sich Luft in der Durchflusszelle befindet. In Abbildung 4.29 (a) ist das Simulationsergebnis dargestellt, bei dem sich ein Mikrolinsenarray ohne Blende hinter der OLED befindet. Der Winkelbereich wird nicht eingeschränkt.

Wird zusätzlich wie beschrieben eine Blende eingefügt, so wird der Winkelbereich deutlich verringert (siehe Abbildung 4.29 (b)). Hier ergaben die Simulationen, dass sich durch Einbringen einer solchen Blende die Lichtintensität um etwa 99 % verringert. Aufgrund dieser Tatsache wurde dieser Ansatz nicht experimentell untersucht.

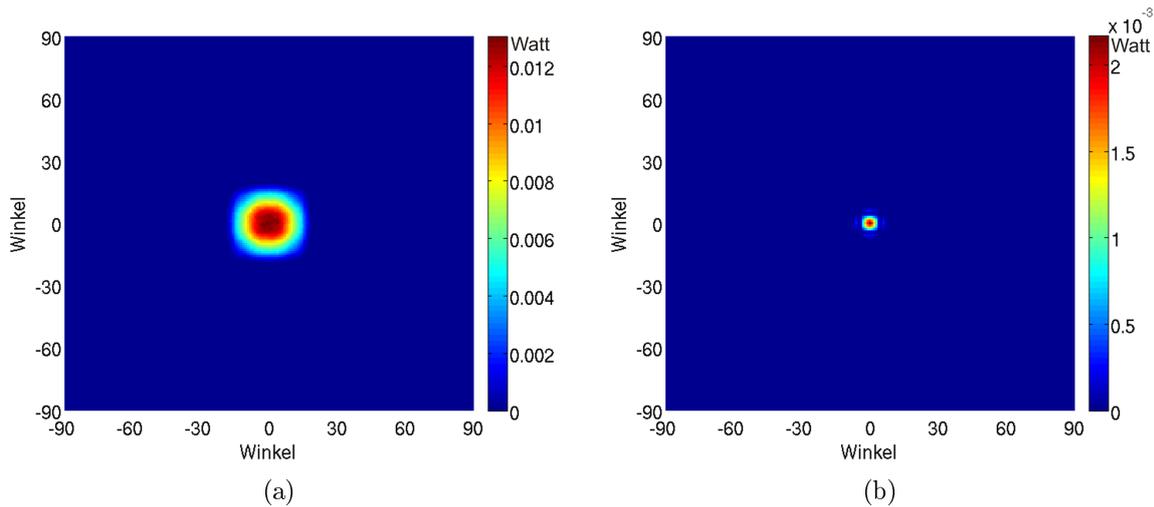


Abbildung 4.29: In x - und y -Richtung winkelaufgelöste Analyse der Intensität am OPD. (a) Mikrolinsenarray, ohne Blende und (b) mit Mikrolinsenarray und Blende hinter der OLED. In beiden Fällen befindet sich Luft in der Durchflusszelle.

4.4.1.3 Bestimmung der Detektionsgrenze

Durch alle in Kapitel 4.4.1.2 vorgestellten Optimierungsansätze verliert das System an Kompaktheit. Der kompakteste Ansatz bleibt der zweite vorgestellte Ansatz, einen Abstandshalter vor dem OPD einzufügen. Mit einem Abstand von 8 mm vor dem OPD wurden daher im Folgenden Messungen durchgeführt, bei denen der Brechungsindex in kleineren Schritten variiert wurde, um die Detektionsgrenze des Systems zu bestimmen. Die Detektionsgrenze wurde bereits in Kapitel 3.5 definiert.

Zur experimentellen Bestimmung der Detektionsgrenze wurde die Änderung des OPD-Stroms bei einer Brechungsindexänderung von Wasser und einem Gemisch aus Wasser und Glycerin untersucht, wobei Glycerin einen Brechungsindex von $n = 1,47$ besitzt. Das Ergebnis in Abbildung 4.30 zeigt eine Messung mit einem Gemisch aus 30 % Wasser und 70 % Glycerin, so dass sich der Brechungsindex des Analyten zu $n = 1,43$ ergibt. Um die gesamte Flüssigkeit in der Durchflusszelle auszutauschen, wurde die Zelle mit

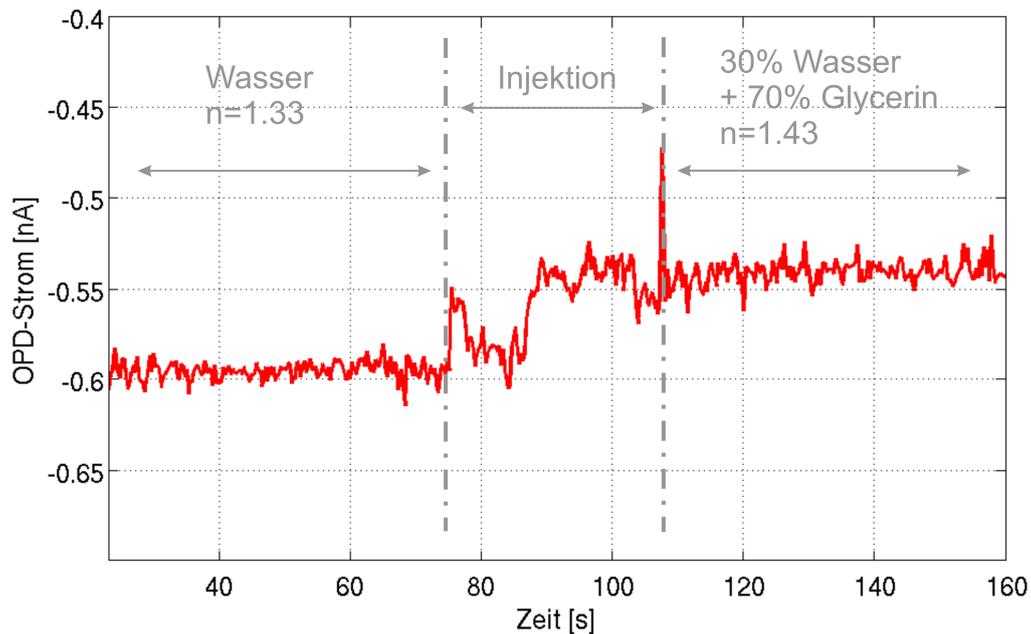


Abbildung 4.30: Messergebnis bei Brechungsindexänderung mit einem Abstand von 8mm vor dem OPD.

5 ml der neuen Lösung durchgespült.

Es ergibt sich unter den Annahmen aus Kapitel 3.5 eine Detektionsgrenze von $LOD = 1,86 \cdot 10^{-1}$ RIU. Es können damit Brechungsindexänderungen von 0,1866 RIU noch voneinander unterschieden werden.

Durch den notwendigen Abstandhalter entspricht dieser Aufbau nicht mehr den Anforderungen der höchst möglichen Kompaktheit eines Lab-on-a-Chip-Systems. Um das System weiter zu integrieren und in den Abmessungen zu verkleinern, wurde als neuer Ansatz der laterale Aufbau gewählt.

4.4.2 Lateraler Aufbau

Im lateralen Aufbau wurden das OLED-OPD-Substrat und der photonische Kristall verwendet (siehe Abbildung 4.31). Hier konnte auf den in Kapitel 3 beschriebenen optimierten Herstellungsprozess von OLED und OPD auf einer Substratseite zurückgegriffen werden. Dieser Aufbau beruht auf Reflexion. Das emittierte Licht der OLED trifft auf den photonischen Kristall, in dem Moden angeregt werden. Die daraus resultierenden

Resonanzen werden in dieser Anordnung in Reflexion beobachtet.

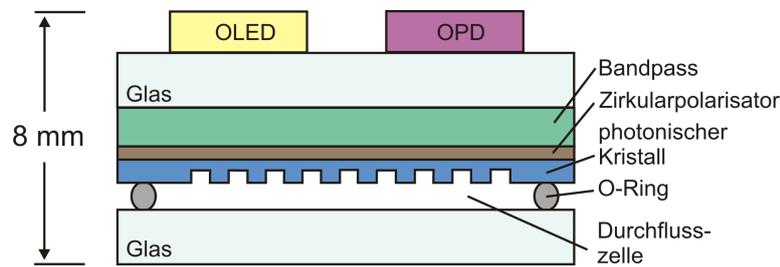


Abbildung 4.31: Schematische Darstellung des Messaufbaus bei lateraler Brechungsindexmessung.

Für diesen Aufbau wurde erneut der Bandpassfilter FGB37S von Thorlabs verwendet (siehe Abbildung 4.18). Um das Anregungslicht zu unterdrücken, wurde der Zirkularpolarisator CP42HE der Firma ITOS GmbH eingesetzt.

Zwischen dem OLED-OPD-Substrat, dem Bandpass, dem Polarisationsfilter und dem photonischen Kristall wurde jeweils Norland Index Matching Liquid eingebracht. Die Durchflusszelle wurde durch einen O-Ring realisiert, der durch ein Glassubstrat abgedeckt wurde. Der gesamte Aufbau ist 8 mm dick. Ein Foto des Messaufbaus ist in Abbildung 4.32 gezeigt.



Abbildung 4.32: Messaufbaus bei lateraler Brechungsindexmessung. OLED und OPD werden auf einer Seite mit Kontaktstiften kontaktiert.

Das Messergebnis einer lateralen Brechungsindexmessung ist in Abbildung 4.33 gezeigt. Es ist eine deutliche Änderung des OPD-Stroms bei einer Brechungsindexänderung erkennbar. Nach den Annahmen aus Kapitel 3.5 ergibt sich eine Detektionsgrenze

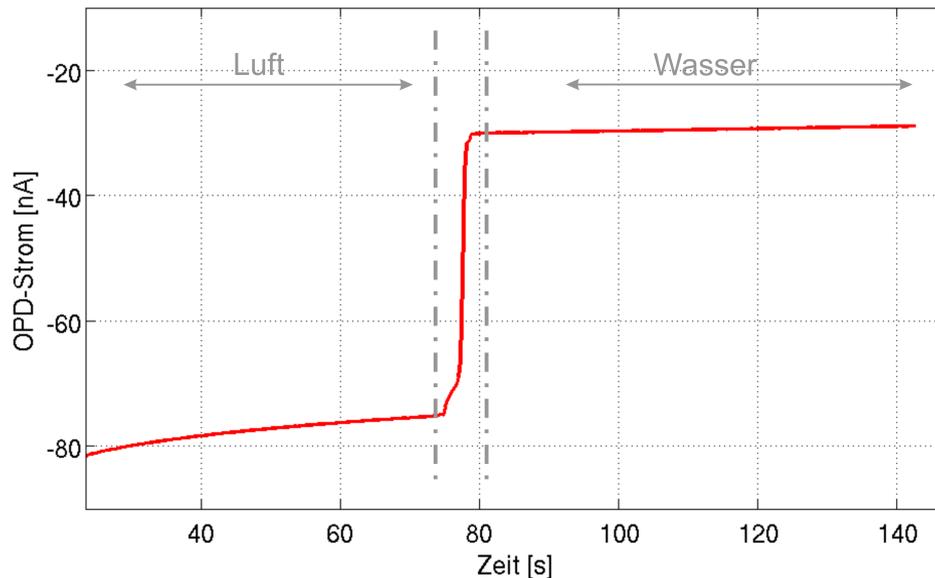


Abbildung 4.33: Messergebnis im lateralen Aufbau. Es wird eine Verringerung des OPD-Stroms bei einer Brechungsindexerhöhung detektiert.

von $\text{LOD} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ RIU}$. Dies entspricht einer Verbesserung der Detektionsgrenze um etwa den Faktor 7 im Vergleich zum transversalen Aufbau bei einem wesentlich integrierteren System.

Die refraktometrische Messung wurde auch spektral untersucht, um die Resonanzposition in Reflexion zu analysieren. Hierfür wurde der photonische Kristall mit der OLED angeregt und die Resonanzposition mit dem Spektrometer aufgezeichnet. Hierzu wurde ein Objektiv am Mikroskop ausgewählt, das eine numerische Apertur von $\text{NA} = 0,45$ bei einer 20-fachen Vergrößerung besitzt (CFI Plan Fluor von Nikon). Eine schematische Darstellung des Messaufbaus und das Messergebnis sind in Abbildung 4.34 gezeigt.

In Abbildung 4.34 (b) ist eine deutliche Gütenverbesserung sowie eine Intensitätsverringernung um 10 % bei der Brechungsindexerhöhung zu erkennen. In einer Reflexionsmessung wird die Struktur des photonischen Kristalls aus einem bestimmten Winkelbereich angeregt. Dadurch ergibt sich eine andere Resonanzposition als bei einer Transmissionsmessung (siehe Abbildung 4.7).

Die Empfindlichkeit der Resonanzverschiebung ergibt sich hierbei zu $13,33 \frac{\text{nm}}{\text{RIU}}$. Dieses Messergebnis zeigt, dass es sich bei einer lateralen Messung (siehe Abbildung 4.33)

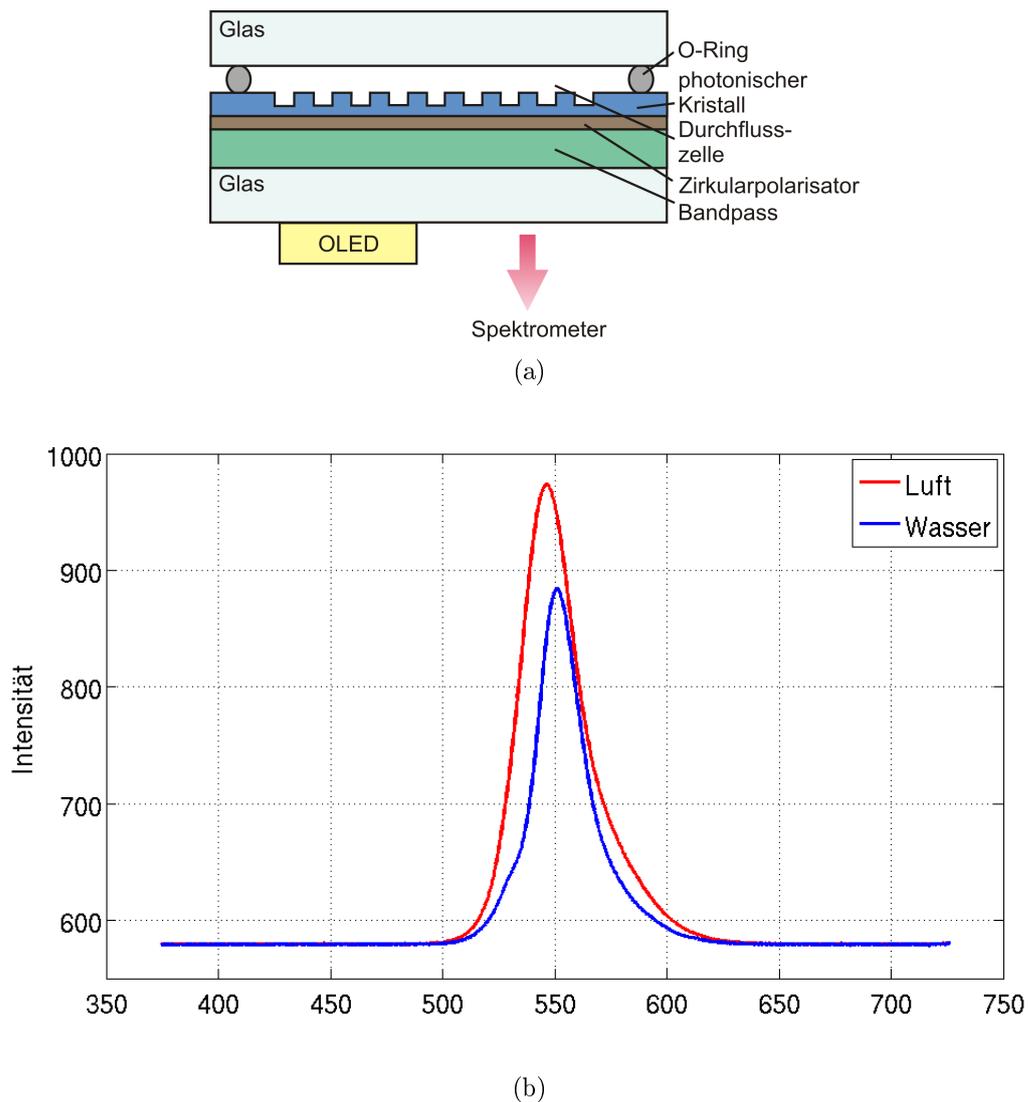


Abbildung 4.34: (a) Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Reflexionsmessung mit OLED als Anregungslichtquelle und Spektrometer zur Detektion (b) Resonanzpositionen bei Luft und Wasser in der Durchflusszelle.

tatsächlich um eine Änderung bedingt durch die Intensitätsverringering durch Resonanzverschiebung handelt.

4.5 Proteindetektion

Die im vorherigen Kapitel vorgestellten refraktometrischen Messungen simulieren eine biologische Anbindung. Eine Brechungsindexänderung durch verschiedene Analyte ist eine einfache Möglichkeit, die reproduzierbar durchführbar ist. Damit konnte die Funktionsfähigkeit des Systems verifiziert werden.

Als nächster Schritt hin zu einem Lab-on-a-Chip-System wurde eine biologische Anbindung an der Oberfläche des photonischen Kristalls untersucht. Als biologische Grundlage wurde das Biotin-Streptavidin-System verwendet. Das Protein Streptavidin bindet mit sehr starker Affinität an Biotin (= Vitamin H) [155], wobei jedes Streptavidin-Molekül vier Moleküle des Vitamins Biotin binden kann [156]. Die Bindung zwischen Streptavidin und Biotin ist eine der stärksten bekannten nichtkovalenten biologischen Bindungen. Biotin-Streptavidin-Bindungen werden in der Biologie benutzt, um die Funktionsweise eines Messsystems zu verifizieren, da es sich um ein etabliertes System handelt [157]. Unspezifische Bindungen finden sehr selten statt. Auch ist es möglich, verschiedene Moleküle mit Streptavidin zu markieren, so dass diese über eine Anbindung an Biotin immobilisiert, nachgewiesen und analysiert werden können.

4.5.1 Funktionalisierung

Um die Oberfläche der photonischen Kristalle zur Proteindetektion nutzbar zu machen, muss Biotin an die Oberfläche gebunden werden. Diese Vorbereitung der Proben wird Funktionalisierung genannt. Zu Beginn wurden die photonischen Kristalle jeweils 5 min in Ethanol und Methanol gereinigt. Anschließend werden Silanverbindungen, bestehend aus Silizium und Wasserstoff, an die Oberfläche der photonischen Kristalle angebunden. Silane dienen als Haftvermittler, um Biotin fest und stabil an die Oberfläche zu binden [158]. Zur Silanisierung wurden die Proben in einer Lösung aus 99 % trockenem Methanol (Wasseranteil < 0,002 %) und 1 % 3-Aminopropyltrimethoxysilane (APTES, von Sigma Aldrich) für 60 min inkubiert. Durch anschließendes Spülen mit Methanol werden nicht gebundene Silan-Moleküle von der Oberfläche entfernt. An diese Silane wird Sulfo-NHS-Biotin (Thermo Fisher Scientific) kovalent angebunden. Dieser Schritt wird als Biotinylierung bezeichnet. Das Biotin wurde tiefgefroren gelagert und nach dem Auftauen in Ethanol gelöst, so dass sich eine Konzentration von $c = 0,5 \text{ mMol/L}$ ergibt.

In dieser Lösung wurden die photonischen Kristalle für 4 h inkubiert und abschließend mit Ethanol gespült. Alle Funktionalisierungsschritte wurden bei Raumtemperatur in der Glovebox unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

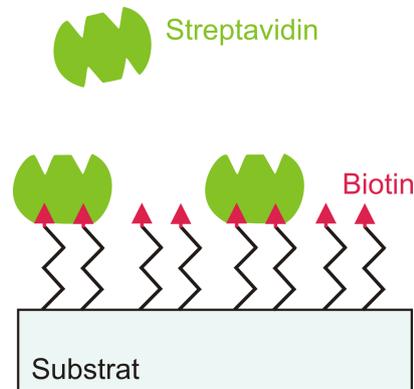


Abbildung 4.35: Schematische Darstellung der Streptavidin-Anbindung an eine biotinylierte Oberfläche.

Anschließend wurde die Anbindung von Streptavidin (Sigma Aldrich) an die biotinylierte Oberfläche untersucht, die in Abbildung 4.35 schematisch dargestellt ist. Hierfür wird das Streptavidin in Phosphatpuffer (engl. *phosphate buffered saline*, PBS) gelöst.

Durch die biologische Anbindung an der Oberfläche des photonischen Kristalls ändert sich der effektive Brechungsindex, was zu einer Verschiebung der Resonanz hin zu größeren Wellenlängen führt (siehe Kapitel 2.1). Allgemein wurde die Signalantwort am Detektor bereits in Kapitel 2.1.1 erläutert. In Abbildung 4.36 ist die zentrale Wellenlänge über der Zeit als Maß für die biologische Anbindung dargestellt.

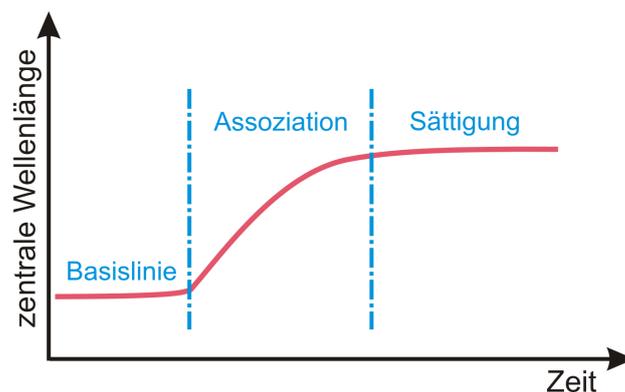


Abbildung 4.36: Erwartete Resonanzverschiebung bei Proteinanbindung (siehe Kapitel 2.1.1).

Befindet sich nur Puffer in der Durchflusszelle, so ergibt sich eine konstante Resonanz-

position, die den Ausgangspunkt der Verschiebung darstellt. Über der Zeit dargestellt, wird diese konstante Position als Basislinie bezeichnet. Wird nun das Protein in die Durchflusszelle gegeben, so bindet es über einen gewissen Zeitraum an das Biotin an. Dadurch verschiebt sich die Resonanz. Über der Zeit dargestellt wird dieser Bereich mit Assoziationsphase bezeichnet. Sind an alle Biotin-Moleküle Streptavidin angebunden oder keine freien Streptavidin-Moleküle mehr im Analyten enthalten, so verschiebt sich die Resonanz nicht weiter, sie nimmt wieder eine konstante Position ein. Dieses über der Zeit konstante Signal wird mit Sättigungsphase bezeichnet.

4.5.2 Nachweis der Proteinanbindung

Zur Verifizierung des Anbindungsprozesses wurde die Resonanzposition mit dem Spektrometer aufgezeichnet. Es wurden zunächst Transmissionsmessungen mit der Halogenlampe des Mikroskops durchgeführt, da diese im Vergleich zu Reflexionsmessungen leichter umgesetzt werden können. Durch den Messaufbau und die Nutzung der Halogenlampe des Mikroskops können diese Messungen reproduzierbar durchgeführt werden, weshalb sie sich zur Verifizierung des Anbindungsprozesses gut eignen.

Der Messaufbau bestehend aus photonischem Kristall, gekreuzten Polarisationsfiltern, Bandpass und O-Ring ist schematisch in Abbildung 4.37 (a) dargestellt. An allen Grenzflächen wurde Norland Index Matching Liquid eingebracht. Zur Detektion wurde ein Objektiv am Mikroskop ausgewählt, das eine 4-fache Vergrößerung bei einer numerischen Apertur von $NA = 0,13$ besitzt (CFI Plan Fluor von Nikon).

Um die Resonanzverschiebung bei Proteinanbindung zu detektieren, wurde eine Belichtungszeit von 15 s am Spektrometer eingestellt und alle 20 s ein Spektrum aufgenommen. Um die Resonanzposition exakt zu bestimmen und auch Verschiebungen von weniger als 1 nm sicher zu detektieren, wurde ein Gitter des Spektrometers ausgewählt, das $1800 \frac{\text{Linien}}{\text{mm}}$ besitzt. Hiermit wird eine Bandbreite von etwa 28 nm aufgenommen. An die gemessenen Spektren wurde ein Gauß-Fit angepasst. Ein aufgenommenes Spektrum sowie der angepasste Gauß-Fit sind exemplarisch in Abbildung 4.38 gezeigt. Die Maxima der Fits entsprechen der jeweiligen zentralen Wellenlänge, die in Abbildung 4.37 (b) über der Zeit dargestellt ist. Bei einer Anbindung von 250 nMol/L Streptavidin an die biotinylierte Oberfläche des photonischen Kristalls ergibt sich eine Verschiebung der zentralen Wellenlänge von 1,1 nm.

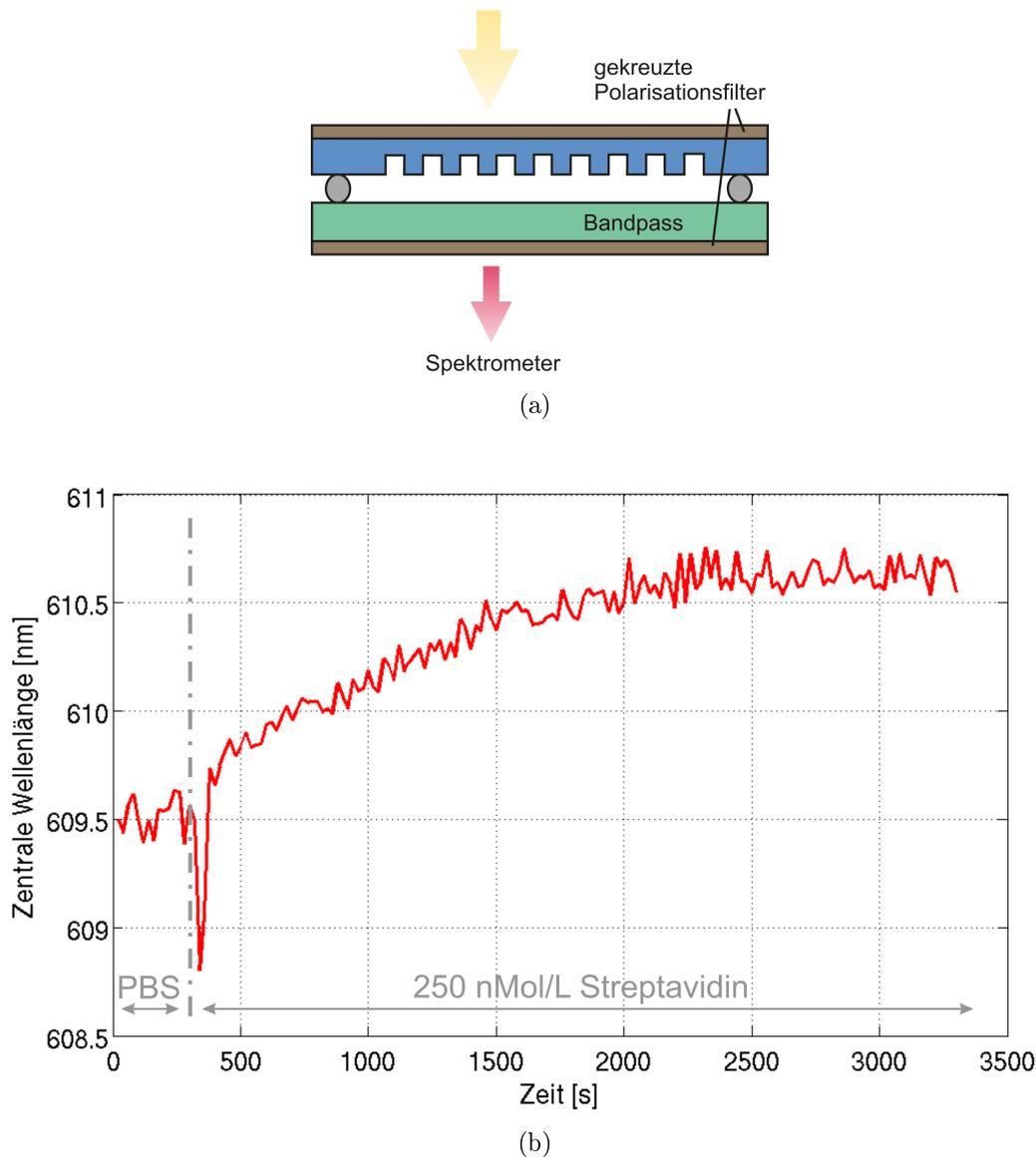


Abbildung 4.37: (a) Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Transmissionsmessung mit Halogenlampe als Anregungslichtquelle und Spektrometer zur Detektion (b) Gemessene Resonanzverschiebung bei Proteinanbindung.

Die langsam ablaufende Resonanzverschiebung dient als Beweis für die stattfindende biologische Anbindung, da eine Brechungsindexänderung instantan ablaufen würde und über der Zeit aufgetragen als Sprung der Resonanzwellenlänge zu erkennen wäre. Es ergibt sich eine Sättigungsphase ab etwa 2000s. Die stattfindende Anbindung von Streptavidin an der biotinylierten Oberfläche des photonischen Kristalls kann also durch spektrale Untersuchungen nachgewiesen werden.

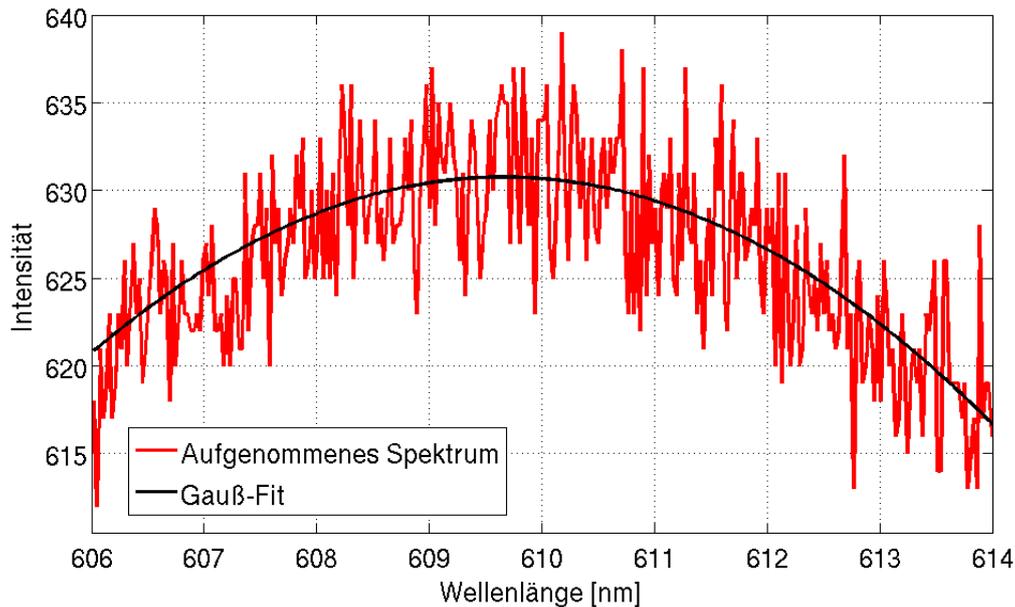
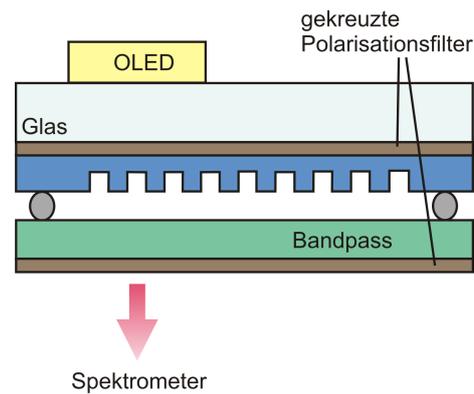
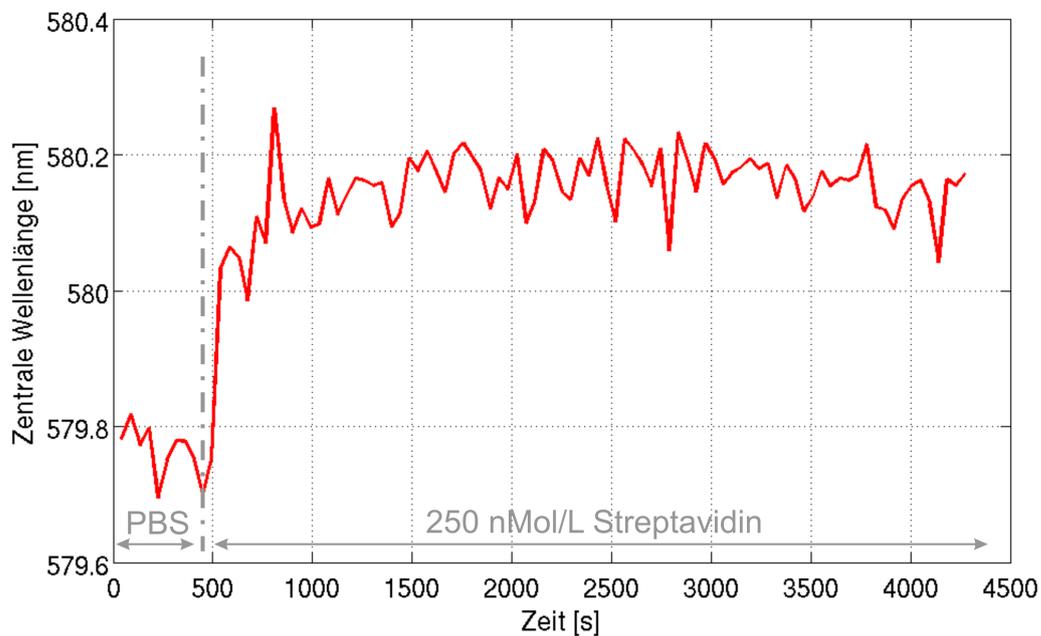


Abbildung 4.38: Exemplarischer Vergleich eines aufgenommenen Spektrums und des angepassten Gauß-Fits zum Messergebnis aus Abbildung 4.37 (b).

Als nächster Schritt kann nun der Anbindungsprozess untersucht werden, wenn eine OLED als Lichtquelle die Moden im photonischen Kristall im sonst gleichen Aufbau anregt (siehe Abbildung 4.39 (a)). Zur Detektion wurde erneut das Objektiv mit einer 4-fachen Vergrößerung und einer numerischen Apertur von $NA = 0,13$ am Spektrometer ausgewählt. Die OLED wurde mit einem konstanten Strom von 10 mA betrieben. Aufgrund der deutlich geringeren Lichtintensität der OLED wurde die Belichtungszeit des Spektrometers auf 40 s eingestellt und alle 45 s ein Spektrum aufgenommen. Auch bei Anregung mit einer OLED ist eine Resonanzverschiebung durch die Streptavidin-Anbindung in Abbildung 4.39 (b) erkennbar. Die Verschiebung der zentralen Wellenlänge bis zur Sättigung (bei etwa 2000 s) findet auch hier erst über einen gewissen Zeitraum statt, so dass auch hier von der Detektion des Proteins ausgegangen werden kann. Es ergibt sich eine Resonanzverschiebung von 0,4 nm bei Anbindung des Proteins an die funktionalisierte Oberfläche. Das Signal ist stärker rauschbehaftet, da hier aufgrund der vergleichsweise geringen Lichtintensität nur alle 45 s ein Spektrum aufgenommen wurde. Dies kann auch den unterschiedlich schnellen Verlauf der Resonanzverschiebung erklären, da die Gauß-Fits (siehe Abbildung 4.40) aufgrund des Rauschens mit einem höheren



(a)



(b)

Abbildung 4.39: (a) Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Transmissionsmessung mit OLED als Anregungslichtquelle und Spektrometer zur Detektion (b) Gemessene Resonanzverschiebung bei Proteinanbindung.

Fehler behaftet sind.

Bei den beiden unterschiedlichen Anregungslichtquellen ergibt sich auch eine unterschiedliche Resonanzposition als Basislinie. Dies ist durch die Anregung der OLED aus einem breiten Winkelbereich begründet. Bereits in Abbildung 4.9 konnte gezeigt werden, dass die Resonanzposition vom Winkelbereich des Anregungslichtes abhängig ist.

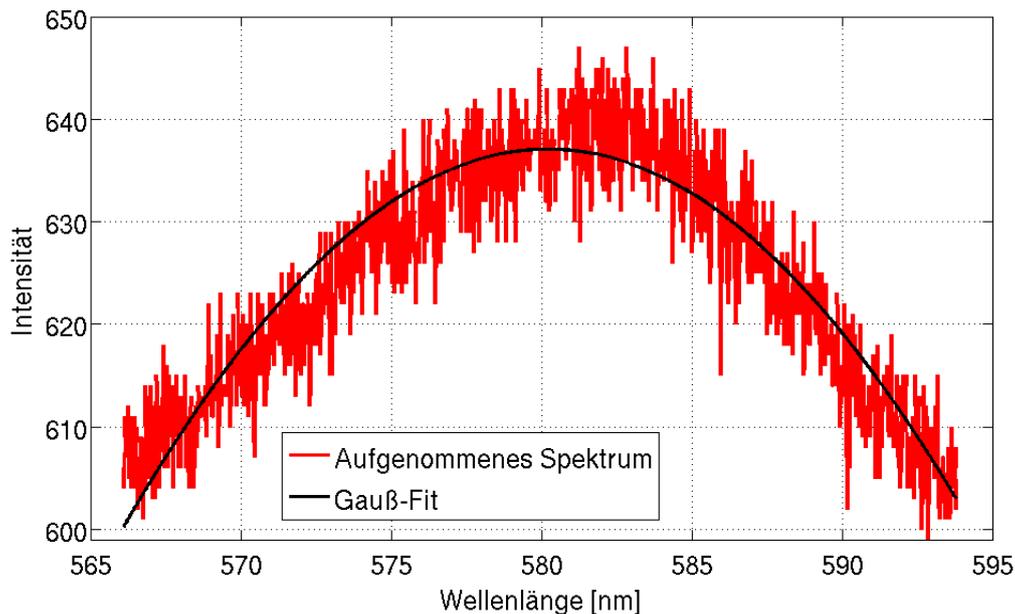


Abbildung 4.40: Exemplarischer Vergleich eines aufgenommenen Spektrums und des angepassten Gauß-Fits zum Messergebnis aus Abbildung 4.39 (b).

Die unterschiedliche Resonanzverschiebung von 1,1 nm bei Anregung mit der Halogenlampe bzw. 0,4 nm bei Anregung mit der OLED kann durch die leicht unterschiedlichen Empfindlichkeiten der photonischen Kristalle begründet sein, da diese in unterschiedlichen Chargen hergestellt wurden.

4.5.3 Lösungsansätze zur Intensitätsmessung

Nachdem die Proteinanbindung spektral nachgewiesen werden konnte, wurde untersucht, inwieweit eine Detektion des Anbindungsprozesses durch eine Intensitätsänderung möglich ist. Durch die Proteinanbindung findet eine Verschiebung der Resonanz statt, die mit einer Intensitätsabnahme verbunden ist. Diese Änderung sollte durch eine einfache Intensitätsmessung detektierbar sein. Da sich aus der spektralen Analyse eine Resonanzverschiebung von lediglich 0,4 nm bei einer Anregung mit der OLED ergab, scheint die Detektion durch eine Intensitätsänderung jedoch sehr herausfordernd.

Um diesen Ansatz zu untersuchen, wurde zunächst der Intensitätsverlauf zur Messung aus Abbildung 4.37 analysiert. Der Intensitätsverlauf, der sich aus den Intensitäten bei den Maxima der Gauß-Fits ergibt, ist in Abbildung 4.41 als Funktion der Zeit dargestellt. Zu erkennen ist ein Intensitätsanstieg nach der Injektion von 250 nMol Streptavidin.

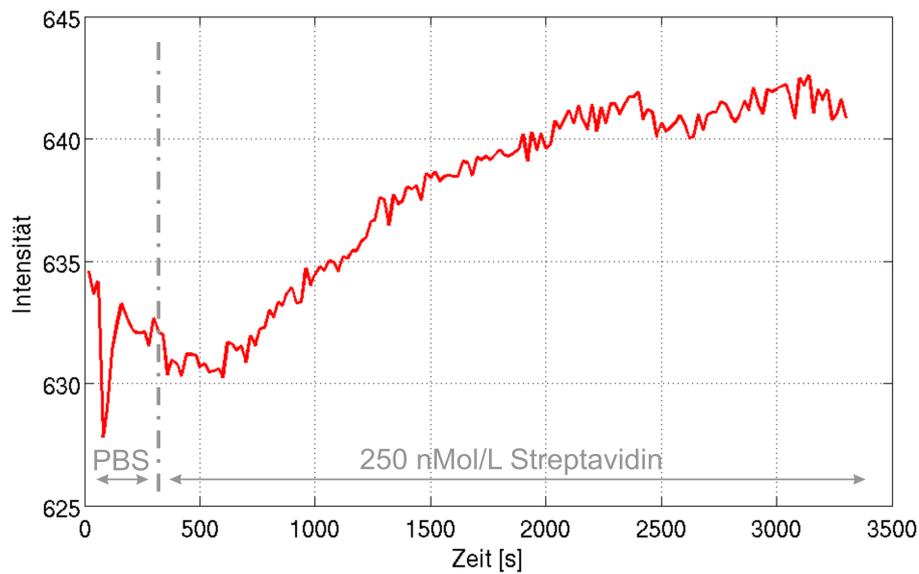


Abbildung 4.41: Intensitätsverlauf zur Resonanzverschiebung aus Abbildung 4.37.

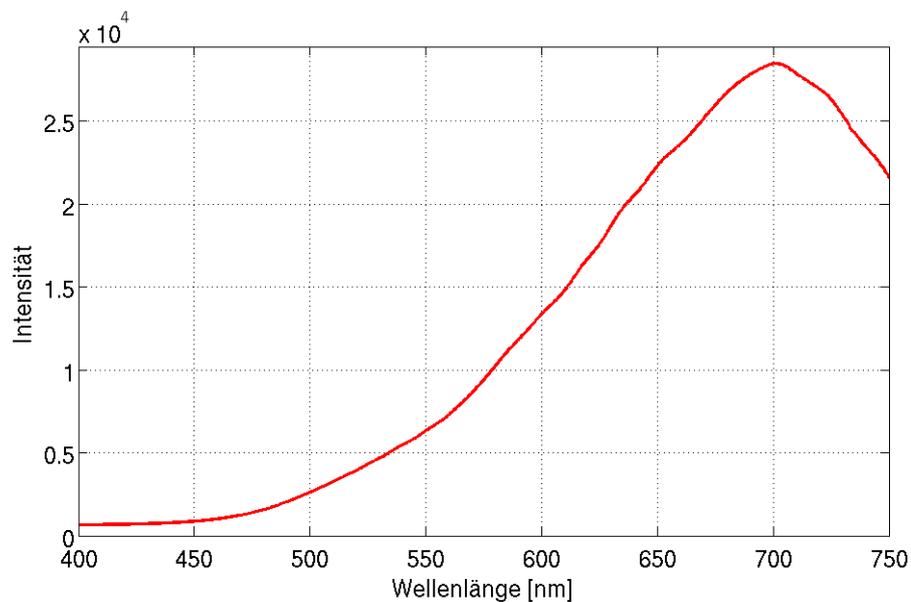


Abbildung 4.42: Aufgenommenes Spektrum der Halogenlampe des Mikrokops. Das Spektrum weist bei 610 nm eine ansteigende Flanke auf.

Bei dieser Messung wurde die Halogenlampe des Mikroskops als Anregungslichtquelle verwendet. Das Spektrum der Halogenlampe weist in dem Wellenlängenbereich, in dem sich die Resonanz befindet (bei etwa 610 nm) einen Anstieg auf. Hierdurch kann auch der Anstieg in der Intensität bei Resonanzverschiebung erklärt werden. Der photonische Kristall war nicht auf die Halogenlampe abgestimmt. Dennoch positiv zu vermerken ist,

dass sich eine Intensitätsänderung durch die Proteinanbindung mit dem Messaufbau in Transmission feststellen lässt.

Als nächstes wurde der Intensitätsverlauf zum Messergebnis aus Abbildung 4.39 analysiert, bei dem der photonische Kristall mit der OLED angeregt wurde.

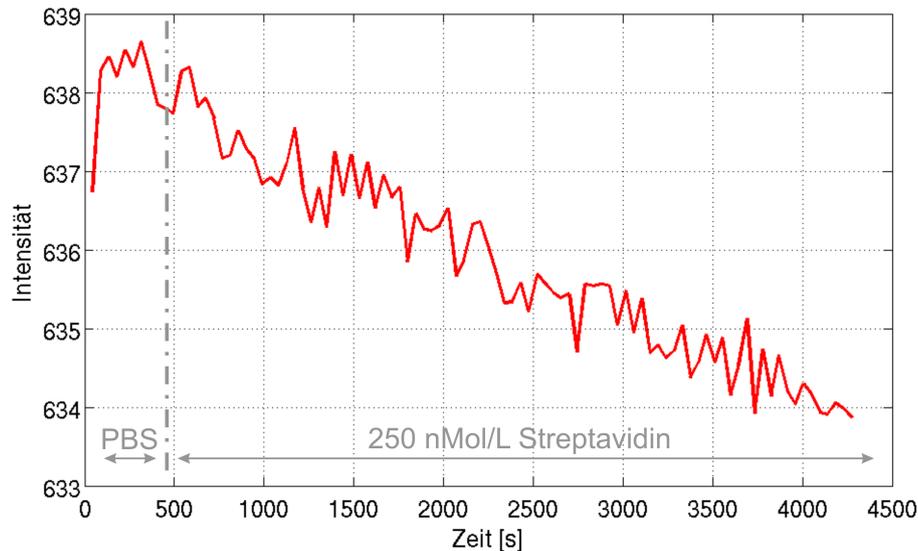


Abbildung 4.43: Intensitätsverlauf zur Resonanzverschiebung aus Abbildung 4.39.

In Abbildung 4.43 sind erneut die Intensitäten der Maxima der Gauß-Fits über der Zeit dargestellt. Zu erkennen ist ein stetig abfallender Intensitätsverlauf, ohne erkennbare Änderung bei der Streptavidin-Injektion und auch ohne eine Sättigungsphase ab 2000s.

Die Resonanz liegt bei etwa 580 nm (siehe Abbildung 4.39), allerdings beginnt die abfallende Flanke der OLED erst bei etwa 585 nm (siehe Abbildung 4.1). Bei 580 nm besitzt das OLED-Spektrum ein Plateau, weshalb die durch Absorption entstandene Intensitätsverringern nicht verstärkt werden kann. Folglich ist anzunehmen, dass die stetig fallende Intensität durch die Degradierung der OLED verursacht wurde. Auch spielt es eine Rolle, dass die Resonanzverschiebung mit 0,4 nm sehr gering ist und durch die verhältnismäßig lange Belichtungszeit nur alle 45 s ein Spektrum aufgenommen werden konnte.

Um eine Proteinanbindung mit einer einfachen Intensitätsmessung detektierbar zu machen, ist es notwendig, die Resonanzposition genau auf das Spektrum des Anre-

gungslichtes abzustimmen. Auch ist ein hohes Signal nötig, also eine deutlich messbare Intensitätsänderung bei der Resonanzverschiebung. Eine hohe Empfindlichkeit des photonischen Kristalls, also eine große Verschiebung pro Brechungsindexeinheit, ist ebenso erforderlich.

Um besser zu verstehen, wie sich die Resonanzen bei Anregung aus einem großen Winkelbereich verhalten, wurden FDTD-Simulationen durchgeführt. Es wurde erneut ein Gitter mit einer Periodizität von $\Lambda = 370$ nm und einer Tiefe von 60 nm simuliert. Weiterhin wurde eine Hochindexschicht von 80 nm mit einem Brechungsindex von $n = 2,44$ angenommen, was dem Ergebnis der Ellipsometermessung der TiO_2 -Schicht entspricht. Die Anregung wurde mit einer ebenen Welle mit einer Bandbreite von 500 nm bis 700 nm simuliert. TE- und TM-polarisierte einfallende ebene Wellen wurden getrennt betrachtet und überlagert, um unpolarisiertes Licht zu simulieren. Die Simulationen wurden in $0,1^\circ$ -Schritten für einen Bereich des Einfallswinkels von 0 bis 80° durchgeführt. Für jeden Einfallswinkel wird das von der Struktur des photonischen Kristalls reflektierte bzw. transmittierte \vec{E} -Feld mittels eines Flächenmonitors über bzw. unter der Struktur aufgezeichnet. Die Intensität des einfallenden Feldes wurde mit einer Lambert'schen Strahlungscharakteristik gewichtet. Dadurch ergibt sich ein starker Intensitätsabfall bei höheren Einfallswinkeln. Zur winkelselektiven Auswertung werden die aufgezeichneten \vec{E} -Felder ins Fernfeld transformiert. Das Betragsquadrat der Überlagerung sämtlicher dieser \vec{E} -Fernfelder ergibt dann die Gesamtintensität des von der Struktur gestreuten Lichtes. Die Monitordaten wurden dabei derart zeitlich gefiltert, dass ausschließlich Effekte quasi-geführter Moden in die Fernfeldberechnung eingehen. Abschließend wurden die Intensitäten mit den Spektren von OLED, OPD und dem Bandpass gewichtet. Das daraus resultierende Spektrum, welches zur Gewichtung verwendet wurde, ist in Abbildung 4.44 gezeigt.

Die Ergebnisse der FDTD-Simulationen sind für Reflexion in Abbildung 4.45 gezeigt: (a) für $n = 1$ (Luft) und (b) für $n = 1,33$ (Wasser). Dargestellt sind jeweils die Intensitäten als Funktion der Wellenlänge und des Detektionswinkels. Zur besseren Übersicht sind die Resonanzen nur bis zu einem Detektionswinkel von 50° dargestellt. Die TE-Mode ist deutlich stärker ausgebildet als die TM-Mode. Die Verschiebung durch den höheren Brechungsindex ist für beide Moden in allen Winkelbereichen erkennbar. Allerdings ist auch erkennbar, dass die TM-Mode eine stärkere Verschiebung erfährt als

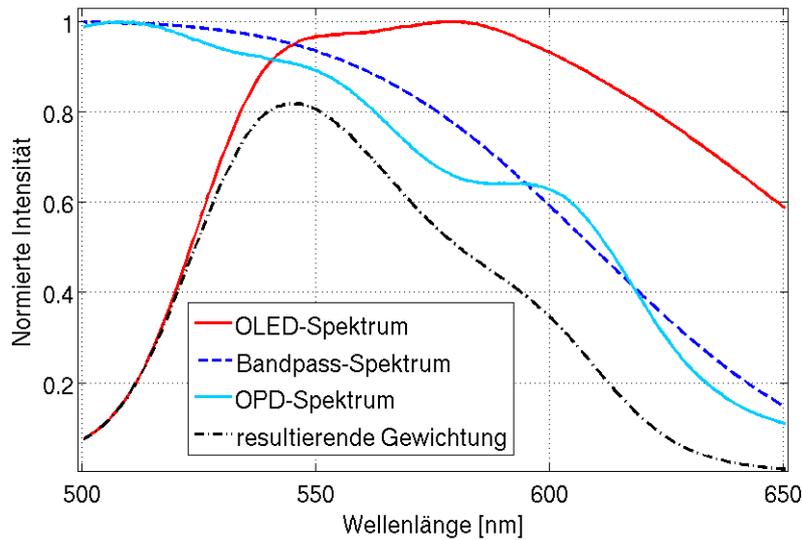


Abbildung 4.44: Normierte Spektren von OLED, OPD und Bandpass. Bei einer Überlagerung der drei Spektren ergibt sich das hier dargestellte resultierende Spektrum, das zur Gewichtung der simulierten Intensitäten verwendet wurde.

die TE-Mode. Durch die Aufsummierung aller Intensitäten des Dispersionsdiagramms ergibt sich die am OPD gemessene Intensität. Durch die abfallende Flanke des resultierenden Spektrums (siehe Abbildung 4.44) ergibt sich bei der Resonanzverschiebung eine Intensitätsverringering, die hier 20 % beträgt. Würde ein Bandpass mit einer steiler abfallenden Flanke gewählt werden, so wäre eine stärkere Intensitätsverringering zu erwarten.

Um eine Intensitätsverringering bei einer Proteinanbindung mit dem OPD zu erfassen, muss winkel- und/oder wellenlängenselektiv detektiert werden. Bei einer Transmissionsmessung ist bei höherem effektiven Brechungsindex eine Intensitätserhöhung messbar, die dadurch entsteht, dass der OPD Licht aus nahezu allen Richtungen registriert. Der Effekt der Intensitätserhöhung kann umgangen werden, indem der Winkelbereich eingeschränkt wird. Dieser kann in einer Transmissionsmessung durch verschiedene Ansätze eingeschränkt werden (siehe Kapitel 4.4.1.2). Dies geht allerdings zu Lasten der Kompaktheit und führt gegebenenfalls zu großem Verlust der Lichtintensität.

Im lateralen Aufbau, der auf Reflexion beruht, ist eine Winkeleinschränkung nicht trivial. Beispielsweise wäre dies durch gerichteteres Licht der OLED möglich, was durch Einbringen eines ein- oder mehrperiodischen Gitters in die organischen Schichten realisiert werden kann [159–161]. Allerdings zeigen die FDTD-Simulationen ebenfalls, dass in

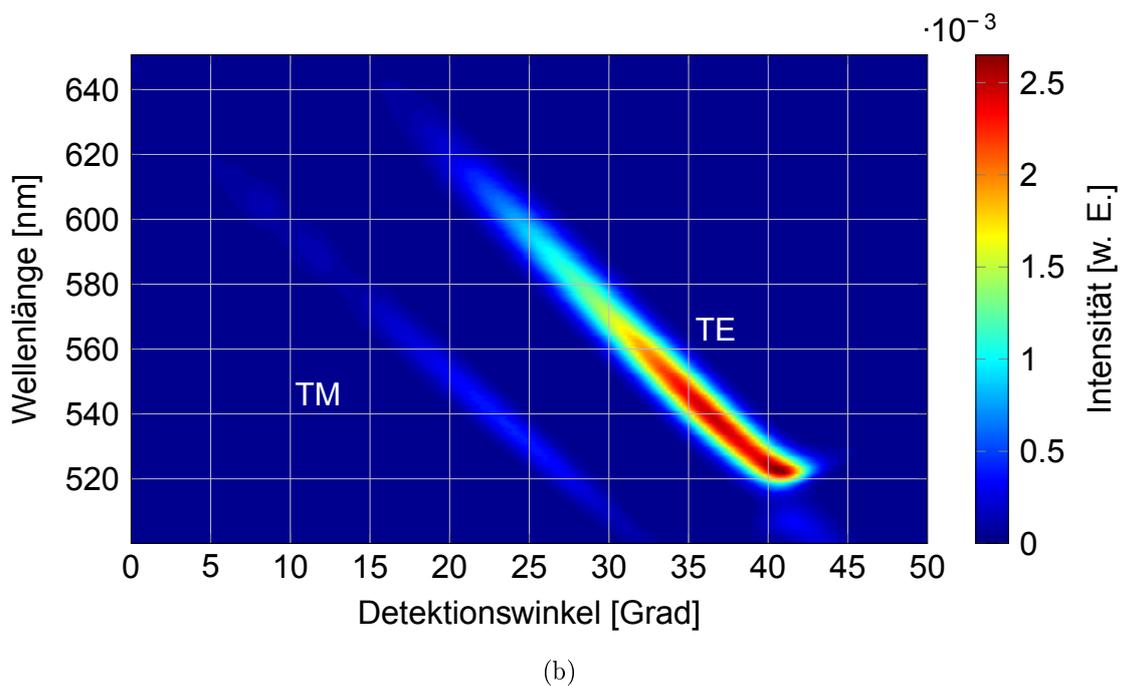
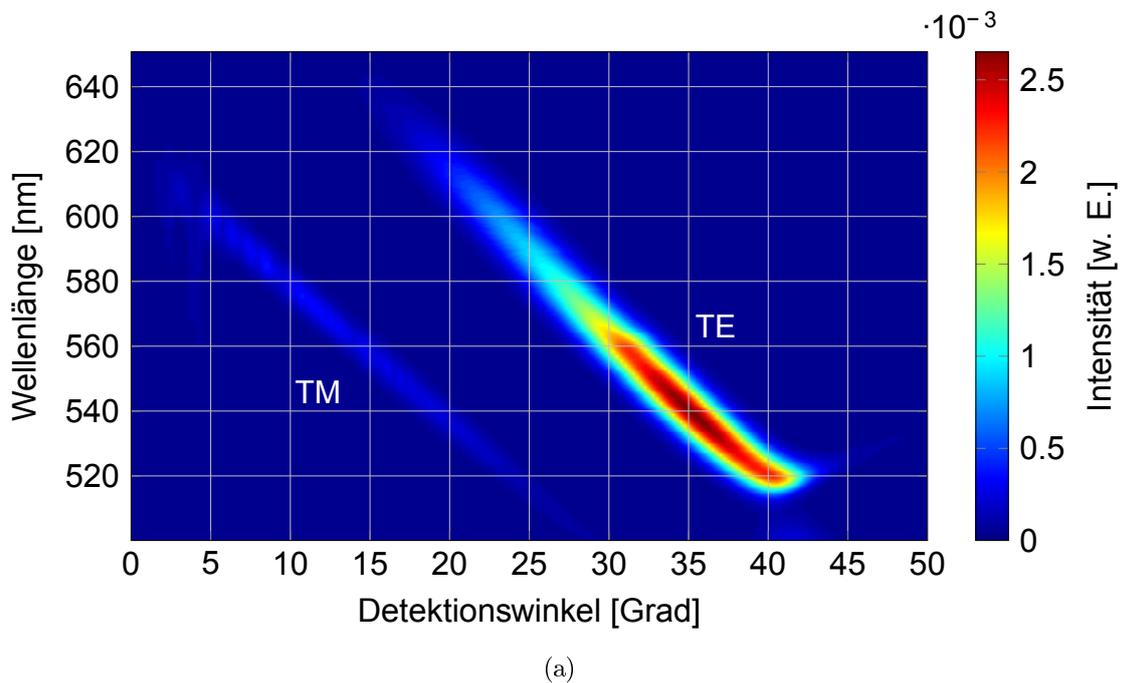


Abbildung 4.45: FDTD-Simulationen. Ergebnisse in Reflexion für (a) $n = 1$ (Luft) und (b) $n = 1,33$ (Wasser). Dargestellt sind die Intensitäten als Funktion der Wellenlänge und des Ausfallswinkels.

dem hier verwendeten Aufbau eine einfache wellenlängenselektive Messung vorteilhaft wäre. Dies könnte experimentell verifiziert werden, indem zwischen dem OLED-OPD-

Substrat und dem photonischen Kristall ein schmalbandiger Bandpassfilter eingebracht wird.

Das OLED-Spektrum weist eine abfallende Flanke im Bereich von 600 nm bis 650 nm auf. Der Filter sollte demnach nicht nur innerhalb dieses Bereiches eine abfallende Flanke besitzen, sondern besser auf die Resonanzposition abgestimmt sein, die sich durch den Analyten ergibt. Für die oben vorgestellten Messungen (siehe Abbildung 4.37) würde sich folglich ein Filter mit einer abfallenden Flanke bei etwa 610 nm empfehlen. So wäre eine Intensitätsverringering am OPD durch die Verschiebung der Resonanz bei der Proteinanbindung messbar.

4.6 Zusammenfassung

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel Ansätze zur Realisierung eines Lab-on-a-Chip-Systems vorgestellt, dessen optische Komponenten durch organische optoelektronische Bauelemente realisiert werden und die einen photonischen Kristall als Signalwandler einsetzen. Es wurde die Herstellung von photonischen Kristallen mittels Nanoimprint-Lithographie und deren Charakterisierung vorgestellt, sowie die Anregung der photonischen Kristalle aus unterschiedlichen Winkelbereichen analysiert. Das Resonanzverhalten abhängig von Schichtdicke, Brechungsindex und Absorption wurde ebenfalls untersucht. Durch eine Änderung des effektiven Brechungsindex ergibt sich eine Resonanzverschiebung und eine damit verbundene Intensitätsverringering. Um diese in einem transversalen Aufbau mit dem OPD zu detektieren, wurden verschiedene Optimierungsansätze vorgestellt, die eine winkelselektive Messung ermöglichen. Der kompakteste vorgestellte Aufbau beinhaltet einen Abstandshalter vor dem OPD, so dass sich eine Dicke des Aufbaus zu 19 mm ergibt. Hiermit konnte eine Detektionsgrenze von $LOD = 1,86 \cdot 10^{-1} RIU$ erreicht werden. Durch einen lateralen Aufbau, der auf dem in Kapitel 3 vorgestellten OLED-OPD-Substrat beruht, konnte die Dicke des Aufbaus auf 8 mm reduziert und die Detektionsgrenze auf $LOD = 2,6 \cdot 10^{-2} RIU$ erhöht werden. Am Beispiel der Proteindetektion wurde eine biologische Anbindung vorgestellt, die spektral nachgewiesen werden konnte. Für die Messung der Intensitätsänderung bedingt durch eine Proteinanbindung wurden Optimierungsansätze diskutiert.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Realisierungsansätze eines Lab-on-a-Chip-Systems vorgestellt, das zur Anregung und Detektion organische Optoelektronik und als Signalwandler einen photonischen Kristall nutzt. Durch die Integration von OLED und OPD ist das Lab-on-a-Chip-System wesentlich kompakter umsetzbar als bisher vorgestellte Systeme.

Hierfür wurde zunächst ein Herstellungsprozess von nasschemisch prozessierten OLEDs und OPDs auf einem Substrat entwickelt. Dabei war die Integrierbarkeit der einzelnen Materialien sowie die Beibehaltung der Funktionalität der zuerst hergestellten OLED die Herausforderung. Die organischen Schichten der Bauelemente wurden mittels Spin-Coating aufgebracht. Bei diesem kostengünstigen Prozessschritt wird die gesamte Oberfläche des Substrates beschichtet. Um nach der OLED-Herstellung auf dem Substrat eine freie Fläche zur Herstellung des OPDs zu erhalten, wurde das Substrat mit Sauerstoffplasma behandelt. In diesem Prozessschritt sind die organischen Schichten der OLED durch ihre Al-Kathode geschützt, sofern diese eine bestimmte Dicke erreicht. Es konnte gezeigt werden, dass dies bei einer Aluminium-Dicke von mehr als 230 nm der Fall ist. Die OLED wurde hinsichtlich der Oberfläche, der Leuchtfläche, des Strom-Spannungsverhaltens und ihres Emissionsspektrums charakterisiert, um sicherzustellen, dass der alleinige Schutz durch die Kathode ausreichend ist.

Eine abschließende Sauerstoffplasmabehandlung nach der OPD-Herstellung verhindert eine elektrische Kontaktierung der beiden Bauelemente. Der OPD wurde demnach nur der abschließenden Sauerstoffplasmabehandlung ausgesetzt. Der leicht erhöhte Innenwiderstand nach diesem Prozessschritt kann auf die natürliche Atmosphäre zurückgeführt werden. Der OPD wird in den nachfolgenden Messungen ohne Vorspannung betrieben. Bei 0 V ergab sich keine Abweichung in der Kennlinie, so dass der Erhalt der Funktionalität des OPDs sichergestellt war.

Mit dem fertiggestellten OLED-OPD-Substrat wurden refraktometrische Messungen durchgeführt, bei denen das Glassubstrat als Wellenleiter dient. Durch die Durchflusszelle auf der Rückseite des Substrates konnten Analyte mit unterschiedlichen Brechungsindizes eingebracht werden. Aufgrund des Phänomens der Totalreflexion wird mehr Licht aus dem Substrat ausgekoppelt, je höher der Brechungsindex des Analyten ist. Dies impliziert, dass bei einem höheren Brechungsindex ein geringeres Signal am OPD messbar ist. Die Funktionsfähigkeit dieses Systems konnte mit Messungen von unterschiedlichen

Wasser-Glycerin-Gemischen verifiziert werden. Die Ergebnisse der gemessenen Stromänderung am OPD sind in guter Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten. Die Detektionsgrenze von $\text{LOD} = 1,93 \cdot 10^{-3} \text{ RIU}$ ist damit vergleichbar mit anderen auf organischer Optoelektronik basierenden Systemen [8].

Zur Realisierung eines kompakten Lab-on-a-Chip-Systems wurden weiterhin planare photonische Kristalle hergestellt und charakterisiert. Diese werden als Signalwandler eingesetzt und ermöglichen eine markerfreie Detektion. Ist die Resonanzposition auf die abfallende Flanke des Anregungsspektrums abgestimmt, so ergibt sich bei einer Resonanzverschiebung, bedingt durch eine Erhöhung des Brechungsindex des Analyten, eine messbare Intensitätsverringering.

In einem transversalen Aufbau des Lab-on-a-Chip-Systems wurden OLED und OPD einander gegenüber platziert. Zwischen diesen beiden Bauteilen wurde der photonische Kristall, ein Bandpassfilter sowie zwei gekreuzte Polarisationsfilter angeordnet, um das Anregungslicht der OLED zu unterdrücken. Hier konnte aufgrund des großen Winkelbereichs, aus dem die Moden im photonischen Kristall durch die OLED angeregt wurden, zunächst keine Intensitätsverringering gemessen werden. Es wurden verschiedene Optimierungsansätze erarbeitet, mit denen die erwartete Intensitätsverringering am OPD messbar ist. Zum einen kann eine Linse vor dem OPD eingebracht werden, die den Winkelbereich des einfallenden Lichts reduziert. Zum anderen kann ein Mikrolinsenarray genutzt werden, um das emittierte Licht der OLED zu parallelisieren. Dieser Ansatz wurde jedoch nicht weiter verfolgt, da Simulationsergebnisse dabei einen erheblichen Verlust der Lichtintensität gezeigt haben. Im Rahmen der Arbeit wurde ein dritter Ansatz verfolgt, der einen Abstandshalter vor dem OPD vorsieht, so dass nur gerichteter Strahlen vom OPD detektiert werden. Mit diesem Ansatz ergibt sich die Dicke des Aufbaus zu 19 mm. Hiermit konnte eine Detektionsgrenze von $\text{LOD} = 1,86 \cdot 10^{-1} \text{ RIU}$ erreicht werden.

Kompakter als der transversale ist der laterale Aufbau, der das hergestellte OLED-OPD-Substrat und den photonischen Kristall enthält. Die Dicke dieses Aufbaus beträgt zusammen mit Bandpass und Zirkularpolarisator lediglich 8 mm. Es konnte eine Detektionsgrenze von $\text{LOD} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ RIU}$ erreicht werden, was einer Verbesserung um etwa den Faktor 7 im Vergleich zum transversalen Aufbau entspricht.

Als Beispiel einer biologischen Anbindung wurde an die Oberfläche des photonischen

Kristalls durch Silanverbindungen das Vitamin Biotin angebunden, was einen Nachweis des Proteins Streptavidin ermöglicht. Diese Proteinnanbindung konnte sowohl mit gerichtetem Licht einer Halogenlampe als auch bei Anregung mit einer Lambert'sch strahlenden OLED spektral markerfrei nachgewiesen werden. Es ergab sich eine Resonanzverschiebung von 1,1 nm bei einer Anbindung von 250 nMol/L Streptavidin bei Anregung mit gerichtetem Licht. Dabei konnte auch eine messbare Intensitätsänderung festgestellt werden.

Bei Anregung mit der OLED wurde ebenfalls eine Resonanzverschiebung detektiert, bei der allerdings keine Intensitätsänderung detektierbar war, die der Anbindung der Streptavidin-Moleküle zugeordnet werden konnte. Zum besseren Verständnis der Resonanzverschiebung durch eine Brechungsindexerhöhung bei Anregung aus einem großen Winkelbereich wurden FDTD-Simulationen durchgeführt. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass eine Messung mit dem OPD winkel- und/oder wellenlängenselektiv durchgeführt werden muss, um eine Intensitätsverringerung bei einer Resonanzverschiebung detektieren zu können. In einem transversalen Aufbau würde sich eine winkelselektive Messung anbieten, was durch die bereits vorgeschlagenen Optimierungsansätze leicht umzusetzen wäre. In einem lateralen Aufbau, der auf Reflexion beruht, und OLED und OPD integriert auf einem Substrat beinhaltet, ist hingegen eine wellenlängenselektive Messung vorteilhaft. Diese kann experimentell durch Einbringen eines schmalbandigen Filters zwischen den beiden Substraten erreicht werden.

Durch die hier vorgestellten Realisierungsansätze eines optischen Lab-on-a-Chip-Systems konnte die Integrierbarkeit der Komponenten sowie die Kompaktheit solcher Systeme aufgezeigt werden. Organische Optoelektronik als optische Anregung und Detektion bietet den großen Vorteil der Integrierbarkeit auf Chipebene. Allerdings gilt es, die Herausforderung zu meistern, die sich aus der Lambert'schen Strahlungscharakteristik der OLED ergibt.

In Tabelle 5.1 werden verschiedene Biosensoren aus der Literatur, die planare photo-nische Kristalle als Signalwandler nutzen, hinsichtlich Integrationsgrad, Empfindlichkeit und Detektionsgrenze mit dem hier vorgestellten lateralen Ansatz verglichen. Es ist zu beachten, dass nicht alle benötigten Größen in den entsprechenden Publikationen angegeben wurden. Zudem konnten einige weitere interessante Publikationen aufgrund des mehrheitlichen Fehlens der Größenangaben nicht in den Vergleich aufgenommen werden,

z.B. [53,56,162,163]. Die angegebenen Detektionsgrenzen variieren weiterhin, da zum einen minimal zu detektierende Brechungsindex- oder Wellenlängenänderungen, zum anderen detektierbare Untergrenzen der Analytkonzentration angegeben wurden. Die Tabelle verdeutlicht, dass die Empfindlichkeit und die Detektionsgrenze des hier vorgestellten Ansatzes erhöht werden müssten, um biologische Analyte mit geringer Konzentration nachweisen zu können. Allerdings ist keines der bisher vorgestellten Messsysteme kompakter als das in dieser Arbeit vorgestellte System mit organischer Optoelektronik.

Um in der markerfreien Detektion Verbesserungen zu erzielen, ist es notwendig, die Empfindlichkeit der photonischen Kristalle zu steigern sowie die Effizienz von OLED und OPD zu verbessern. Auch eine gerichteterere Strahlungscharakteristik der OLED erweist sich als vorteilhaft. Dies könnte durch eine in die organische Schicht eingebrachte Gitterstruktur realisiert werden. Können obige Limitationen der organischen Optoelektronik behoben werden, sind Lab-on-Chip-Systeme mit organischer Optoelektronik eine vielversprechende Technologie für markerfreie Analysen in der Point-of-Care-Diagnostik, der Lebensmitteltechnologie und der Umweltanalytik, die zukünftig neue Anwendungen ermöglichen wird.

Biologische Grundlage	Funktionalisierte Messgröße	Integrationsgrad	Empfindlichkeit $\Delta\lambda/\Delta n$	Detektionsgrenze	Referenz
Streptavidin	$\varnothing \approx 2 \text{ mm}$	nicht integriert (Glassubstrat, Weißlichtlampe, Spektrometer)	$88 \frac{\text{nm}}{\text{RIU}}$	$\Delta n = 3,4 \times 10^{-5}$	[52]
Biotinyliertes Heparin	$\varnothing \approx 6 \text{ mm}$	nicht integriert (96-Mikrowell-Platte, Weißlichtlampe, Spektrometer)	$306,7 \frac{\text{nm}}{\text{RIU}}$	$12 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$	[45]
MCF-7-Zellen	$\varnothing \approx 6 \text{ mm}$	nicht integriert (96-Mikrowell-Platte, Weißlichtlampe, Spektrometer)	$\Delta\lambda = 0,6 \text{ nm}$ bei Anhaften einer Zelle	-	[54]
Streptavidin	25 mm x 25 mm	$\sim 45 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ (LED, Photodiode)	$25 \frac{\text{nm}}{\text{RIU}}$	$\Delta n = 2,25 \times 10^{-4}$	[59]
IgG-Antikörper	$\varnothing \approx 6 \text{ mm}$	Handheld (Breitbandige Lichtquelle, Smartphone-Kamera)	$11,29 \frac{\text{nm}}{\text{RIU}}$	$\Delta\lambda = 0,009 \text{ nm}$	[28]
Streptavidin	25 mm x 25 mm	25 mm x 25 mm x 8 mm OLED, OPD	$13,3 \frac{\text{nm}}{\text{RIU}}$	$\Delta n = 2,6 \times 10^{-2}$	diese Arbeit

Tabelle 5.1: Vergleich des hier vorgestellten lateralen Messaufbaus mit in der Literatur vorgestellten Biosensoren auf Basis planarer photonischer Kristalle hinsichtlich Integrationsgrad, Empfindlichkeit und Detektionsgrenze. Keines der bisher vorgestellten Messsysteme erreicht die hier vorgestellte Kompaktheit.

Literaturverzeichnis

- [1] J. G. E. Gardeniers and A. van den Berg, "Lab-on-a-chip Systems for Biomedical and Environmental Monitoring." *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 378, no. 7, pp. 1700–1703, 2004.
- [2] A. Jang, Z. Zou, K. K. Lee, C. H. Ahn, and P. L. Bishop, "State-of-the-art Lab Chip Sensors for Environmental Water Monitoring," *Measurement Science and Technology*, vol. 22, no. 3, p. 032001, 2011.
- [3] G. Ryu, J. Huang, O. Hofmann, C. A. Walshe, J. Y. Y. Sze, G. D. McClean, A. Mosley, S. J. Rattle, J. C. DeMello, A. J. DeMello, and D. D. C. Bradley, "Highly Sensitive Fluorescence Detection System for Microfluidic Lab-on-a-Chip." *Lab on a Chip*, vol. 11, no. 9, pp. 1664–70, 2011.
- [4] V. Srinivasan, V. Pamula, and R. Fair, "An Integrated Digital Microfluidic Lab-on-a-Chip for Clinical Diagnostics on Human Physiological Fluids," *Lab on a Chip*, vol. 4, pp. 310–315, 2004.
- [5] C. L. Bliss, J. N. McMullin, and C. J. Backhouse, "Rapid Fabrication of a Microfluidic Device with Integrated Optical Waveguides for DNA Fragment Analysis." *Lab on a Chip*, vol. 7, no. 10, pp. 1280–7, 2007.
- [6] S. Balslev, A. M. Jorgensen, B. Bilenberg, K. B. Mogensen, D. Snakenborg, O. Geschke, J. P. Kutter, and A. Kristensen, "Lab-on-a-chip with Integrated Optical Transducers." *Lab on a Chip*, vol. 6, no. 2, pp. 213–7, 2006.
- [7] M. A. Burns, B. N. Johnson, S. N. Brahmastandra, K. Handique, J. R. Webster, M. Krishnan, T. S. Sammarco, P. M. Man, D. Jones, D. Heldsinger, C. H. Mastrangelo, and D. T. Burke, "An Integrated Nanoliter DNA Analysis Device," *Science*, vol. 282, pp. 484–487, 1998.
- [8] E. L. Ratcliff, P. A. Veneman, A. Simmonds, B. Zacher, D. Huebner, S. S. Saavedra, and N. R. Armstrong, "A Planar, Chip-Based, Dual-Beam Refractometer Using an Integrated Organic Light-Emitting Diode (OLED) Light Source and Organic Photovoltaic (OPV) Detectors," *Analytical Chemistry*, vol. 82, no. 7, pp. 2734–2742, 2010.
- [9] M. Miyake, H. Nakajima, A. Hemmi, M. Yahiro, C. Adachi, N. Soh, R. Ishimatsu, K. Nakano, K. Uchiyama, and T. Imato, "Performance of an Organic Photodiode as an Optical Detector and its Application to Fluorometric Flow-Immunoassay for IgA." *Talanta*, vol. 96, pp. 132–139, 2012.

- [10] M. Ramuz, D. Leuenberger, and L. Bürgi, “Optical Biosensors based on Integrated Polymer Light Source and Polymer Photodiode,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 49, no. 1, pp. 80–87, 2011.
- [11] M. Ramuz, D. Leuenberger, R. Pfeiffer, L. Bürgi, and C. Winnewisser, “OLED and OPD-based Mini-Spectrometer Integrated on a Single-Mode Planar Waveguide Chip,” *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 46, p. 12510, 2009.
- [12] M. Punke, S. Valouch, S. W. Kettlitz, M. Gerken, and U. Lemmer, “Optical Data Link Employing Organic Light-Emitting Diodes and Organic Photodiodes as Optoelectronic Components,” *Journal of Lightwave Technology*, vol. 26, no. 7, pp. 816–823, 2008.
- [13] Y. Ohmori, H. Kajii, M. Kaneko, K. Yoshino, M. Ozaki, A. Fujii, M. Hikita, H. Takenaka, and T. Taneda, “Realization of Polymeric Optical Integrated Devices Utilizing Organic Light-Emitting Diodes and Photodetectors Fabricated on a Polymeric Waveguide,” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 10, no. 1, pp. 70–78, 2004.
- [14] Y.-Y. Lin, C. Cheng, H.-H. Liao, S.-F. Horng, H.-F. Meng, and C.-S. Hsu, “Integration of Polymer Light-Emitting Diode and Polymer Waveguide on Si Substrate,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 6, p. 063501, 2006.
- [15] M. Ramuz, L. Bürgi, R. Stanley, and C. Winnewisser, “Coupling Light from an Organic Light Emitting Diode (OLED) into a Single-Mode Waveguide: Toward Monolithically Integrated Optical Sensors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 84508, 2009.
- [16] M. C. Gather, F. Ventsch, and K. Meerholz, “Embedding Organic Light-Emitting Diodes into Channel Waveguide Structures,” *Advanced Materials*, vol. 20, no. 10, pp. 1966–1971, 2008.
- [17] E. Kraker, A. Haase, B. Lamprecht, G. Jakopic, C. Konrad, and S. Köstler, “Integrated Organic Electronic based Optochemical Sensors using Polarization Filters,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 3, p. 033302, 2008.
- [18] A. Haase and E. Kraker, “Separating Excitation Light from Luminescence,” *SPIE Newsroom*, 2008, DOI: 10.1117/2.1200805.1139.
- [19] F. Lefèvre, A. Chalifour, L. Yu, V. Chodavarapu, P. Juneau, and R. Izquierdo, “Algal Fluorescence Sensor Integrated into a Microfluidic Chip for Water Pollutant Detection.” *Lab on a Chip*, vol. 12, no. 4, pp. 787–93, 2012.
- [20] B. Choudhury, R. Shinar, and J. Shinar, “Glucose Biosensors based on Organic Light-Emitting Devices Structurally Integrated with a Luminescent Sensing Element,” *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 5, pp. 2949–2954, 2004.

- [21] V. Savvate'ev, Z. Chen-Esterlit, J. W. Aylott, B. Choudhury, C.-H. Kim, L. Zou, J. H. Friedl, R. Shinar, J. Shinar, and R. Kopelman, "Integrated Organic Light-Emitting Device/Fluorescence-based Chemical Sensors," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 24, pp. 4652–4654, 2002.
- [22] T. Mayr, T. Abel, E. Kraker, S. Köstler, A. Haase, C. Konrad, M. Tscherner, and B. Lamprecht, "An Optical Sensor Array on a Flexible Substrate with Integrated Organic Opto-Electric Devices," *Procedia Engineering*, vol. 5, pp. 1005–1008, 2010.
- [23] M. Sagmeister, B. Lamprecht, E. Kraker, A. Haase, G. Jakopic, S. Köstler, H. Ditzbacher, N. Galler, T. Abel, and T. Mayr, "Integrated Organic Optical Sensor Arrays based on Ring-Shaped Organic Photodiodes," *Proceedings of SPIE*, vol. 8118, p. 811805, 2011.
- [24] S. Devabhaktuni and S. Prasad, "Nanotextured Organic Light Emitting Diode Based Chemical Sensor," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9, no. 11, pp. 6299–6306, 2009.
- [25] B. R. Eggins, *Biosensors: An Introduction*. Chichester and Stuttgart: Wiley and Teubner, 1996.
- [26] A. L. Washburn and R. C. Bailey, "Photonics-on-a-chip: Recent Advances in Integrated Waveguides as Enabling Detection Elements for Real-world, Lab-on-a-chip Biosensing Applications." *The Analyst*, vol. 136, no. 2, pp. 227–236, 2011.
- [27] X. Fan, I. M. White, S. I. Shopova, H. Zhu, J. D. Suter, and Y. Sun, "Sensitive Optical Biosensors for Unlabeled Targets: A Review." *Analytica Chimica Acta*, vol. 620, no. 1-2, pp. 8–26, 2008.
- [28] D. Gallegos, K. D. Long, H. Yu, P. P. Clark, Y. Lin, S. George, P. Nath, and B. T. Cunningham, "Label-free Biodetection using a Smartphone." *Lab on a Chip*, vol. 13, no. 11, pp. 2124–2132, 2013.
- [29] J. Shinar and R. Shinar, "Organic Light-Emitting Devices (OLEDs) and OLED-based Chemical and Biological Sensors: an Overview," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 13, p. 133001, 2008.
- [30] P. Karioja, J. Mäkinen, K. Keränen, J. Aikio, T. Alajoki, T. Jaakola, M. Koponen, A. Keränen, M. Heikkinen, M. Tuomikoski, R. Suhonen, L. Hakalahti, P. Koppola, J. Hast, R. Liedert, J. Hiltunen, N. Masuda, A. Kemppainen, K. Rönkä, and R. Korhonen, "Printed Hybrid Systems," *Proceedings of SPIE*, vol. 8344, p. 83440G, 2012.
- [31] D. Fraser, "Biosensors: Making Sense of Them," *Medical Device Technology*, vol. 5, pp. 38–41, 1994.

- [32] H. M. Haake, A. Schütz, and G. Gauglitz, “Label-free Detection of Biomolecular Interaction by Optical Sensors.” *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol. 366, no. 6-7, pp. 576–585, 2000.
- [33] C. L. Baird and D. G. Myszka, “Current and Emerging Commercial Optical Biosensors,” *Journal of Molecular Recognition*, vol. 14, no. 5, pp. 261–268, 2001.
- [34] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, 2nd ed. Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 2008.
- [35] L. Rayleigh, “XVII. On the Maintenance of Vibrations by Forces of Double Frequency, and on the Propagation of Waves through a Medium endowed with a Periodic Structure,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 24, no. 147, 1887.
- [36] E. Yablonovitch, “Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics,” *Physical Review Letters*, vol. 58, no. 20, pp. 2059–2062, 1987.
- [37] S. John, “Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices,” *Physical Review Letters*, vol. 58, no. 23, pp. 2486–2489, 1987.
- [38] B. E. A. Saleh and M. C. Teich, *Grundlagen der Photonik*, 2nd ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [39] S. Fan, P. Villeneuve, J. Joannopoulos, and E. Schubert, “High Extraction Efficiency of Spontaneous Emission from Slabs of Photonic Crystals,” *Physical Review Letters*, vol. 78, pp. 3294–3297, 1997.
- [40] G. A. Reider, *Photonik*, 3rd ed. Wien: Springer, 2012.
- [41] D. Rosenblatt, A. Sharon, and A. Friesem, “Resonant Grating Waveguide Structures,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 33, no. 11, pp. 2038–2059, 1997.
- [42] R. Magnusson, Y. Ding, K. J. Lee, D. Shin, P. S. Priambodo, P. P. Young, and T. A. Maldonado, “Photonic Devices Enabled by Waveguide-mode Resonance Effects in Periodically Modulated Films,” *Proceeding of SPIE*, vol. 5225 Nano- and Micro-Optics for Information Systems, pp. 20–34, 2003.
- [43] B. T. Cunningham, I. D. Block, L. Chan, N. Ganesh, M. Lu, and P. C. Mathias, “Photonic crystals for biosensing,” in *Selected Topics in Photonic Crystals and Metamaterials*, A. Andreone, A. Cusano, A. Cutolo, and V. Galdi, Eds. Singapore: World Scientific Publishing, 2011.
- [44] I. D. Block, N. Ganesh, M. Lu, and B. T. Cunningham, “A Sensitivity Model for Predicting Photonic Crystal Biosensor Performance,” *IEEE Sensors Journal*, vol. 8, no. 3, pp. 274–280, 2008.

- [45] I. Block, M. Pineda, C. Choi, and B. Cunningham, "High Sensitivity Plastic-substrate Photonic Crystal Biosensor," *Sensors Journal, IEEE*, vol. 8, no. 9, pp. 1546–1547, 2008.
- [46] J. H. Schmid, W. Sinclair, J. García, S. Janz, J. Lapointe, D. Poitras, Y. Li, T. Mischki, G. Lopinski, P. Cheben, A. Delâge, A. Densmore, P. Waldron, and D.-X. Xu, "Silicon-on-insulator Guided Mode Resonant Grating for Evanescent Field Molecular Sensing." *Optics Express*, vol. 17, no. 20, pp. 18 371–80, 2009.
- [47] Y. Nazirizadeh, F. von Oertzen, T. Karrock, J. Greve, and M. Gerken, "Enhanced Sensitivity of Photonic Crystal Slab Transducers by Oblique-Angle Layer Deposition," *Optics Express*, vol. 21, no. 16, p. 18661, 2013.
- [48] S.-F. Lin, C.-M. Wang, T.-J. Ding, Y.-L. Tsai, T.-H. Yang, W.-Y. Chen, and J.-Y. Chang, "Sensitive Metal Layer Assisted Guided Mode Resonance Biosensor with a Spectrum Inversed Response and Strong Asymmetric Resonance Field Distribution." *Optics Express*, vol. 20, no. 13, pp. 14 584–14 595, 2012.
- [49] W. Robertson, "Experimental Measurement of the Effect of Termination on Surface Electromagnetic Waves in One-dimensional Photonic Bandgap Arrays," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 17, no. 11, pp. 2013–2017, 1999.
- [50] V. N. Konopsky and E. V. Alieva, "Photonic Crystal Surface Waves for Optical Biosensors." *Analytical Chemistry*, vol. 79, no. 12, pp. 4729–4735, 2007.
- [51] Y. Guo, J. Y. Ye, C. Divin, B. Huang, T. P. Thomas, J. R. Baker, and T. B. Norris, "Real-time Biomolecular Binding Detection using a Sensitive Photonic Crystal Biosensor." *Analytical Chemistry*, vol. 82, no. 12, pp. 5211–5218, 2010.
- [52] B. Cunningham, P. Li, B. Lin, and J. Pepper, "Colorimetric Resonant Reflection as a Direct Biochemical Assay Technique," *Sensors and Actuators*, vol. 81, pp. 316–328, 2002.
- [53] B. Cunningham and L. Laing, "Microplate-based, Label-free Detection of Biomolecular Interactions: Applications in Proteomics," *Expert Review of Proteomics*, vol. 3, no. 3, pp. 271–281, 2006.
- [54] L. L. Chan, S. L. Gosangari, K. L. Watkin, and B. T. Cunningham, "A Label-free Photonic Crystal Biosensor Imaging Method for Detection of Cancer Cell Cytotoxicity and Proliferation." *Apoptosis*, vol. 12, no. 6, pp. 1061–1068, 2007.
- [55] L. Chan, S. Gosangari, K. Watkin, and B. Cunningham, "Label-free Imaging of Cancer Cells using Photonic Crystal Biosensors and Application to Cytotoxicity Screening of a Natural Compound Library," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 132, no. 2, pp. 418–425, 2008.

- [56] L. L. Chan, M. Pineda, J. T. Heeres, P. J. Hergenrother, and B. T. Cunningham, "A General Method for Discovering Inhibitors of Protein-DNA Interactions using Photonic Crystal Biosensors." *ACS Chemical Biology*, vol. 3, no. 7, pp. 437–448, 2008.
- [57] W. Zhang, N. Ganesh, I. D. Block, and B. T. Cunningham, "High Sensitivity Photonic Crystal Biosensor Incorporating Nanorod Structures for Enhanced Surface Area," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 131, no. 1, pp. 279–284, 2008.
- [58] C.-S. Jao and H. Y. Lin, "Ultrasensitive Guided-mode Resonance Biosensors Superimposed with Vertical-sidewall Roughness," *Applied Optics*, vol. 50, no. 26, pp. 5139–5148, 2011.
- [59] Y. Nazirizadeh, U. Bog, S. Sekula, T. Mappes, U. Lemmer, and M. Gerken, "Low-cost Label-free Biosensors using Photonic Crystals Embedded Between Crossed Polarizers." *Optics Express*, vol. 18, no. 18, pp. 19 120–19 128, 2010.
- [60] N. Skivesen, A. Têtu, M. Kristensen, J. Kjems, L. H. Frandsen, and P. I. Borel, "Photonic-Crystal Waveguide Biosensor." *Optics Express*, vol. 15, no. 6, pp. 3169–3176, 2007.
- [61] S. C. Buswell, V. A. Wright, J. M. Buriak, V. Van, and S. Evoy, "Specific Detection of Proteins using Photonic Crystal Waveguides." *Optics Express*, vol. 16, no. 20, pp. 15 949–15 957, 2008.
- [62] J. Topolancik, P. Bhattacharya, J. Sabarinathan, and P.-C. Yu, "Fluid Detection with Photonic Crystal-Based Multichannel Waveguides," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 8, pp. 1143–1145, 2003.
- [63] M. R. Lee and P. M. Fauchet, "Two-Dimensional Silicon Photonic Crystal based Biosensing Platform for Protein Detection." *Optics Express*, vol. 15, no. 8, pp. 4530–4535, 2007.
- [64] S. Zlatanovic, L. W. Mirkarimi, M. M. Sigalas, M. A. Bynum, E. Chow, K. M. Robotti, G. W. Burr, S. Esener, and A. Grot, "Photonic Crystal Microcavity Sensor for Ultracompact Monitoring of Reaction Kinetics and Protein Concentration," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 141, no. 1, pp. 13–19, 2009.
- [65] D. Dorfner, T. Zabel, T. Hürlimann, N. Hauke, L. Frandsen, U. Rant, G. Abstreiter, and J. Finley, "Photonic Crystal Nanostructures for Optical Biosensing Applications," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 24, no. 12, pp. 3688–3692, 2009.
- [66] S. Pal, E. Guillermain, R. Sriram, B. Miller, and P. Fauchet, "Microcavities in Photonic Crystal Waveguides for Biosensor Applications," *Proceedings of SPIE*, vol. 7553, p. 755304, 2010.

-
- [67] S. Mandal, J. M. Goddard, and D. Erickson, "A Multiplexed Optofluidic Biomolecular Sensor for Low Mass Detection," *Lab on a Chip*, vol. 9, no. 20, pp. 2924–2932, 2009.
- [68] M. J. Bloemer and M. Scalora, "Transmissive Properties of Ag/MgF₂ Photonic Band Gaps," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 14, pp. 1676–1678, 1998.
- [69] G. Ma, J. Shen, Z. Zhang, Z. Hua, and S. H. Tang, "Ultrafast All-optical Switching in One-Dimensional Photonic Crystal with Two Defects." *Optics Express*, vol. 14, no. 2, pp. 858–865, 2006.
- [70] H.-Y. Lee, H. Makino, T. Yao, and A. Tanaka, "Si-based Omnidirectional Reflector and Transmission Filter Optimized at a Wavelength of 1.55 μm ," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 24, p. 4502, 2002.
- [71] M. Patrini, M. Galli, M. Belotti, L. C. Andreani, G. Guizzetti, G. Pucker, A. Lui, P. Bellutti, and L. Pavesi, "Optical Response of One-dimensional (Si/SiO₂)_m Photonic Crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 4, p. 1816, 2002.
- [72] J. Bellessa, S. Rabaste, J. C. Plenet, J. Dumas, J. Mugnier, and O. Marty, "Eu³⁺-doped Microcavities Fabricated by Sol-Gel Process," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 14, p. 2142, 2001.
- [73] K. M. Chen, A. W. Sparks, H.-C. Luan, D. R. Lim, K. Wada, and L. C. Kimerling, "SiO₂/TiO₂ Omnidirectional Reflector and Microcavity Resonator via the Sol-Gel Method," *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 24, p. 3805, 1999.
- [74] I. Block, L. Chan, and B. Cunningham, "Large-area Submicron Replica Molding of Porous Low-k Dielectric Films and Application to Photonic Crystal Biosensor Fabrication," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, no. 4, pp. 603–608, 2007.
- [75] C. J. Choi and B. T. Cunningham, "Single-step Fabrication and Characterization of Photonic Crystal Biosensors with Polymer Microfluidic Channels." *Lab on a Chip*, vol. 6, no. 10, pp. 1373–80, 2006.
- [76] E. Cho, B. Kim, S. Choi, J. Han, J. Jin, J. Lim, Y. Heo, S. Kim, G. Y. Sung, and S. Kang, "Design and Fabrication of Label-Free Biochip Using a Guided Mode Resonance Filter with Nano Grating Structures by Injection Molding Process," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, no. 1, pp. 417–421, 2011.
- [77] N. Zaytseva, W. Miller, V. Goral, J. Hepburn, and Y. Fang, "Microfluidic Resonant Waveguide Grating Biosensor System for Whole Cell Sensing," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 16, p. 163703, 2011.
- [78] M. C. Y. Huang, C. F. R. Mateus, J. E. Foley, R. Beatty, B. T. Cunningham, and C. J. Chang-Hasnain, "VCSEL Optoelectronic Biosensor for Detection of Infectious Diseases," *Photonic Technology Letters*, vol. 20, no. 6, pp. 443–445, 2008.

- [79] Y. Fang, A. M. Ferrie, N. H. Fontaine, J. Mauro, and J. Balakrishnan, "Resonant Waveguide Grating Biosensor for Living Cell Sensing," *Biophysical Journal*, vol. 91, no. 5, pp. 1925–1940, 2006.
- [80] M. C. Petty, *Molecular Electronics*. West Sussex, England: John Wiley & Sons, Ltd., 2007.
- [81] M. Schwoerer and H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [82] M. Wautelet *et al.*, *Nanotechnologie*. München: Oldenbourg Verlag, 2008.
- [83] R. Pregla, *Grundlagen der Elektrotechnik*, 6th ed. Heidelberg: Hüthig Verlag, 2001.
- [84] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, and K. Leo, "White Organic Light-emitting Diodes with Fluorescent Tube Efficiency." *Nature*, vol. 459, no. 7244, pp. 234–8, 2009.
- [85] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, "Electroluminescence in Organic Crystals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38, no. 8, p. 2042, 1963.
- [86] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic Electroluminescent Diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 51, no. 12, p. 913, 1987.
- [87] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, "Light-emitting Diodes based on Conjugated Polymers," *Nature*, vol. 347, pp. 539–541, 1990.
- [88] B. Riedel, J. Hauss, M. Aichholz, A. Gall, U. Lemmer, and M. Gerken, "Polymer Light Emitting Diodes containing Nanoparticle Clusters for Improved Efficiency," *Organic Electronics*, vol. 11, no. 7, pp. 1172–1175, 2010.
- [89] S. R. Forrest, "The Road to High Efficiency Organic Light Emitting Devices," *Organic Electronics*, vol. 4, no. 2-3, pp. 45–48, 2003.
- [90] J. H. Youn, S. J. Baek, H. P. Kim, D. H. Nam, Y. Lee, J. G. Lee, and J. Jang, "Improving the Lifetime of a Polymer Light-emitting Diode by Introducing Solution Processed Tungsten-oxide," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, no. 19, p. 3250, 2013.
- [91] H. Kallmann and M. Pope, "Photovoltaic Effect in Organic Crystals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 30, no. 2, p. 585, 1959.
- [92] B. C. Thompson and J. M. J. Fréchet, "Polymer-Fulleren-Solarzellen," *Angewandte Chemie*, vol. 120, no. 1, pp. 62–82, 2008.
- [93] C. W. Tang, "Photovoltaic Effects of Metal-Chlorophyll-a-Metal Sandwich Cells," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 62, no. 6, p. 2139, 1975.

-
- [94] C. W. Tang, "Two-Layer Organic Photovoltaic Cell," *Applied Physics Letters*, vol. 48, no. 2, p. 183, 1986.
- [95] J. Huang and J. DeMello, "An Introduction to Organic Photodetectors," in *Organic Electronics in Sensors and Biotechnology*, R. Shinar and J. Shinar, Eds. United States: McGraw-Hill, 2009.
- [96] P. W. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. Koster, and D. E. Markov, "Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 12, pp. 1551–1566, 2007.
- [97] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, "For the Bright Future – Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%." *Advanced Materials*, vol. 22, no. 20, pp. E135–E138, 2010.
- [98] R. F. Service, "Outlook Brightens for Plastic Solar Cells," *Science*, vol. 332, p. 293, 2011.
- [99] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, and N. B. Larsen, "Studies of Spin-coated Polymer Films," *Annual Reports Section C (Physical Chemistry)*, vol. 101, pp. 174–201, 2005.
- [100] L. Bürgi, R. Pfeiffer, M. Muecklich, P. Metzler, M. Kiy, and C. Winnewisser, "Optical Proximity and Touch Sensors based on Monolithically Integrated Polymer Photodiodes and Polymer LEDs," *Organic Electronics*, vol. 7, no. 2, pp. 114–120, 2006.
- [101] G. N. Taylor and T. M. Wolf, "Oxygen Plasma Removal of Thin Polymer Films," *Polymer Engineering and Science*, vol. 20, no. 16, pp. 1087–1092, 1980.
- [102] C. C. Wu, J. C. Sturm, R. A. Register, and M. E. Thompson, "Integrated Three-Color Organic Light-Emitting Devices," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 21, p. 3117, 1996.
- [103] T. Terashita, I. Yamamoto, S. Naka, H. Okada, and H. Onnagawa, "Fully Self-Aligned Organic Electroluminescent Devices with Dual Sidewall Structures," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. 9, pp. 1076–1078, 1999.
- [104] G. Gu, D. Z. Garbuzov, P. E. Burrows, S. Venkatesh, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, "High-External-Quantum-Efficiency Organic Light-Emitting Devices." *Optics Letters*, vol. 22, no. 6, pp. 396–398, 1997.
- [105] K. Saxena, V. Jain, and D. S. Mehta, "A Review on the Light Extraction Techniques in Organic Electroluminescent Devices," *Optical Materials*, vol. 32, no. 1, pp. 221–233, 2009.
- [106] M.-H. Lu and J. C. Sturm, "External Coupling Efficiency in Planar Organic Light-Emitting Devices," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 13, p. 1927, 2001.

- [107] C. F. Madigan, M.-H. Lu, and J. C. Sturm, "Improvement of Output Coupling Efficiency of Organic Light-Emitting Diodes by Backside Substrate Modification," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 13, p. 1650, 2000.
- [108] H. J. Bolink, E. Coronado, J. Orozco, and M. Sessolo, "Efficient Polymer Light-Emitting Diode Using Air-Stable Metal Oxides as Electrodes," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 1, pp. 79–82, 2009.
- [109] D. J. Milliron, I. G. Hill, C. Shen, A. Kahn, and J. Schwartz, "Surface Oxidation Activates Indium Tin Oxide for Hole Injection," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 1, p. 572, 2000.
- [110] L. S. Roman, M. Berggren, and O. Inganäs, "Polymer Diodes with High Rectification," *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 22, p. 3557, 1999.
- [111] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, and a. Kahn, "Surface Modification of Indium Tin Oxide by Plasma Treatment: An Effective Method to Improve the Efficiency, Brightness, and Reliability of Organic Light Emitting Devices," *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 11, p. 1348, 1997.
- [112] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future," *Advanced Materials*, vol. 12, no. 7, pp. 481–494, 2000.
- [113] M. Bajpai, K. Kumari, R. Srivastava, M. Kamalasanan, R. Tiwari, and S. Chand, "Electric Field and Temperature Dependence of Hole Mobility in Electroluminescent PDY 132 Polymer Thin Films," *Solid State Communications*, vol. 150, no. 13-14, pp. 581–584, 2010.
- [114] G. E. Jabbour, Y. Kawabe, S. E. Shaheen, J. F. Wang, M. M. Morrell, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, "Highly Efficient and Bright Organic Electroluminescent Devices with an Aluminum Cathode," *Applied Physics Letters*, vol. 71, no. 13, pp. 1762–1764, 1997.
- [115] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, "Enhanced Electron Injection in Organic Electroluminescence Devices using an Al/LiF Electrode," *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. January, pp. 152–154, 1997.
- [116] S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, M. M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M.-F. Nabor, R. Schlaf, E. A. Mash, and N. R. Armstrong, "Bright Blue Organic Light-Emitting Diode with Improved Color Purity Using a LiF/Al Cathode," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 4, p. 2324, 1998.
- [117] R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, G. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian, and N. R. Armstrong, "Photoemission Spectroscopy of LiF coated Al and Pt Electrodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 12, p. 6729, 1998.

-
- [118] J. Huang, G. Li, and Y. Yang, "Influence of Composition and Heat-Treatment on the Charge Transport Properties of Poly(3-hexylthiophene) and [6,6]-Phenyl C₆₁-butyric Acid Methyl Ester Blends," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 11, p. 112105, 2005.
- [119] V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li, and Y. Yang, "Absorption Spectra Modification in Poly(3-hexylthiophene):Methanofullerene Blend Thin Films," *Chemical Physics Letters*, vol. 411, no. 1-3, pp. 138–143, 2005.
- [120] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, and P. Denk, "Effect of LiF/Metal Electrodes on the Performance of Plastic Solar Cells," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 7, pp. 1288–1290, 2002.
- [121] J. Sheats and D. Roitman, "Failure Modes in Polymer-based Light-emitting Diodes," *Synthetic Metals*, vol. 95, pp. 79–85, 1998.
- [122] H. Aziz, Z. Popovic, C. P. Tripp, N.-X. Hu, A.-M. Hor, and G. Xu, "Degradation Processes at the Cathode/Organic Interface in Organic Light Emitting Devices with Mg:Ag Cathodes," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 21, pp. 2642–2644, 1998.
- [123] M. K. Fung, Z. Q. Gao, C. S. Lee, and S. T. Lee, "Inhibition of Dark Spots Growth in Organic Electroluminescent Devices," *Chemical Physics Letters*, vol. 333, pp. 432–436, 2001.
- [124] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, and M. E. Thompson, "Reliability and Degradation of Organic Light Emitting Devices," *Applied Physics Letters*, vol. 65, pp. 2922–2924, 1994.
- [125] S. Z. Zardareh and F. A. Boroumand, "Degradation in Organic Light Emitting Diodes," *International Journal of Electrical and Computer Engineering*, vol. 4, no. 11, pp. 701–704, 2009.
- [126] S. F. Lim, W. Wang, and S. J. Chua, "Degradation of Organic Light-emitting Devices due to Formation and Growth of Dark Spots," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 85, no. 2-3, pp. 154–159, 2001.
- [127] P. F. Smith, P. Gerroir, S. Xie, A. M. Hor, Z. Popovic, and M. L. Hair, "Degradation of Organic Electroluminescent Devices. Evidence for the Occurrence of Spherulitic Crystallization in the Hole Transport Layer," *Langmuir*, vol. 14, no. 20, pp. 5946–5950, 1998.
- [128] H. Aziz, Z. Popovic, S. Xie, A.-M. Hor, N.-X. Hu, C. Tripp, and G. Xu, "Humidity-induced Crystallization of Tris(8-Hydroxyquinoline) Aluminum Layers in Organic Light-Emitting Devices," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 7, p. 756, 1998.

- [129] V. Savvateev, A. Yakimov, D. Davidov, R. Pogreb, R. Neumann, and Y. Avny, "Degradation of Nonencapsulated Polymer-based Light-emitting Diodes: Noise and Morphology," *Applied Physics Letters*, vol. 71, no. 23, pp. 3344–3346, 1997.
- [130] J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. N. Miller, D. M. Roitman, J. R. Sheats, and R. L. Moon, "Formation and Growth of Black Spots in Organic Light-Emitting Diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, no. 10, pp. 6002–6007, 1996.
- [131] T. Zyung and J.-J. Kim, "Photodegradation of Poly(p-phenylenevinylene) by Laser Light at the Peak Wavelength of Electroluminescence," *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 23, pp. 3420–3422, 1995.
- [132] D. G. J. Sutherland, J. A. Carlisle, P. Elliker, G. Fox, T. W. Hagler, I. Jimenez, H. W. Lee, K. Pakbaz, L. J. Terminello, S. C. Williams, F. J. Himpsel, D. K. Shuh, W. M. Tong, J. J. Jia, T. A. Callcott, and D. L. Ederer, "Photo-oxidation of Electroluminescent Polymers studied by Core-level Photoabsorption Spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 15, p. 2046, 1996.
- [133] B. Cumpston and K. Jensen, "Photo-oxidation of Electroluminescent Polymers," *Trends in Polymer Science*, vol. 4, no. 5, pp. 151–157, 1996.
- [134] F. J. J. Janssen, L. J. van Ijzendoorn, H. F. M. Schoo, J. M. Sturm, G. G. Andersson, A. W. Denier van der Gon, H. H. Brongersma, and M. J. A. de Voigt, "Degradation Effects in Poly Para-phenylene Vinylene Derivatives due to Controlled Oxygen Exposure," *Synthetic Metals*, vol. 131, pp. 167–174, 2002.
- [135] G. H. Gelinck and J. M. Warman, "The Effect of Photo-oxidation on the Photoconductivity of Isolated Polyphenylenevinylene Chains," *Chemical Physics Letters*, vol. 277, pp. 361–366, 1997.
- [136] S. Marciniak, X. Crispin, K. Uvdal, M. Trzcinski, J. Birgerson, L. Groenendaal, F. Louwet, and W. Salaneck, "Light Induced Damage in Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) and its Derivatives studied by Photoelectron Spectroscopy," *Synthetic Metals*, vol. 141, no. 1-2, pp. 67–73, 2004.
- [137] A. M. Nardes, M. Kemerink, M. M. de Kok, E. Vinken, K. Maturova, and R. A. J. Janssen, "Conductivity, Work Function, and Environmental Stability of PEDOT:PSS thin Films treated with Sorbitol," *Organic Electronics*, vol. 9, no. 5, pp. 727–734, 2008.
- [138] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. D. Bradley, and J. R. Durrant, "Degradation of Organic Solar Cells due to Air Exposure," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 20, pp. 3520–3530, 2006.
- [139] G. Bamberg, F. Baur, and M. Krapp, *Statistik*, 16th ed. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2011.

- [140] M. Werner, *Signale und Systeme*, 3rd ed. Wiesbaden: Vieweg und Teubner, 2008.
- [141] www.antonpaar.com (aufgerufen am 30.07.2013).
- [142] C. Kluge, P. Metz, B. Ripke, Y. Nazirizadeh, and M. Gerken, "Integrated Refractometer Design with Directional Light Source," *Photonics Conference (PHO), 2011 IEEE*, vol. 6, pp. 471–472, 2011.
- [143] E. Hecht, *Optik*, 4th ed. München: Oldenbourg Verlag, 2002.
- [144] Y. Nazirizadeh, J. Müller, U. Geyer, D. Schelle, E.-B. Kley, A. Tünnermann, U. Lemmer, and M. Gerken, "Optical Characterization of Photonic Crystal Slabs using Orthogonally Oriented Polarization Filters." *Optics Express*, vol. 16, no. 10, pp. 7153–60, 2008.
- [145] U. Geyer, J. Hauss, B. Riedel, S. Gleiss, U. Lemmer, and M. Gerken, "Large-scale Patterning of Indium Tin Oxide Electrodes for Guided Mode Extraction from Organic Light-emitting Diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 9, p. 093111, 2008.
- [146] *AMONIL & AMOPRIME Data Sheet*, AMO GmbH, 2013.
- [147] *Datenblatt UV-Handlampe*, Beltron GmbH, 2013.
- [148] F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch, and H. Schmidt, *Optik für Ingenieure*, 4th ed. Berlin: Springer Verlag, 2002.
- [149] Z. S. Liu, S. Tibuleac, D. Shin, P. P. Young, and R. Magnusson, "High-efficiency Guided-mode Resonance Filter." *Optics Letters*, vol. 23, no. 19, pp. 1556–1558, 1998.
- [150] K. S. Yee, "Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell's Equations in Isotropic Media," *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 14, no. 8, pp. 302–307, 1966.
- [151] www.lumerical.com.
- [152] *Data Sheet Norland Index Matching Liquid 150*, Norland Products Inc.
- [153] www.radiantzemax.com.
- [154] F. Rahadian, T. Masada, and I. Fujieda, "Integration of Multiple Organic Light Emitting Diodes and a Lens for Emission Angle Control," *IEICE Transactions on Electronics*, vol. E91-C, no. 10, pp. 1536–1541, 2008.
- [155] R. Blankenburg, P. Meller, H. Ringsdorf, and C. Salesse, "Interaction between Biotin Lipids and Streptavidin in Monolayers: Formation of Oriented Two-dimensional Protein Domains Induced by Surface Recognition." *Biochemistry*, vol. 28, no. 20, pp. 8214–21, 1989.

- [156] L. Chaiet and F. Wolf, "The Properties of Streptavidin, a Biotin-Binding Protein Produced by Streptomyces," *Archives of Biochemistry and Biophysics*, vol. 89, pp. 1–5, 1964.
- [157] M. Wilchek and E. Bayer, "The Avidin-Biotin Complex in Bioanalytical Applications," *Analytical Biochemistry*, vol. 171, pp. 1–32, 1988.
- [158] H. H. Weetall, "Preparation of Immobilized Proteins Covalently Coupled Through Silane Coupling Agents to Inorganic Supports," *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 41, no. 3, pp. 157–88, 1993.
- [159] B. Riedel, J. Hauss, U. Geyer, J. Guetlein, U. Lemmer, and M. Gerken, "Enhancing Outcoupling Efficiency of Indium-tin-oxide-free Organic Light-emitting Diodes via Nanostructured High Index Layers," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 24, p. 243302, 2010.
- [160] J. Hauss, B. Riedel, S. Gleiss, U. Geyer, U. Lemmer, and M. Gerken, "Periodic Nanostructuring for Guided Mode Extraction in Organic Light-emitting Diodes," *Journal of Photonics for Energy*, vol. 1, p. 011012, 2011.
- [161] C. Kluge, M. Rädler, A. Pradana, M. Bremer, P.-J. Jakobs, N. Barié, M. Guttman, and M. Gerken, "Extraction of Guided Modes from Organic Emission Layers by Compound Binary Gratings." *Optics Letters*, vol. 37, no. 13, pp. 2646–2648, 2012.
- [162] R. Magnusson, D. Wawro, S. Zimmerman, and Y. Ding, "Resonant Photonic Biosensors with Polarization-Based Multiparametric Discrimination in Each Channel," *Sensors*, vol. 11, no. 2, pp. 1476–1488, 2011.
- [163] M. F. Pineda, L. L.-Y. Chan, T. Kuhlenschmidt, C. J. Choi, M. Kuhlenschmidt, and B. T. Cunningham, "Rapid Specific and Label-Free Detection of Porcine Rotavirus Using Photonic Crystal Biosensors," *IEEE Sensors*, vol. 9, no. 4, pp. 470–477, 2009.

Eigene Publikationen

- [164] **D. Threm**, Y. Nazirizadeh, and M. Gerken, “Photonic Crystal Biosensors towards On-Chip Integration,” *Journal of Biophotonics*, vol. 5, no. 8 - 9, pp. 601 – 616, 2012.
- [165] **D. Threm**, J. L. Gugat, A. Pradana, M. Rädler, J. Mikat, and M. Gerken, “Self-aligned Integration of Spin-coated Organic Light-Emitting Diodes and Photodetectors on a Single Substrate,” *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 24, no. 11, pp. 912 – 914, 2012.
- [166] **D. Threm**, Y. Nazirizadeh, A. Pradana, M. Rädler, J. Mikat, and M. Gerken, “Integrated Organic Optoelectronic System for Refractometric Measurements,” in *Proceeding 16th International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics - OMN 2011*, Istanbul, 2011.
- [167] A. Pradana, **D. Threm**, M. Rädler, and M. Gerken, “Integration of two Different Spin-coated Optoelectronic Devices on a Single Substrate,” in *Proceeding 4th International Symposium Technologies for Polymer Electronics - TPE 10*, Rudolstadt, 2010.

Konferenzpräsentationen

- **D. Threm**, Y. Nazirizadeh, and M. Gerken, “Label-Free Biosensor with Integrated Organic Optoelectronic System,” *3rd International Conference on Bio-Sensing Technology*, Sitges (Spanien), 12. - 15. Mai 2013, Posterpräsentation.
- **D. Threm**, Y. Nazirizadeh, and M. Gerken, “Compact Biosensor with Organic Optoelectronic Devices,” *Gordon Research Conference on Bioanalytical Sensors*, Newport, RI (USA), 17. - 22. Juni 2012, Posterpräsentation.
- **D. Threm**, Y. Nazirizadeh, and M. Gerken, “Compact Biosensor with Organic Optoelectronic Devices,” *Gordon Research Seminar on Bioanalytical Sensors*, Newport, RI (USA), 16. - 17. Juni 2012, Posterpräsentation.
- **D. Threm**, Y. Nazirizadeh, A. Pradana, M. Rädler, J. Mikat, and M. Gerken, “Integrated organic optoelectronic system for refractometric measurements,” *16th International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics - OMN 2011*, Istanbul (Türkei), 8. - 11. August 2011, Vortrag.
- A. Pradana, **D. Threm**, M. Rädler, and M. Gerken, “Integration of two different spin-coated optoelectronic devices on a single substrate,” *4th International Symposium Technologies for Polymer Electronics - TPE 10*, Rudolstadt (Deutschland), 18. - 20. Mai 2010, Posterpräsentation.

Betreute Arbeiten

Teile der in Kapitel 3 vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen der von mir betreuten Abschlussarbeiten erzielt:

- Jascha Lukas Gugat,
„Erhöhung der Empfindlichkeit von Chiplaboren für optische Messungen“
Diplomarbeit, April 2012.
- Jascha Lukas Gugat,
„Optimierung von OLEDs für Chiplabore“
Studienarbeit, Februar 2011.

Abbildungsverzeichnis

1.1	<i>Schematische Darstellung der Integrationsschritte hin zu einem optischen Lab-on-a-Chip-System: Zum einen wurden in dieser Arbeit OLEDs und OPDs auf einem Substrat zu einem kompakten Messsystem integriert, mit dem refraktometrische Messungen möglich sind. Zum anderen wurden photonische Kristalle biologisch funktionalisiert, um die Anbindung von Proteinen an der Oberfläche zu detektieren. Die Integration der Einzelelemente ergibt das Lab-on-a-Chip-System.</i>	5
1.2	<i>Schematische Darstellung des Messsystems für refraktometrische Messungen. OLED und OPD sind auf einer Substratseite integriert, so dass die Rückseite als Messfläche zur Verfügung steht.</i>	6
1.3	<i>Schematische Darstellung der beiden Realisierungsansätze des Lab-on-a-Chip-Systems. (a) Transversaler Aufbau: Durch gekreuzte Polarisationsfilter (braun dargestellt) wird das Anregungslicht unterdrückt. (b) Lateraler Aufbau: Das Anregungslicht wird durch einen Zirkularpolarisator unterdrückt.</i>	6
2.1	<i>Schematische Darstellung der Anbindung eines Analyten an die Oberfläche des Bioelements. Der Signalwandler wandelt die Anbindung in ein detektierbares Signal um. Befindet sich eine andere Substanz auf der Oberfläche, findet keine Anbindung statt und es ist kein Signal messbar (nach [31]).</i>	10
2.2	<i>(a) Schematische Darstellung der Anbindung eines Analyten an ein an der Oberfläche immobilisiertes Fängermolekül. Der Biosensor wird in Reflexion betrieben, Lichtquelle und Detektor befinden sich auf der Unterseite. (b) Charakteristische Signalantwort bei einem Anbindungsprozess: Basislinie (A), Assoziationsphase (B), Sättigungsphase (C), Dissoziationsphase (D) sowie Regeneration und Rückkehr zur Basislinie (E). (nach [33]).</i>	11
2.3	<i>Schematische Darstellung von einem (a) eindimensionalen, (b) zweidimensionalen und (c) dreidimensionalen photonischen Kristall. Die verschiedenen Graustufen spiegeln Materialien mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten wider. Entscheidend ist die Periodizität entlang einer oder mehrerer Richtungen (nach [34]).</i>	12
2.4	<i>Schematische Darstellung einer transversal elektromagnetischen ebenen Welle. Die Vektoren \vec{E}, \vec{H} und \vec{k} sind zueinander orthogonal. Die Wellenfronten breiten sich in Richtung des Wellenvektors \vec{k} aus (nach [38]).</i>	15

2.5	<i>Schematische Darstellung von planaren photonischen Kristallen. (a) Planare photonische Kristalle mit einer linearen Gitterstruktur weisen eine Periodizität der Permittivität in eine Richtung auf, während (b) planare photonische Kristalle mit quadratisch angeordneten Löchern in der Hochindexschicht eine Periodizität in zwei Richtungen aufweisen.</i>	15
2.6	<i>Ausbreitung von Lichtstrahlen in einem Wellenleiter mit Gitterstruktur (nach [41]).</i>	16
2.7	<i>Schematische Darstellung der Resonanzverschiebung bei einer Erhöhung des effektiven Brechungsindex.</i>	17
2.8	<i>Schematische Darstellung verschiedener Arten von photonischen Kristallen, die in der Biosensorik zum Einsatz kommen: (a) 1D photonischer Kristall, (b) planarer photonischer Kristall, (c) planarer photonischer Kristall mit Wellenleiter und (d) planarer photonischer Kristall mit Wellenleiter und Mikrokavität.</i>	19
2.9	<i>(a) Prinzipieller Aufbau einer OLED und (b) schematische Darstellung der Ladungsträgerprozesse einer Einschicht-OLED (nach [81]).</i>	24
2.10	<i>Prinzipieller Aufbau eines Zweischicht-OPD (a) und eines Heteroübergangs (c). Die entsprechenden Ladungsträgerprozesse sind für den Zweischicht-OPD (b) und für den Heteroübergang (d) dargestellt ((a) und (c) nach [95], (b) und (d) nach [96]).</i>	27
3.1	<i>Schematische Darstellung des Spin-Coating-Prozesses: (a) Aufbringen des flüssigen Polymers, (b) gleichmäßige Verteilung des Polymers durch Rotation und (c) Verdampfen des Lösungsmittels.</i>	30
3.2	<i>Befinden sich OLED und OPD auf einer Seite eines Glassubstrates können die im Glas geführten Anteile des Lichtes am OPD detektiert werden.</i>	32
3.3	<i>Die in der OLED erzeugte Lumineszenz bleibt entweder in der OLED gefangen, oder kann in das Substrat einkoppeln bzw. aus dem Substrat auskoppeln. Dies ist abhängig vom Auskoppelungswinkel der Emission (nach [8]).</i>	32
3.4	<i>Anteil des OLED-Lichtes im Glassubstrat als Funktion des Brechungsindex des Analyten. Mit zunehmendem Brechungsindex sinkt der im Glassubstrat geführte Anteil des OLED-Lichtes (nach [8]).</i>	34
3.5	<i>Schematische Darstellung der fotolithografischen Strukturierung: Auf die mit ITO beschichteten Substrate (a) wird eine Fotolackschicht aufgebracht (b). Mit Hilfe einer Belichtungsmaske (c) wird das Substrat mit dem Maskaligner mit UV-Licht belichtet (d). So erfolgt ein Übertrag der Struktur in den Fotolack (e). Durch nasschemisches Ätzen mit HCl wird diese Struktur in die ITO-Schicht übertragen (f). Durch Entfernen des Fotolacks erhält man die gewünschte Struktur in der ITO-Schicht (g).</i>	36
3.6	<i>Das Banddiagramm einer OLED bestehend aus einer ITO-Anode, PEDOT:PSS, Super Yellow und einer Kathode aus LiF/Al zeigt die aufeinander abgestimmten Energieniveaus.</i>	38

3.7	<i>Das Banddiagramm eines OPD zeigt die Energieniveaus der jeweiligen Schichten: ITO-Anode, PEDOT:PSS, PCBM:P3HT und einer Kathode aus LiF/Al.</i>	39
3.8	<i>Fotografie der (a) Oberseite und (b) Unterseite des hergestellten integrierten Systems. Es wurden zwei OLEDs und zwei OPDs auf einem Substrat realisiert.</i>	40
3.9	<i>Schematische Darstellung der Schritte zur Herstellung von OLED und OPD auf einem Substrat: (a) vorstrukturiertes ITO-Substrat, durch Spin-Coating aufgebrauchte (b) PEDOT:PSS- und (c) Super Yellow-Schicht, (d) aufgedampfte LiF/Al-Kathode der OLED, (e) Sauerstoffplasma um Organik zu entfernen, (f) OLED-Substrat nach Sauerstoffplasmabehandlung, (g) durch Spin-Coating aufgebrauchte PCBM:P3HT-Schicht, (h) aufgedampfte LiF/Al-Kathode des OPD, (i) Sauerstoffplasmabehandlung um Organik zu entfernen, (j) integriertes System: nasschemisch prozessierte OLED und OPD auf einem Substrat.</i>	41
3.10	<i>Degradierung der Leuchtfläche am Rand einer OLED durch natürliche Atmosphäre.</i>	43
3.11	<i>Lichtmikroskopbild der aktiven Leuchtfläche einer OLED: (a) vor und (b) nach der ersten Sauerstoffplasmabehandlung. Das Sauerstoffplasma hat keine Auswirkungen auf die Leuchtfläche.</i>	45
3.12	<i>Lichtmikroskopbild der Oberfläche: (a) vor, (b) und (c) nach dem Spin-Coating von PCBM:P3HT. Deutliche Verringerung der Defekte durch dickere Al-Kathode (c).</i>	46
3.13	<i>Aufnahmen der Leuchtfläche direkt nach der Fertigstellung des Systems. Leuchtfläche einer OLED mit einer (a) 170 nm und (b) 260 nm dicken Al-Kathode. Durch eine dickere Al-Kathode ist die OLED besser geschützt und es entstehen weniger Defekte in der Leuchtfläche.</i>	47
3.14	<i>OLED-Emissionsspektrum vor und nach der zweiten Sauerstoffplasmabehandlung sowie einer unbehandelten Referenzprobe.</i>	47
3.15	<i>Strom-Spannungscharakteristik der OLED vor und nach Spin-Coating von PCBM:P3HT.</i>	48
3.16	<i>(a) Strom-Spannungscharakteristik des OPDs: Dunkelkennlinien sowie Verhalten bei unterschiedlichen Bestrahlungsstärken. (b) Linearer Zusammenhang zwischen Lichtintensität und Photostrom.</i>	50
3.17	<i>Strom-Spannungscharakteristik des OPDs vor und nach der Sauerstoffplasmabehandlung.</i>	51
3.18	<i>OLED-Emission und OPD-Absorption weisen eine Überschneidung in einem großen Wellenlängenbereich auf.</i>	52
3.19	<i>Modulation der OLED-Spannung zwischen 0 und 5 V und gemessener OPD-Strom über der Zeit. Die Änderung des OPD-Stroms bestätigt die Funktionsfähigkeit des hergestellten Systems.</i>	53

3.20	<i>Schematische Darstellung des im Substrat geführten Anteils des Lichts abhängig vom Brechungsindex auf der Rückseite des Sensorchips. Bei höherem Brechungsindex wird mehr Licht aus dem Substrat ausgekoppelt und weniger Licht im Glassubstrat zum Detektor geführt.</i>	54
3.21	<i>(a) Schematische Darstellung und (b) Foto des Messaufbaus für refraktometrische Messungen. Auf der Rückseite des OLED-OPD-Substrates wurde durch einen O-Ring eine Durchflusszelle realisiert, deren Zu- und Ablauf durch Flügelkanülen ermöglicht wurde. OLED und OPD wurden mit Kontaktstiften von außen kontaktiert.</i>	55
3.22	<i>Messung des OPD-Stroms bei OLED-Spannungsmodulation und unterschiedlichen Analyten in der Durchflusszelle.</i>	56
3.23	<i>Brechungsindexmessung. Alternierend wurde Analyt (Wasser-Glycerin-Gemisch) und Wasser in die Durchflusszelle injiziert. Der Glycerin-Anteil des Gemischs wurde sukzessive erhöht, um eine Erhöhung des Brechungsindex des Analyten zu erreichen.</i>	57
3.24	<i>Anteil des OLED-Lichtes im Glassubstrat als Funktion des Brechungsindex des Analyten. Die Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten (siehe Kapitel 3.1).</i>	58
4.1	<i>OLED-Emission und OPD-Absorption. Die Resonanz des photonischen Kristalls sollte auf den abfallenden Flanken des OLED- und des OPD-Spektrums liegen (grün markierter Bereich), um eine Verstärkung der Intensitätsverringerng zu erreichen.</i>	63
4.2	<i>Anordnung zur Transmissionsmessung. Der photonische Kristall ist im 45°-Winkel zu den beiden Polarisationsfiltern angeordnet, die orthogonal zueinander stehen (nach [144]).</i>	64
4.3	<i>Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses eines planaren photonischen Kristalls: (a) PDMS-Abdruck des Quarz-Masterstempels, (b) mit Amonil beschichtetes Glassubstrat, (c) Abdruck des PDMS-Stempels in Amonil, (d) Aushärten durch UV-Licht, (e) Lösen des PDMS-Stempels, und (f) gesputterte Hochindexschicht Titandioxid.</i>	66
4.4	<i>AFM-Messungen (a) der Gitterstruktur in der Amonil-Schicht und (b) der Gitterstruktur in der Hochindexschicht (Probe hier mit Siliziumnitrid als Hochindexmaterial).</i>	67
4.5	<i>(a) REM-Aufnahme und (b) FIB-Schnitt eines hergestellten photonischen Kristalls (Probe hier mit Siliziumnitrid als Hochindexmaterial).</i>	67
4.6	<i>Transmissionsmessung eines photonischen Kristalls mit 60nm TiO₂ als Hochindexmaterial mit gekreuzten Polarisationsfiltern zur Bestimmung der Empfindlichkeit.</i>	68

4.7	<i>Transmissionsmessungen eines photonischen Kristalls (lineare Gitterstruktur, Gitterperiodizität 370 nm, Gittertiefe 60 nm) mit einer Hochindexschicht von 60 nm Titandioxid mit gekreuzten Polarisationsfiltern. (a) Winkelabhängigkeit an Luft und (b) Brechungsindexerhöhung durch Wasser auf der Oberfläche und daraus resultierende Rechtsverschiebung der Resonanz für verschiedene Anregungswinkel.</i>	70
4.8	<i>Stückweise Überlagerung der aufgenommenen Resonanzen aus Abbildung 4.7 (a) für Luft: (a) 0 bis 10 Grad, (b) 0 bis 20 Grad, (c) 0 bis 30 Grad, (d) 0 bis 40 Grad.</i>	71
4.9	<i>Transmissionsmessungen eines photonischen Kristalls (lineare Gitterstruktur, Gitterperiodizität 370 nm, Gittertiefe 60 nm) mit einer Hochindexschicht von 60 nm Titandioxid mit gekreuzten Polarisationsfiltern und einer OLED als Anregungslichtquelle.</i>	72
4.10	<i>Abhängigkeit des Resonanzverhaltens von der Schichtdicke: (a) Ist die Schichtdicke zu gering (hier 50 nm), ergibt sich eine Intensitätserhöhung bei einer Brechungsindexerhöhung. (b) Hat die Schicht eine bestimmte Dicke erreicht, ergibt sich keine Intensitätserhöhung (hier 60 nm).</i>	74
4.11	<i>Abhängigkeit des Resonanzverhaltens vom Brechungsindex des Hochindexmaterials: (a) Ist der Brechungsindex zu gering (hier: $n = 1,8$), ergibt sich eine Intensitätserhöhung bei einer Brechungsindexerhöhung. (b) Bei einem Brechungsindex von $n \gtrsim 2$, ergibt sich keine Intensitätserhöhung.</i>	75
4.12	<i>(a) Brechungsindex und (b) Absorptionskoeffizient von SiO als Funktion der Wellenlänge (Quelle: www.refractiveindex.info). In (c) und (d) sind FDTD-Simulationen gezeigt, bei denen der Brechungsindex oberhalb des photonischen Kristalls von $n=1$ auf $n=1,33$ erhöht wurde: (c) Absorptionskoeffizient gleich Null, (d) Absorptionskoeffizient entsprechend den Daten aus (b). Es wurde erneut eine lineare Gitterstruktur mit einer Gitterperiodizität von 370 nm und einer Gittertiefe von 60 nm betrachtet.</i>	76
4.13	<i>(a) Resonanzverschiebung bei kleinen Brechungsindexänderungen. (b) Vergrößerte Darstellung des Bereichs der Resonanzpeaks.</i>	77
4.14	<i>Lineare Intensitätsverringerng bei kleinen Brechungsindexänderungen.</i>	78
4.15	<i>Lineare Gütenverbesserung bei kleinen Brechungsindexänderungen.</i>	78
4.16	<i>Leuchtfläche (5 mm x 5 mm) einer hergestellten OLED.</i>	79
4.17	<i>Schematische Darstellung des Messaufbaus bei transversaler Brechungsindexmessung.</i>	80
4.18	<i>Transmissionsspektrum des Bandpasses (Quelle: www.thorlabs.com). Der Bandpass unterdrückt Licht ab einer Wellenlänge von 700 nm vollständig und besitzt im Bereich von 600 bis 650 nm eine abfallende Flanke.</i>	80
4.19	<i>Messaufbau bei transversaler Brechungsindexmessung. Die Flügelkanülen dienen als Ein- und Ausgang der Durchflusszelle. OLED und OPD werden von außen mit Kontaktstiften kontaktiert.</i>	81
4.20	<i>Schematische Darstellung des Strom-Spannungsverhaltens des OPDs abhängig von der einfallenden Lichtintensität.</i>	82

4.21	<i>Messergebnis bei transversaler Brechungsindexmessung: Statt einer erwarteten Intensitätsverringerng wurde eine Intensitätserhöhung bei höherem Brechungsindex des Analyten gemessen. Dies wird zurückgeführt auf den großen Winkelbereich, der vom OPD detektiert wird.</i>	82
4.22	<i>In x- und y-Richtung winkelaufgelöste Analyse der Intensität am OPD, für den Fall, dass sich (a) Luft und (b) Wasser in der Durchflusszelle befindet. Der Winkelbereich vergrößert sich für Wasser, wodurch eine erhöhte Intensität gemessen wird.</i>	83
4.23	<i>In x- und y-Richtung winkelaufgelöste Analyse der Intensität am OPD, für den Fall, dass sich (a) Luft und (b) Wasser in der Durchflusszelle befindet und eine bikonvexe Linse vor dem OPD eingesetzt wurde. Es wird eine geringere Intensität für Wasser detektiert.</i>	85
4.24	<i>Messergebnis einer transversalen Brechungsindexmessung mit einer Linse vor dem OPD.</i>	85
4.25	<i>In x- und y-Richtung winkelaufgelöste Analyse der Intensität am OPD, für den Fall, dass sich (a) Luft und (b) Wasser in der Durchflusszelle befindet und mit ein Abstand von 8 mm vor dem OPD.</i>	86
4.26	<i>Schematische Darstellung des Messaufbaus bei transversaler Brechungsindexmessung mit einem Abstandhalter vor dem OPD. Bei einem Abstand von 8mm ergibt sich eine gesamte Dicke des Aufbaus von 19mm.</i>	87
4.27	<i>Messergebnis bei Variation der Abstände vor dem OPD.</i>	87
4.28	<i>Ausbreitung der OLED-Emission mit einem Mikrolinsenarray (nach [154]).</i>	88
4.29	<i>In x- und y-Richtung winkelaufgelöste Analyse der Intensität am OPD. (a) Mikrolinsenarray, ohne Blende und (b) mit Mikrolinsenarray und Blende hinter der OLED. In beiden Fällen befindet sich Luft in der Durchflusszelle.</i>	89
4.30	<i>Messergebnis bei Brechungsindexänderung mit einem Abstand von 8mm vor dem OPD.</i>	90
4.31	<i>Schematische Darstellung des Messaufbaus bei lateraler Brechungsindexmessung.</i>	91
4.32	<i>Messaufbaus bei lateraler Brechungsindexmessung. OLED und OPD werden auf einer Seite mit Kontaktstiften kontaktiert.</i>	91
4.33	<i>Messergebnis im lateralen Aufbau. Es wird eine Verringerung des OPD-Stroms bei einer Brechungsindexerhöhung detektiert.</i>	92
4.34	<i>(a) Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Reflexionsmessung mit OLED als Anregungslichtquelle und Spektrometer zur Detektion (b) Resonanzpositionen bei Luft und Wasser in der Durchflusszelle.</i>	93
4.35	<i>Schematische Darstellung der Streptavidin-Anbindung an eine biotinylierte Oberfläche.</i>	95
4.36	<i>Erwartete Resonanzverschiebung bei Proteinanbindung (siehe Kapitel 2.1.1).</i>	95
4.37	<i>(a) Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Transmissionsmessung mit Halogenlampe als Anregungslichtquelle und Spektrometer zur Detektion (b) Gemessene Resonanzverschiebung bei Proteinanbindung.</i>	97

4.38	<i>Exemplarischer Vergleich eines aufgenommenen Spektrums und des angepassten Gauß-Fits zum Messergebnis aus Abbildung 4.37 (b).</i>	98
4.39	<i>(a) Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Transmissionsmessung mit OLED als Anregungslichtquelle und Spektrometer zur Detektion (b) Gemessene Resonanzverschiebung bei Proteinanbindung.</i>	99
4.40	<i>Exemplarischer Vergleich eines aufgenommenen Spektrums und des angepassten Gauß-Fits zum Messergebnis aus Abbildung 4.39 (b).</i>	100
4.41	<i>Intensitätsverlauf zur Resonanzverschiebung aus Abbildung 4.37.</i>	101
4.42	<i>Aufgenommenes Spektrum der Halogenlampe des Mikrokops. Das Spektrum weist bei 610 nm eine ansteigende Flanke auf.</i>	101
4.43	<i>Intensitätsverlauf zur Resonanzverschiebung aus Abbildung 4.39.</i>	102
4.44	<i>Normierte Spektren von OLED, OPD und Bandpass. Bei einer Überlagerung der drei Spektren ergibt sich das hier dargestellte resultierende Spektrum, das zur Gewichtung der simulierten Intensitäten verwendet wurde.</i>	104
4.45	<i>FDTD-Simulationen. Ergebnisse in Reflexion für (a) $n = 1$ (Luft) und (b) $n = 1,33$ (Wasser). Dargestellt sind die Intensitäten als Funktion der Wellenlänge und des Ausfallwinkels.</i>	105
A.1	<i>Für Super Yellow ergibt sich bei den gegebenen Einstellungen des Plasmaveraschers eine Ätzrate von ~ 100 nm pro Minute.</i>	148
A.2	<i>Schichtdickenbestimmung nach jeweils 20s Sauerstoffplasma. Bei gegebenen Einstellungen des Plasmaveraschers ergibt sich eine Abtragerate von ~ 40 nm pro Minute für die PEDOT:PSS-Schicht.</i>	149
A.3	<i>Darstellung der Schichtdickenmessungen (Mittelwerte aus 3 Messungen). Für PCBM:P3HT ergibt sich aus den Profilometermessungen eine Ätzrate von ~ 50 nm pro Minute.</i>	150

Tabellenverzeichnis

3.1	<i>Übersicht über die Spin-Coating-Parameter der unterschiedlichen Materialien und die daraus resultierende Schichtdicke [rpm = Umdrehungen pro Minute, (engl. revolutions per minute)].</i>	37
3.2	<i>Übersicht über die Ätzzraten bei gegebenen Plasmaverascher-Einstellungen (8 sccm O₂, 100 W, 5 x 10⁻⁴ bar).</i>	39
5.1	<i>Vergleich des hier vorgestellten lateralen Messaufbaus mit in der Literatur vorgestellten Biosensoren auf Basis planarer photonischer Kristalle hinsichtlich Integrationsgrad, Empfindlichkeit und Detektionsgrenze. Keines der bisher vorgestellten Messsysteme erreicht die hier vorgestellte Kompaktheit.</i>	112

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskop (engl. <i>atomic force microscope</i>)
Al	Aluminium
APTES	3-Aminopropyltrimethoxysilane
BHJ	Bulk-Heteroübergang (engl. <i>Bulk Heterojunction</i>)
CuPc	Kupfer-Phthalocyanin
CVD	Gasphasenabscheidung (engl. <i>chemical vapor deposition</i>)
ELISA	Immunassay-Verfahren (engl. <i>enzyme linked immunosorbent assay</i>)
eV	Elektronenvolt
FDTD	Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich (engl. <i>finite difference time domain</i>)
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. <i>focused ion beam</i>)
FWHM	Halbwertsbreite (engl. <i>full width at half maximum</i>)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HCl	Salzsäure
HeNe	Helium-Neon
ITO	Indium-Zinn-Oxid (engl. <i>indium tin oxide</i>)
LED	Leuchtdiode
LiF	Lithiumfluorid
LOD	Detektionsgrenze (engl. <i>limit of detection</i>)

LUMO	Tiefstes nicht besetztes Molekülorbital (engl. <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
OLED	Organische Leuchtdiode (engl. <i>organic light-emitting diode</i>)
OPD	Organischer Photodetektor (engl. <i>organic photodetector</i>)
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PBS	Phosphatpuffer (engl. <i>phosphate buffered saline</i>)
PCBM	[6,6] – Phenyl – C ₆₁ – Butansäuremethylester
PCR	Polymerase-Kettenreaktion (engl. <i>polymerase chain reaction</i>)
PDMS	Polydimethylsulfoxid
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylendioxythiophen):Polystyrolsulphonat
Ph-PPV	Phenylsubstituiertes Poly(para-Phenylene-Vinylene)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIE	reaktives Ionenätzen (engl. <i>reactive ion etching</i>)
RIU	Brechungsindexeinheit (engl. <i>refractive index unit</i>)
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl. <i>revolutions per minute</i>)
sccm	Standardkubikzentimeter
Si ₃ N ₄	Siliziumnitrid
SiO	Siliziummonoxid
SMU	Source-Measurement-Unit
TiO ₂	Titandioxid
UHV	Ultrahochvakuum
UV	ultraviolett
TE	transversal elektrisch
TM	transversal magnetisch

Symbole

\vec{B}	magnetische Flussdichte
c	Lichtgeschwindigkeit
\vec{D}	elektrische Flussdichte
\vec{E}	elektrische Feldstärke
E_F	Fermi-Energie
E_g	Bandlücke
ε_0	elektrische Feldkonstante
ε_r	relative Permittivität
\vec{H}	magnetische Feldstärke
\vec{J}	Stromdichte
\vec{k}	Wellenvektor
λ	Wellenlänge
Λ	Gitterperiodizität
μ_0	magnetische Feldkonstante
μ_r	Permeabilitätszahl
n	Brechungsindex
n_{eff}	effektiver Brechungsindex
N	Anzahl der Messdaten
ω	Kreisfrequenz
$\Phi_{B,e}$	Energiebarriere der Elektronen
$\Phi_{B,h}$	Energiebarriere der Löcher
Φ_A	Austrittsarbeit der Anode
Φ_C	Austrittsarbeit der Kathode
Q	Gütefaktor (engl. <i>quality factor</i>)
ρ	Ladungsdichte
σ	Standardabweichung

σ^2	Varianz
\bar{x}	arithmetisches Mittel
x_i	Messwert

Anhang A

Bestimmung der Abtrageraten

Die Parameter, mit denen sich die organischen Schichten durch Sauerstoffplasma ätzen lassen, wurden mit Hilfe von Profilometermessungen bestimmt. Hierzu wurden auf ein Glassubstrat die jeweilige Schicht durch Spin-Coating aufgebracht und mit Hilfe einer Pinzette eine Kante in der Schicht erzeugt. Die Proben wurden dann 10 bzw. 20 s plasmaverascht (Sentech SI 100, 8 sccm O₂, 100 W, 5×10^{-4} bar). Die Ergebnisse der Profilometermessungen und die sich ergebenden Ätzraten sind in den folgenden Unterkapiteln erläutert.

A.1 Super Yellow

Mittels Spin-Coating wurde Super Yellow auf ein Glassubstrat aufgebracht (Spin-Coating-Parameter siehe Tabelle 3.1). Das Substrat wurde für jeweils 10 s plasmaverascht und anschließend folgte die Schichtdickenmessung mittels Profilometer. Es wurden jeweils 3 Messungen durchgeführt, von denen in Abbildung A.1 die jeweiligen Mittelwerte dargestellt sind. Es ergibt sich eine Ätzrate von ~ 100 nm pro Minute.

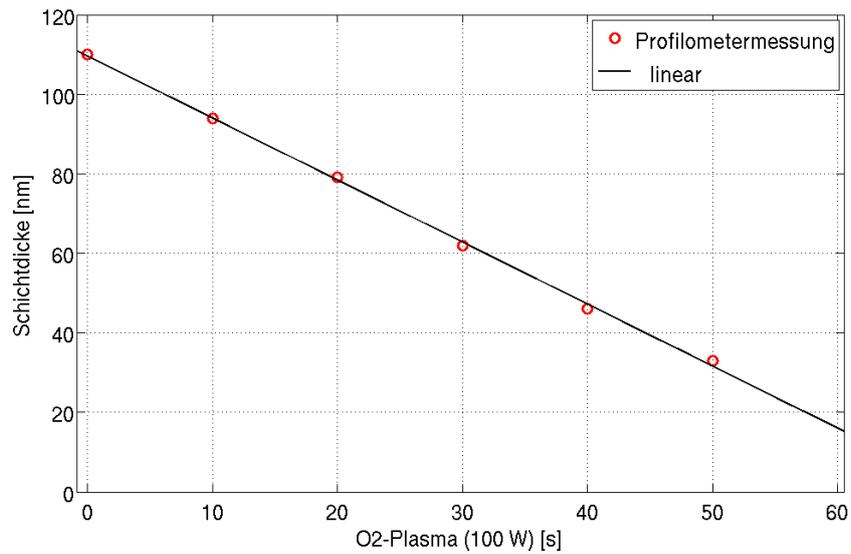


Abbildung A.1: Für Super Yellow ergibt sich bei den gegebenen Einstellungen des Plasmaveraschers eine Ätzrate von ~ 100 nm pro Minute.

A.2 PEDOT:PSS

Nach dem Spin-Coating von PEDOT:PSS (Spin-Coating-Parameter siehe Tabelle 3.1) wurde die Probe für jeweils 20 s plasmaverascht und anschließend mittels Profilometer vermessen. Es ergibt sich eine Abtragerate von ~ 40 nm pro Minute (siehe Abbildung A.2, Mittelwerte aus jeweils 3 Messungen).

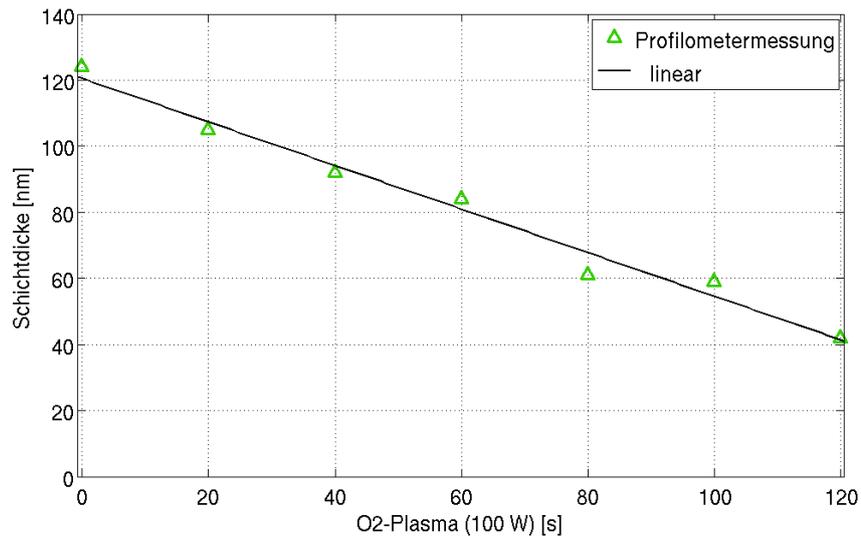


Abbildung A.2: Schichtdickenbestimmung nach jeweils 20 s Sauerstoffplasma. Bei gegebenen Einstellungen des Plasmaveraschers ergibt sich eine Abtragerate von ~ 40 nm pro Minute für die PEDOT:PSS-Schicht.

A.3 PCBM:P3HT

Das Polymer PCBM:P3HT wurde auf ein Glassubstrat durch Spin-Coating aufgebracht (Spin-Coating-Parameter siehe Tabelle 3.1) und anschließend für jeweils 20 s plasmaverascht. Die Profilometermessungen ergeben eine Ätzrate von ~ 50 nm pro Minute (siehe Abbildung A.3).

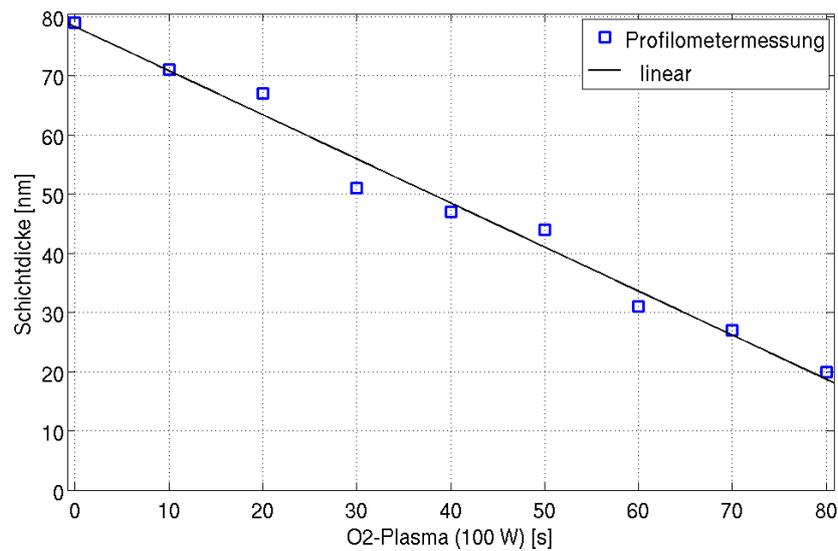


Abbildung A.3: Darstellung der Schichtdickenmessungen (Mittelwerte aus 3 Messungen). Für PCBM:P3HT ergibt sich aus den Profilometermessungen eine Ätzrate von ~ 50 nm pro Minute.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Zuallererst ein großes Dankeschön an meine Betreuerin Prof. Dr. Martina Gerken. Vielen Dank für die Möglichkeit zur Promotion, für stets hilfreiche Diskussionen sowie für die stetige und nette Betreuung während der gesamten Zeit.

Vielen Dank an Prof. Dr. Bernhard Wagner für die Bereitschaft, das Zweitgutachten zu erstellen.

Ich möchte allen Kollegen der Arbeitsgruppe Integrierte Systeme und Photonik danken. Danke für ein tolles Arbeitsklima, für gute Zusammenarbeit, für fachliche Diskussionen und Unterstützung. Besonders möchte ich mich bei Dr. Jost Adam, Dr. Yousef Nazirizadeh, Dr. Philipp Metz, Dr. Christian Kluge, Lukas Gugat, Sabrina Jahns und Janine Greve bedanken.

Ein großes Dankeschön an Mirko Hansen und Dr. Martin Ziegler ebenso wie an Prof. Dr. Hermann Kohlstedt für die Herstellung der Titandioxid-Schichten.

Vielen Dank an Kai Körber für geduldiges Korrekturlesen.

Ein großes Dankeschön geht an Matthias Burmeister, Berndt Neumann und alle Mitarbeiter der Zentralen Werkstatt der Technischen Fakultät.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Vielen Dank für Eure stetige Unterstützung. Ein ganz besonderes Dankeschön gilt Christoph. Vielen Dank für Deine Geduld und den Rückhalt, den Du mir gibst.

