

**Physikalische Grundlagen von chemischen Raman-Sensoren mit  
Schwerpunkt auf faseroptischen SERS-Sonden**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades des  
Fachbereichs Physik der Universität Dortmund

vorgelegt von  
Carmen Viets

Dortmund 2000

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	5
2	Grundlagen der SERS-Sensoren .....	9
2.1	Einführung .....	9
2.2	Beiträge zur Oberflächenverstärkung .....	11
2.2.1	Elektromagnetische Verstärkung .....	12
2.2.2	Auswahlregeln .....	18
2.2.3	Chemische Verstärkung .....	19
2.3	Faseroptische Sensoren .....	20
2.3.1	Grundlagen von Faseroptiken .....	20
2.3.2	Faseroptische Sensoren: Überblick .....	23
2.3.3	Faseroptiken in der Raman- und SERS-Spektroskopie .....	25
2.3.4	Adsorption und Oberflächenchemie .....	28
3	Experimentelles .....	31
3.1	Aufbau zur Raman-Streulichtmessung .....	31
3.1.1	Lasersystem .....	33
3.1.2	Raman-Spektrometer .....	34
3.2	Probenpräparation .....	36
3.2.1	SERS-Substrate auf Glasscheiben .....	36
3.2.2	Fasersensoren mit nichtperiodisch strukturierten SERS-Oberflächen .....	39
3.2.3	Geätzte Faserspitzen .....	43
3.2.4	Technologie zur Herstellung von Mikrogittern auf Quarzglas .....	43
3.2.5	Fasersensoren mit regelmäßigen Strukturen zur Oberflächenverstärkung .....	45
3.2.6	Chemikalien .....	46
3.3	UV-VIS-Messungen von SERS-Substraten .....	47

4	Ergebnisse und Diskussion .....	49
4.1	Eigenschaften von SERS-Substraten mit nichtperiodischen Strukturen ....	49
4.1.1	SERS-Spektrum der Testsubstanz .....	49
4.1.2	Reproduzierbarkeit, Robustheit und Wiederverwertbarkeit .....	50
4.1.3	Spektrale Abhängigkeiten .....	52
4.1.4	Leistungsabhängigkeit .....	57
4.2	SERS-Fasersensoren mit nichtperiodisch strukturierten Endflächen .....	69
4.2.1	Auswahl des Fasermaterials .....	69
4.2.2	Lichtmikroskopische Betrachtung SERS-aktiver Faserendflächen	73
4.2.3	Spektren SERS-aktiver Faserendflächen .....	74
4.2.4	Einfluß von Meßparametern auf faseroptische SERS-Messungen	80
4.2.5	Vergleich von Präparationsmethoden für SERS-aktive Faserendflächen .....	85
4.3	Optimierung der Geometrie von SERS-Fasersensoren .....	89
4.3.1	Winkeloptimierung für SERS-aktive Faserendflächen .....	89
4.3.2	Abschätzung der maximalen Fasersensorenlängen .....	93
4.3.3	Konisch geätzte Faserendflächen .....	95
4.4	Sensoren mit periodischen Strukturen auf der Faserendfläche .....	99
4.5	Chemisch modifizierte Fasersensoren .....	103
5	Zusammenfassung und Ausblick .....	107
6	Notationstabelle .....	111
7	Literaturverzeichnis .....	115
 Anhang		
A	Zusammenfassung der störungstheoretischen Herleitung des Raman-Effektes .....	121
B	Publikationsliste der Autorin .....	125

Dank

# 1 Einleitung

Die 1928 entdeckte Raman-Streuung hat sich insbesondere seit der Entwicklung der Laserlichtquellen Anfang der 70er Jahre als spektroskopische Methode der chemischen Analyse bewährt. Die Raman-Spektren zeigen in der Regel scharfe, gut aufgelöste Schwingungsbanden, die Informationen über die Struktur der Analytmoleküle liefern und so spezifisch sind, daß sie als „Fingerabdruck“ der Moleküle angesehen werden können. Die meisten Substanzen haben allerdings sehr niedrige Raman-Streuquerschnitte, so daß die entsprechenden Raman-Messungen nur an Proben mit relativ hohen Konzentrationen durchgeführt werden können.

Mit Hilfe der oberflächenverstärkten Raman-Streuung (engl.: SERS = Surface-enhanced Raman scattering) können die Raman-Streulichtintensitäten jedoch um etwa sechs Größenordnungen verstärkt werden [Moskovits (1985)], wenn die Analytmoleküle an nanostrukturierten Metalloberflächen adsorbiert sind. Dieser Effekt wurde erstmals 1974 bei Raman-Messungen an rauhen Silberelektroden beobachtet [Fleischman et al. (1974)] und 1977 korrekt gedeutet [Jeanmaire und VanDuyne (1977)]. An geeigneten Oberflächen können dadurch sehr nachweisstarke schwingungsspektroskopische Messungen durchgeführt werden, bei denen äußerst geringe Substanzmengen innerhalb kurzer Zeit gemessen und identifiziert werden.

Die hohe Oberflächenverstärkung führt dazu, daß einlagige Molekülschichten und selbst geringere Bedeckungen bis hin zu etwa 1 % einer Monolage auf derartigen Oberflächen einfach und rasch nachzuweisen sind. Da hierbei mit typischen Laserfokussdurchmessern zwischen 1 und 10  $\mu\text{m}$  gearbeitet wird, werden Substanzmengen im Femtogrammbereich analysiert. Inzwischen wurde sogar der Nachweis einzelner Moleküle auf Metallpartikeln mit optimalen Verstärkungseigenschaften demonstriert [Nie und Emroy (1997)].

Die meisten bisher für den SERS-Effekt verwendeten Oberflächen waren stochastisch strukturiert, wodurch die Reproduzierbarkeit der SERS-Messungen eingeschränkt wurde. In letzter Zeit wurden allerdings elektronenstrahlolithographische Strukturierungsmethoden entwickelt, die eine reproduzierbare Herstellung von metallischen Oberflächenstrukturen mit optimierten Verstärkungseigenschaften ermöglichen [Kahl, Voges, Kostrewa, Viets und Hill (1998)].

Der SERS-Effekt ermöglicht den Nachweis geringer Substanzmengen und bietet außerdem den Vorteil, daß stark verdünnte Analyte aus Lösungen durch Adsorption auf den SERS-

Substratoberflächen angereichert werden können. Daher ist der SERS-Effekt für Sensoranwendungen prädestiniert, bei denen geringe Analytmengen in niedrigen Konzentrationen vorliegen, wie z.B. bei der Spurenanalytik von Gasen oder bei biochemischen Analysen.

In der Spurenanalytik eingesetzte Oberflächensensoren müssen die nachzuweisenden Analyte möglichst selektiv adsorbieren. In der Regel zeigen die für SERS-Messungen eingesetzten Metalle unspezifische Adsorptionseigenschaften, so daß sich auch unerwünschte Komponenten oft irreversibel an die Oberflächen anlagern und somit die Adsorption von Analytmolekülen verhindern können. Durch Beschichtung der Oberflächen mit selektiv adsorbierenden Rezeptormolekülen kann die unerwünschte Anlagerung minimiert und die Adsorption der nachzuweisenden Analyte gezielt verbessert werden. Dieses Konzept wurde bereits erfolgreich mit derivatisierten, käfigförmigen Calix[4]aren- und  $\beta$ -Cyclodextrinmolekülen demonstriert, die Einschlußkomplexe mit Aromaten aus wäßrigen Lösungen [Hill, Wehling, Gibbs, Gutsche und Klockow (1995)] oder aus der Gasphase [Wehling et al. (1999)], [Hill, Fallourd und Klockow (1999)] bilden.

In den letzten Jahren haben Online-Sensoranwendungen in der Kontrolle und Steuerung von industriellen Prozessen, der Umweltanalytik sowie in zahlreichen anderen Gebieten an Bedeutung gewonnen. Oft sollen die Sensoren dabei an schwer zugänglichen Orten oder sogar in explosionsgefährdeten Räumen eingesetzt werden, wie z.B. bei medizinischen Untersuchungen innerhalb des menschlichen Körpers, bei der Überwachung von industriellen Prozessen in unzugänglichen Reaktionskammern oder bei der Verarbeitung flüchtiger organischer Verbindungen. Lichtleiter bieten die Möglichkeit, solche Systeme mit spektroskopischen Methoden in deutlicher Entfernung von Spektrometern und Detektoren zu untersuchen, ohne daß aufwendige, unflexible Spiegelkonstruktionen verwendet werden müssen oder Gefahrenquellen durch freie Laserstrahlung entstehen. Auf Lichtleitertechnik basierende Sensoren können einfach und flexibel an unterschiedlichen Meßstellen eingesetzt werden.

Aus diesen Gründen könnten die bisher fast ausschließlich in Forschungslaboratorien eingesetzten SERS-Sensoren in Verbindung mit Lichtleitern für industrielle oder andere Anwendungen an Bedeutung gewinnen. Bisher steckte die Entwicklung von SERS-Lichtleitersensoren allerdings noch in den „Kinderschuhen“, und es wurden nur vorläufige Konzepte zur Herstellung von faseroptischen SERS-Sensoren vorgestellt (vgl. Kap. 2.3.3). Gemäß diesen Konzepten erstellte Sensoren waren entweder zu justageaufwendig oder

zeigten so geringe Verstärkungen, daß nur stark SERS-aktive Farbstoffe oder andere resonant Raman-streuende Analyte mit ihnen gemessen werden konnten.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es daher, Herstellungsmethoden für nachweisstarke faseroptische SERS-Sensoren zu entwickeln, die eine einfache Konstruktion aufweisen und robust bei ihrem Einsatz sind. Solche Sensoren sollten eine möglichst hohe SERS-Verstärkung aufweisen, damit zum einen der Nachweis von nicht-resonant Raman-streuenden Analyten möglich ist und zum anderen die entsprechenden SERS-Streulichtintensitäten so intensiv sind, daß sie auch in für industrielle Applikationen oder Feldmessungen interessanten, langen Lichtleiterwegen geführt werden können. Die möglichen Längen von faseroptischen SERS-Sensoren werden hierbei durch die Raman-Streuung der Laserstrahlung in den verwendeten Lichtleitfasern beschränkt. Durch diese Streuung entsteht ein faserlängenabhängiger Strahlungsuntergrund, der entweder durch Einbau aufwendiger Filteroptiken nahe der Probe reduziert oder dessen Auswirkungen auf das Signalrauschen des Sensors durch entsprechend hohe Verstärkung der Analytbande kompensiert werden muß. Zur Entwicklung nachweisstarker faseroptischer SERS-Sensoren gehören ebenfalls Meßreihen, in denen die Einsetzbarkeit, d.h. das Verhalten der Sensoren bei unterschiedlichen Meßbedingungen wie insbesondere bei variierender Laserleistung untersucht werden. Solche Messungen bilden also neben der eigentlichen Entwicklung der Sensoren einen wichtigen Teil der vorliegenden Arbeit.



## 2 Grundlagen der SERS-Sensoren

### 2.1 Einführung

Der Raman-Effekt ist ein Prozeß der inelastischen Lichtstreuung an Molekülen oder Kristallen. Inelastische Streuung der Photonen an den zu untersuchenden Molekülen oder Kristallen führt zur Anregung von Molekül- oder Kristallschwingungen, wobei die Energie der Photonen entsprechend verändert wird. Strahlt man mit monochromatischem Licht, z.B. Laserlicht, auf eine Probe, so erhält man im Streulicht ein Wellenlängenspektrum, das außer der elastischen Streukomponente, der Rayleigh-Linie, auch weitere, schwächere Banden enthält. Die wellenlängenverschobenen Banden weisen Energiedifferenzen zwischen einfallendem und gestreutem Licht auf, die der Anregung von Molekül- oder Kristallschwingungen entsprechen. Banden bei längeren Wellenlängen als das einfallende Licht nennt man Stokes- und solche bei kürzeren Wellenlängen Anti-Stokes-Banden. Die Stokes-Banden entstehen durch Anregung von Molekülschwingungen, während die Anti-Stokes-Banden auf Schwingungsrelaxation zurückzuführen sind. Trägt man die Streulichtintensitäten über den Energiedifferenzen auf, erhält man die für die jeweiligen Proben charakteristischen Raman-Schwingungsspektren. Diese Spektren weisen zumindest für größere Moleküle zahlreiche Banden auf, deren Zuordnung zu bestimmten Schwingungsmoden meist nicht vollständig möglich ist. Häufig lassen sich nur bestimmte charakteristische Schwingungsbanden entsprechenden funktionellen Gruppen innerhalb des Moleküls zuordnen. Die hohe Zahl der meist gut auflösbaren Banden führt jedoch bei Vergleich mit geeigneten Referenzspektren meist zu einer eindeutigen Identifizierung der Substanzen. Die Raman- und Infrarot-Schwingungsspektren gelten deshalb als „Fingerabdrücke“ von Molekülen.

Der nach seinem Entdecker C. V. Raman benannte Effekt [Raman und Krishnan (1928)] wurde bereits 1923 von A. Smekal vorhergesagt [Smekal (1923)]. Da es eine Vielzahl von Lehrbüchern zu diesem Thema gibt, z.B. [Long (1977)] und [Koningstein (1972)], soll an dieser Stelle nicht weiter auf die Grundlagen des Effektes eingegangen werden. Eine kurze Zusammenfassung der semiquantenmechanischen Behandlung der Raman-Streuung, welche die beobachteten Raman-Schwingungsspektren hinreichend gut beschreibt, findet sich jedoch im Anhang A.



Die Raman-Spektroskopie kann grundsätzlich auf alle optisch zugänglichen Proben angewendet werden. Sie wird oft als komplementäre Untersuchungsmethode zur Infrarot-Absorptionsspektroskopie angesehen, ermöglicht jedoch im Gegensatz zu dieser auch die Untersuchung von Systemen, die Wasser oder andere stark IR-absorbierende aber schwach Raman-streuende Substanzen enthalten. Weitere Vorteile der Raman-Spektroskopie bestehen darin, daß in der Regel keine Probenvorbereitung notwendig ist und die Messungen in Rückstreuung durchgeführt werden können, d.h. nicht auf transparente Proben beschränkt sind. Außerdem zeigen die Raman-Spektren schmale Banden und nur wenige Oberschwingungen oder Kombinationsschwingungen, so daß die Spektren einen hohen Informationsgehalt aufweisen und gut zuzuordnen sind. Da die meisten Moleküle jedoch recht kleine Raman-Streuquerschnitte aufweisen, sind die Intensitäten der Raman-Banden in der Regel niedrig. Daher ist die Methode nur begrenzt in der Spurenanalytik anwendbar. Außerdem können Proben, die bei den jeweiligen Anregungswellenlängen fluoreszieren, in der Regel nicht untersucht werden, da die Fluoreszenz-Querschnitte der Moleküle etwa drei Größenordnungen höher liegen als die entsprechenden Raman-Streuquerschnitte.

Mit Hilfe des Oberflächenverstärkungseffektes, durch den die Raman-Streuung an nanostrukturierten Metalloberflächen um etwa sechs Größenordnungen verstärkt wird [Moskovits (1985)], kann die Raman-Spektroskopie auch in der Spurenanalytik und bei der Untersuchung vieler fluoreszierender Proben angewendet werden. Von Vorteil ist hierbei auch, daß die Fluoreszenz der entsprechenden Moleküle oft durch die Adsorption an den für den SERS-Effekt benötigten Metalloberflächen gelöscht werden kann [Aussenegg et al. (1987)].

Der Oberflächenverstärkungseffekt wird an einer Vielzahl von nanostrukturierten Metalloberflächen oder Partikeln beobachtet, wie z.B.

- elektrochemisch aufgerauhten Elektroden [Fleischman et al. (1974)], [Pettinger und Wetzl (1982)],
- Metallkolloiden [Lee und Meisel (1982)],
- Metallschichten über Nanopartikeln [Goudonnet et al. (1982)],
- metallischen Inselfilmen [Bergman et al. (1981)],
- kolloidalen Metallfilmen [Chumanov et al. (1995)],
- kalt niedergeschlagenen Metallfilmen [Otto, Pockrand, Billman und Pettenkofer (1982)],
- Silber-beschichteten Quarzsäulchen [Liao (1982)] oder

- Silber-beschichteten Gitterstrukturen [Kahl, Voges, Kostrewa, Viets und Hill (1998)].

Für diese Oberflächen ergeben sich in der Regel die höchsten SERS-Verstärkungen bei Struktur- oder Partikelgrößen in Größenordnungen von 10 – 100 nm [Moskovits (1985)]. Silberoberflächen liefern die intensivsten SERS-Spektren, aber Gold und Kupfer zeigen ebenfalls beachtliche Verstärkungen. Auch an einer Reihe weiterer Metalloberflächen kann der SERS-Effekt beobachtet werden [Zeman und Schatz (1987)]. Bei der Auswahl des geeigneten SERS-Substrattyps für eine konkrete Anwendung sind u.a. auch die experimentellen Parameter zu berücksichtigen. So werden die optimalen Strukturgrößen eines SERS-Substrats und die Auswahl des Metalls z.B. insbesondere durch die Anregungswellenlänge mitbestimmt.

## 2.2 Beiträge zur Oberflächenverstärkung

Der SERS-Effekt ist eine Kombination sogenannter elektromagnetischer und chemischer Beiträge, welche die Raman-Streuung von Molekülen nahe der entsprechenden Oberfläche verstärken.

In der klassischen Beschreibung wird der Raman-Streuprozess als Abstrahlung von Dipolen dargestellt, die durch die einfallende Strahlung in den Molekülen induziert und durch die Molekülschwingungen moduliert werden. Die Intensität der Raman-Streuung wird durch die Stärke der induzierten Dipole  $\mu$  bestimmt, die das Produkt der elektrischen Feldstärke  $\mathbf{E}$  der einfallenden Welle und der Dipolpolarisierbarkeit  $\alpha$  der Moleküle ist:

$$\mu = \alpha \mathbf{E} \quad (2.1).$$

Wie auch der Vergleich mit der semiquantentheoretischen Herleitung zeigt, gilt diese Formel für kleine Feldstärken  $\mathbf{E}$ . Bei starken Feldgradienten an der Oberfläche können auch noch molekulare Quadrupole zur Raman-Streuung beitragen, die über die Quadrupol-Polarisierbarkeit induziert werden [Buckingham (1967)].

Moleküle nahe einer SERS-aktiven Oberfläche können durch Verstärkung von  $\mathbf{E}$  oder  $\alpha$  deutlich stärkere induzierte Dipole als freie Moleküle aufweisen. Man unterscheidet hierbei zwischen elektromagnetischen Beiträgen, die sowohl für die einfallende Welle als auch für die gestreute Strahlung eine Verstärkung des elektrischen Feldes bewirken, und chemischen Effekten, welche die Polarisierbarkeit der Moleküle verändern.

## 2.2.1 Elektromagnetische Verstärkung

### Elektromagnetische Verstärkungseffekte

Verschiedene elektrodynamische Effekte führen dadurch zu einer elektromagnetischen Verstärkung, daß es zur Überhöhung des elektrischen Feldes auf der SERS-aktiven Oberfläche kommt. Diese Effekte können sich sowohl auf das einfallende Licht als auch auf das Raman-gestreute Licht der Moleküle nahe der Oberfläche auswirken.

Die Anregung von *Oberflächenplasmonen* liefert in der Regel den Hauptbeitrag zur elektromagnetischen Verstärkung. Diese Plasmonen können sowohl bei der Absorption von einfallendem Licht als auch durch an der Oberfläche adsorbierte, schwingende Dipole angeregt und vergrößert werden. Oberflächenplasmonen sind Oszillationen der Elektronendichte in einer Metalloberfläche [Raether (1988)], die von elektromagnetischen Wellen geeigneter Frequenz resonant angeregt werden können. Bei der Plasmonenfrequenz sind die Metalle stark polarisierbar, wodurch hohe feldinduzierte Polarisationen und somit hohe lokale Felder an der Oberfläche entstehen. An glatten Oberflächen von gut leitenden Materialien sind diese elektromagnetischen Resonanzen delokalisiert und werden als Plasmon-Polaritonen bezeichnet. Sie treten nur bei Anregungsfrequenzen und Ausbreitungsrichtungen auf, für welche die Energie- und Impulserhaltung bei der photoneninduzierten Anregung gegeben ist. Daraus ergibt sich die Dispersionsrelation

$$\sin \theta = \frac{1}{n} \operatorname{Re} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (2.2)$$

als Bedingung für die Anregung von Plasmon-Polaritonen [Boardman (1982)]. Hierbei ist  $\theta$  der Einfallswinkel,  $n$  der Brechungsindex des optisch dickeren Ausbreitungsmediums (z.B. Glas),  $\epsilon_1$  die dielektrische Funktion des Metalls und  $\epsilon_2$  die des Dielektrikums (z.B. Luft) (vgl. Abb. 2.1). Aufgrund ihrer Dispersionscharakteristik (2.2) können Plasmon-Polaritonen in glatten Metallschichten nicht mit Photonen angeregt werden, die aus optisch dünneren Medien wie Luft einfallen, sondern nur unter einem bestimmten Winkel in Totalreflexion. Dieser Winkel kann z.B. in Anordnungen erzielt werden, in denen das Licht über ein Prisma in die Grenzschicht eingekoppelt wird, wie es in der sogenannten Kretschmann-Konfiguration [Kretschmann und Raether (1968)] oder in der Anordnung nach Otto [Otto (1974)] geschieht. Die direkte Anregung eines Plasmon-Polaritons kann jedoch durch die Strukturierung der Metalloberfläche vereinfacht werden: Hat die Oberfläche z.B. eine Gitterstruktur, an der das

einfallende Licht gebeugt wird, so können u.U. höhere Beugungsordnungen die Dispersionsrelation erfüllen. Auf unregelmäßig strukturierten Oberflächen können lokalisierte Oberflächenplasmonen angeregt werden.

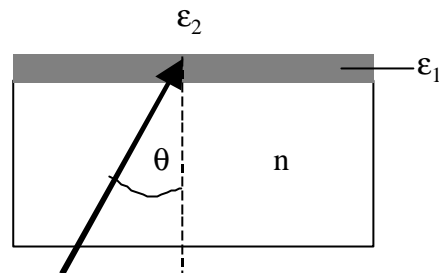


Abbildung 2.1: Schema zur Anregung von Plasmon-Polaritonen in einer Metallschicht (dielektrische Funktion  $\epsilon_1$ ) an der Grenzschicht zu einem optisch dünneren Dielektrikum ( $\epsilon_2$ ) mit einfallender Strahlung aus einem optisch dichteren Ausbreitungsmedium (Brechungsindex  $n$ ).

Kleine Metallpartikel weisen lokalisierte Plasmonen auf, die oft auch als elektromagnetische Resonanzen bezeichnet werden [Bohren und Huffman (1983)]. Für kugelförmige Teilchen, die klein im Vergleich zur einfallenden Wellenlänge sind, werden solche Resonanzen beispielsweise bei Frequenzen  $\omega_R$  angeregt, für die

$$\epsilon_1(\omega_R) = -2\epsilon_2 \quad (2.3)$$

gilt. Die induzierte, äußere Feldverteilung des resonant angeregten Kügelchens erzeugt ein Dipolfeld. Im Falle nicht-absorbierender Umgebungsmedien sollte der Imaginärteil  $\text{Im}[\epsilon_1(\omega_R)]$  möglichst klein sein, da er sich dämpfend auf die Feldverstärkung auswirkt. Kupfer, Silber, Gold und die Alkalimetalle erfüllen in Luft diese geforderten dielektrischen Eigenschaften für den sichtbaren Spektralbereich sehr gut [Weaver et al. (1981)].

Im allgemeinen tritt der Oberflächenverstärkungseffekt an solchen Strukturen auf, die Photonenenergie in Plasmonen umsetzen und lokale Feldüberhöhungen erzeugen. Bei der Plasmonenanregung in einzelnen Teilchen wird die Photonenenergie lokalisiert, wodurch es ebenfalls zur Feldverstärkung an der Oberfläche kommt. Sehr schmale Abstände zwischen benachbarten Metallstrukturen, wie z.B. in aggregierten Kolloiden oder Inselfilmen, können die elektromagnetischen Felder noch stärker konzentrieren und höhere Verstärkungen erzielen.

Ein weiterer elektromagnetischer Verstärkungseffekt ist der sogenannte *Spitzen-* oder „*lightning-rod*“-Effekt, der auf der Konzentration elektromagnetischer Feldlinien in

Oberflächenbereichen mit hoher Krümmung beruht [Gersten (1980)]. Dieser Effekt bewirkt, daß z.B. Moleküle auf der Spitze einer nadelförmigen Metallstruktur höhere Raman-Intensitäten zeigen als Moleküle an der Flanke der Struktur [Gersten und Nitzan (1982)]. Der Effekt ist weitgehend unabhängig von den optischen Eigenschaften des betreffenden Materials [Liao und Wokaun (1982)].

Vor allem für glatte Oberflächen werden häufig zwei weitere Verstärkungseffekte aufgeführt: Der sogenannte *Bildladungs-* oder „*image*“- *Effekt* [King et al. (1978)], bei dem die Oberfläche durch die Dipol-induzierten Felder der adsorbierten Moleküle polarisiert wird, und ein *Fresnel-Reflektions-Effekt* [Efrima und Metiu (1979)], der auf einer zusätzlichen Ausleuchtung des Moleküls durch an der Metalloberfläche reflektierte Strahlung beruht. Die Beiträge dieser beiden Effekte werden jedoch mittlerweile als vergleichsweise gering angesehen [Moskovits (1985)].

### **Elektromagnetische Modelle für Einzelteilchen**

In der Vergangenheit wurden mehrere Modelle entwickelt, um SERS-Verstärkungen an speziell strukturierten Oberflächen zu berechnen. Ein Teil dieser Modelle konzentriert sich auf Verstärkungen, die aus den elektromagnetischen Feldern an der Oberfläche kleiner, Lichtstreuender Partikel und ihren metall-optischen Daten berechnet werden können. Das einfachste Beispiel ist hierbei das bereits zitierte, im Vergleich zur Wellenlänge kleine, kugelförmige Metallteilchen (s. Gl. 2.3), dessen Felder im Resonanzfall im wesentlichen denen eines hypothetischen, induzierten Punktdipols in der Mitte der Kugel entsprechen [Wang, Chew und Kerker (1980)]. In größeren Kugeln induziert die einfallende Strahlung dagegen Multipole, d.h. die lokalen Felder sind komplizierter zu berechnen. Durch sie sind die Partikel-Resonanzen größerer Kugeln schwächer und liegen bei größeren Wellenlängen [Kerker et al. (1980)]. Bei der Ausdehnung der Berechnungen auf ellipsoidische Partikel [Wang und Kerker (1981)] ergaben sich höhere Verstärkungen für diese als für kugelförmige Teilchen. Dies ist sowohl auf größere Absorptionsquerschnitte der Ellipsoide als auch auf den Spitzeneffekt, d.h. auf die schon erwähnte Feld-Konzentration an ihren Spitzen, zurückzuführen. Die theoretisch vorhergesagte Abhängigkeit der SERS-Intensität vom Achsenverhältnis der Ellipsoide konnte anhand von lithographisch hergestellten Silberellipsoiden experimentell bestätigt werden [Liao et al. (1981)]. Bei dieser

experimentellen Untersuchung waren die Ellipsoide allerdings in einer Gitterstruktur angeordnet, so daß es zu Dipolwechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln kam. Deswegen wurde die optimale Anregungswellenlänge des Ensembles nicht nur durch die Form und Größe der einzelnen Ellipsoide, sondern auch durch die Gitterkonstante der Anordnung bestimmt [Carron et al. (1986)].

Der Einfluß von Wechselwirkungen auf die lokalen Felder zwischen Metallpartikeln wurde detailliert für Cluster zweier [Aravind et al. (1981)] oder mehrerer kleiner Silberkugeln [Liver et al. (1984)] berechnet. Aufgrund der Dipol- und Multipol-Wechselwirkungen verschiebt sich die Resonanz eines Zwei-Kugel-Teilchens im Vergleich zum einzelnen Kügelchen zu größeren Wellenlängen, und es kommt zur Konzentration von Feldlinien in der Region zwischen den Kugeln. Ähnlich zu Ellipsoiden ergeben sich daher für Zwei-Kugel-Cluster höhere Verstärkungen der Raman-Intensitäten als für separate Kugeln: Für die Anregung bei der Resonanzfrequenz wurden SERS-Verstärkungen von  $10^6$  bei einzelnen Silberkügelchen,  $10^7$  bei Silberellipsoiden mit Achsenverhältnis 3:1 und  $10^8$  bei zwei Silberkugeln im Abstand von 0.1 Radien berechnet [Inoue und Ohtaka (1983)]. In späteren Arbeiten wurden diese Feldberechnungen auf viele stochastisch oder regelmäßig angeordnete, wechselwirkende Partikel [Meier et al. (1985)] und auf willkürlich angeordnete, von einander isolierte fraktale Cluster [Shalaev und Sarychev (1998)] ausgedehnt.

Die berechneten Oberflächenverstärkungen liegen möglicherweise deutlich über den an realen Proben beobachtbaren Werten, da z.B. die bei den Rechnungen benutzten optischen Parameter der Metalle nicht unbedingt für die mit Strukturfehlern versehenen Metallpartikel oder -schichten zutreffen. Einige Aspekte der Modellrechnungen haben sich allerdings bereits experimentell bestätigt: Die SERS-Intensitäten von Silber- und Gold-Kolloiden erhöhen sich bei der Aggregation der Partikel [Mabuchi et al. (1982)], und gleichzeitig verschieben sich die SERS-Resonanzen zu größeren Anregungswellenlängen [Blatchford et al. (1982)]. Des Weiteren besteht für Metall-Inseldfilme eine Beziehung zwischen dem Absorptionsspektrum und dem SERS-Verstärkungsprofil, die sich anhand einer Grenzwertbedingung für elektromagnetische Felder innerhalb und außerhalb der voneinander getrennten Metallteilchen grob abschätzen läßt [Weitz, Garoff und Gramila (1982)]. Diese Beziehung wurde auch für Kolloide experimentell bestätigt [Creighton et al. (1983)]. Hiernach haben das durch Dipol-Resonanzen bestimmte Absorptionsspektrum und die über der Anregungswellenlänge aufgetragene SERS-Intensität einen ähnlichen Verlauf, wobei das SERS-Verstärkungsprofil zu größeren Wellenlängen hin verschoben ist.

## Elektromagnetische Modelle für nanostrukturierte Metalloberflächen

Aus den Modellen zur Berechnung der SERS-Verstärkung an einzelnen Metallpartikeln gehen auch Modelle für die elektromagnetischen Felder und Verstärkungen an strukturierten Substratoberflächen hervor. Ein Oberflächenmodell, das sich an die Einzelteilchenmodelle anlehnt, beschreibt eine Struktur aus Halbellipsoiden auf einer perfekt leitenden metallischen Ebene [Gersten und Nitzan (1980)]. In diesem klassisch gerechnetem Modell wird u.a. detailliert gezeigt, wie die Bild- und Spitzeneffekte sowie die Plasmonenanregung in den SERS-Verstärkungsfaktor der Oberfläche einfließen. Der Verstärkungsfaktor dieser Modelloberfläche hängt hierbei stark von der Form der Strukturen auf der Oberfläche ab, da diese sowohl die Effektivität des Spitzeneffektes als auch die Frequenz der Plasmonenresonanz bestimmen. Außerdem wurde gezeigt, daß die elektromagnetische Verstärkung mit der dritten Potenz der Entfernung des Moleküls zur Oberfläche abnimmt und daß Molekülschwingungen, die mit Komponenten des Polarisierbarkeitstensors senkrecht zur Oberfläche verknüpft sind, höhere Intensitäten liefern als parallel ausgerichtete. Für geeignete Ellipsoidparameter und Adsorptionsgeometrien wurden Verstärkungsfaktoren von bis zu  $10^{11}$  für einzelne Moleküle berechnet. Für eine realistische Oberflächenstruktur, die aus unterschiedlichen Unebenheiten und glatten Bereichen besteht, wurde eine gemittelte Verstärkung von  $10^4 - 10^6$  abgeschätzt, die im wesentlichen von den wenigen Punkten mit besonders hoher Verstärkung bestimmt wird. Quadrupoleffekte und Dipolwechselwirkungen zwischen den einzelnen ellipsoidischen Erhebungen wurden hierbei noch nicht berücksichtigt und können zu weiteren Beiträgen führen. Trotzdem zeigt das Halbellipsoidmodell qualitativ bereits einige gute Übereinstimmungen mit diversen experimentellen Beobachtungen an nanostrukturierten Silberoberflächen, z.B. [Rowe et al. (1980)] und [Weitz, Gramila, Genack und Gersten (1980)].

Modelle, die wie das Halbellipsoidmodell im wesentlichen auf der Elektrostatik isolierter Sphäroide aufbauen, können allerdings eine Reihe von Beobachtungen an miteinander wechselwirkenden Metallstrukturen nicht erklären. So tritt z.B. an den meisten SERS-Substraten eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums gegenüber den berechneten Plasmonenresonanzen auf [Moskovits (1985)]. Diese Beobachtung kann qualitativ mit Modellen erklärt werden, die auf der Maxwell-Garnett-Theorie [Maxwell-Garnett (1904)] basieren und von Dipolwechselwirkungen zwischen den einzelnen Metallstrukturen ausgehen. Aufgrund dieser Wechselwirkungen beschränken sich die Oberflächenplasmonen dann nicht

mehr auf die einzelnen metallischen Erhebungen, sondern werden über viele Strukturen verteilt, d.h. delokalisiert [Marton und Lemmon (1971)]. Zur mathematischen Vereinfachung der Wechselwirkungen zwischen Strukturen auf Metalloberflächen wurden diese häufig als Gitter oder Überlagerung von Gittern modelliert. Bereits grobe Modelle, die z.B. Oberflächenporen durch 100-nm-Gitter mit tiefen Gräben modellieren [Wirgin und López-Ríos (1984)] oder die raue Oberfläche durch Sägezahngitter mit im Vergleich zur Wellenlänge großen Dimensionen abschätzen [Weber und Mills (1983)], zeigen, daß für solche durch Wechselwirkungen bestimmte Strukturen die höchste Feldverstärkung an Punkten innerhalb von Senken statt an Erhöhungen auftreten kann. Dies kann z.B. die Beobachtung erklären, daß kalt niedergeschlagene Silberfilme ihre SERS-Aktivität oberhalb einer gewissen Temperatur verlieren: Die Struktur heilt vermutlich bei der Temperaturerhöhung aus, so daß Poren oder Gräben mit besonders hoher Feldverstärkung geschlossen werden [Albano et al. (1983)]. Realistischere Modelle einer rauhen Metalloberfläche können die Überlagerung von mehreren Gittern enthalten. Wirgin und López-Ríos [Wirgin und López-Ríos (1984)] entwickelten zweidimensionale Überlagerungen von Liniengittern mit unterschiedlichen Periodizitäten und Gittertiefen. Jha et al. [Jha et al. (1980)] näherten raue Oberflächen durch Überlagerungen von sinusförmigen Gittern verschiedener Periodizität mit im Vergleich zur Wellenlänge kleinen Amplituden an. Dabei betrachteten sie nur immer eine Fourier-Komponente gleichzeitig und berechneten die Feldverstärkung als Summe der einzelnen Beiträge.

All diese theoretischen Gittermodelle helfen zwar bei der Erklärung des SERS-Effektes, können aber nur anhand von speziell strukturierten Substraten eindeutig experimentell belegt werden. Kahl und Voges [Kahl und Voges (2000)] präsentierten eine detaillierte Methode zur Berechnung der SERS-Verstärkung an kastenförmigen Gittern, wie sie z.B. per Elektronenstrahlolithographie hergestellt werden können [Kahl, Voges, Kostrewa, Viets und Hill (1998)]. Die numerische Analyse verschiedener Gittertypen (reine Silbergitter, Silbergitterstrukturen auf  $\text{SiO}_2$  oder mit Silber beschichtete  $\text{SiO}_2$ -Gitter) lieferte SERS-Verstärkungen, die deutlich von den Strukturparametern – Gitterperiode, Gittertiefe und Silberschichtdicke – und der experimentellen Meßanordnung, d.h. den dabei verwendeten Winkelgeometrien, abhängen. Diese berechneten Abhängigkeiten stimmten gut mit den experimentellen Ergebnissen an elektronenstrahlolithographisch erzeugten Strukturen überein [Kahl, Voges, Kostrewa, Viets und Hill (1998)].

Vor kurzem sind elektrodynamische Formalismen entwickelt worden, mit denen die elektromagnetischen Felder auf Oberflächen ohne die Verwendung von Gittermodellen



berechnet werden können [Ward und Pendry (1996)]. García-Vidal und Pendry [García-Vidal und Pendry (1996)] erwähnen die Anwendung solcher Feldberechnungen auf Metalloberflächen, auf denen kollektiv wechselwirkende Metallpartikel in unregelmäßigen Maschen angeordnet sind. Im konkreten Beispiel haben die Partikel die Gestalt von eingelassenen Halbzylindern (klein im Vergleich zur Wellenlänge), es sollen mit der Methode jedoch auch kompliziertere Formen berechenbar sein. García-Vidal und Pendry modellieren verschiedene Rauigkeiten ihrer Modelloberflächen durch unterschiedliche Abstände und Überlappungen der Metallstrukturen. Die höchsten SERS-Verstärkungen ( $10^5$  -  $10^6$ ) ergeben sich dabei für direkt berührende aber nicht zusammengewachsene Halbzylinderstrukturen. Das Modell enthält auch Erweiterungen auf Strukturen mit Dimensionen im oder oberhalb des Bereichs der Lichtwellenlänge. Bei solch größeren Strukturen kommt es u.a. zur Strahlungsdämpfung, so daß die durch Anregung lokalisierter Plasmonen bedingte Verstärkung reduziert wird. Dieses Ergebnis wird durch experimentelle Ergebnisse bestätigt, nach denen der SERS-Effekt im wesentlichen an Oberflächenstrukturen beobachtet wird, die kleiner als die verwendete Lichtwellenlänge sind [Douketis et al. (1995)].

### **2.2.2 Auswahlregeln**

Das SERS-Spektrum eines adsorbierten Moleküls ist in der Regel kein gleichmäßig verstärktes Raman-Spektrum des freien Moleküls, da aufgrund der Adsorption an der Metalloberfläche neue Auswahlregeln die Oberflächenverstärkte Raman-Streuung mitbestimmen. Daher zeigen Banden im SERS-Spektrum untereinander oft völlig andere Intensitätsverhältnisse als die entsprechenden Banden im Raman-Spektrum [Moskovits (1985)]. Die jeweiligen Auswahlregeln, welche die Intensitätsverhältnisse in einem SERS-Spektrum bestimmen, richten sich nach der Adsorptionsgeometrie der Analyte und den an der betreffenden Oberfläche wirkenden Verstärkungseffekten und können daher durchaus verschieden für unterschiedliche SERS-aktive Oberflächen sein [Creighton (1988)]. Betrachtet man beispielsweise eine nanostrukturierte Metalloberfläche, so ist die elektrische Leitfähigkeit in dieser sehr hoch, so daß es zu keiner Verstärkung parallel zur Oberfläche kommen kann. Gemäß der Ausrichtung der adsorbierten Moleküle können daher nur Schwingungen verstärkt werden, welche mit den Komponenten des Polarisierbarkeitstensors  $\alpha$  verknüpft sind, die senkrecht zur Oberfläche hin orientiert sind. Somit werden

Schwingungen entsprechend ihrer Orientierung zu den Struktur-abhängigen Feldern unterschiedlich stark angeregt.

Erwähnenswert ist im Zusammenhang mit den Auswahlregeln auch noch, daß starke Feldgradienten an SERS-aktiven Oberflächen über die Quadrupol-Polarisierbarkeit ein zusätzliches molekulares Dipolmoment induzieren können. Solche Quadrupoleffekte können Molekülschwingungen ermöglichen, die nach einfachen Raman-Auswahlregeln verboten sind [Sass et al. (1981)]. Entsprechende Banden wurden schon häufig in SERS-Spektren beobachtet [Erdheim et al. (1980)], [Dornhaus et al. (1980)], [Moskovits und DiLella (1982)].

### 2.2.3 Chemische Verstärkung

Chemische Effekte bei der Adsorption von Molekülen an Metalloberflächen können die molekulare Polarisierbarkeit  $\alpha$  beeinflussen und dadurch zu einer Modifizierung oder zusätzlichen Verstärkung des Raman-Spektrums beitragen. Diese Effekte sind in der Regel analytabhängig und wirken sich nur auf direkt an der Oberfläche adsorbierte Moleküle aus („first layer effect“). Weitere Moleküllagen sind nicht betroffen.

Ein solcher Verstärkungsmechanismus beruht auf der Übertragung von Ladungen zwischen dem Metall und dem an ihm chemisorbierten Molekül [Persson (1981)], [Ueba (1982)], [Campion und Kambhampati (1998)]. Das geladene Adsorbatmolekül kann sich in einem mit der Laserstrahlung resonanten Zustand befinden und daher einen erhöhten Raman-Streuquerschnitt aufweisen. Dieser *Ladungstransferprozeß* erklärt einige experimentelle Beobachtungen, die mit rein elektromagnetischen Modellen nicht zu deuten sind: So erklärt die Abhängigkeit dieser Verstärkung von den molekularen Energieniveaus, warum verschiedene Substanzen mit ähnlichen Raman-Streuquerschnitten an gleichen Metalloberflächen unterschiedlich verstärkt werden [Moskovits und DiLella (1982)], [Manzel et al. (1982)]. Weiterhin kann das Ladungstransfer-Modell erklären, daß es für viele Moleküle bei charakteristischen, an der Oberfläche anliegenden Spannungen zu maximaler SERS-Verstärkung kommt und daß der optimale Wert dieser Spannung von der einfallenden Wellenlänge abhängt [Furtak und Macomber (1983)]. Mit Hilfe der Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) konnten die weiteren Energieniveaus adsorbierter Moleküle mit den Fermi-Niveaus der Metalle verglichen werden. Die so ermittelten Daten stimmten ebenfalls gut mit dem Ladungstransfer-Modell überein [Demuth und Sanda (1981)], [Avouris

und Demuth (1981)]. Generell werden solchen Ladungstransferprozessen mögliche Verstärkungsfaktoren von 10 bis 1000 zugeschrieben [Persson (1981)], [Adrian (1982)].

In der Literatur wird vermutet, daß eine chemische Verstärkung besonders effektiv für an Fehlstellen der Metalloberflächen adsorbierte Moleküle ist [Otto, Billman, Kovacs und Pockrand (1980)]. Die Relevanz dieses sogenannten „adatom“-Modells, das Oberflächenrauigkeiten von der Größenordnung weniger Atome für die Verstärkung verantwortlich macht, ist jedoch umstritten [Moskovits (1985)], und es wird daher an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.

Ein anderer vermuteter chemischer Verstärkungseffekt ist die „Suszeptibilitätsmodulation“ oder „inelastische Mie-Streuung“. Danach verursachen die räumlichen Verschiebungen der Elektronenorbitale eines schwingendes Moleküls periodische Änderungen in der Elektronendichte der Metalloberfläche, wodurch es zu einer Modulation der Reflektivität [McCall und Platzman (1980)] bzw. der Mie-Streuung im Falle einzelner Metallpartikel [Moskovits (1985)] kommt. Diese Modulationen bewirken dann ihrerseits eine Erhöhung der Raman-Streuung.

## **2.3 Faseroptische Sensoren**

### **2.3.1 Grundlagen von Faseroptiken**

Die Führung von Licht mit Hilfe von Faseroptiken ist wahrscheinlich die eleganteste Methode der Lichtleitung. Der klassische Lichtwellenleiter ist in diesem Zusammenhang eine Glasfaser mit sogenanntem Stufen-Index-Profil. Sie besteht aus einem zylindrischen Glaskern, der von einem Mantelmaterial mit niedrigerem Brechungsindex umhüllt ist. Nicht allzu schräg zur Faserachse verlaufende Lichtstrahlen werden immer wieder an den Faserwänden, d.h. der Kern-Mantel-Grenzschicht, totalreflektiert und durchlaufen so die Faser zickzack- oder schraubenförmig, bis sie schließlich am Faserende austreten.

Gemäß den Gesetzen der Totalreflexion können nur Lichtstrahlen von der Faser geführt werden, die unter einem Winkel

$$\varphi \geq \sin^{-1}(n_2/n_1) \quad (2.4)$$

auf die Kern-Mantel-Grenzschicht auftreffen.  $n_1$  ist hierbei der Brechungsindex des Faserkerns und  $n_2$  der des Mantels ( $n_2 < n_1$ ).

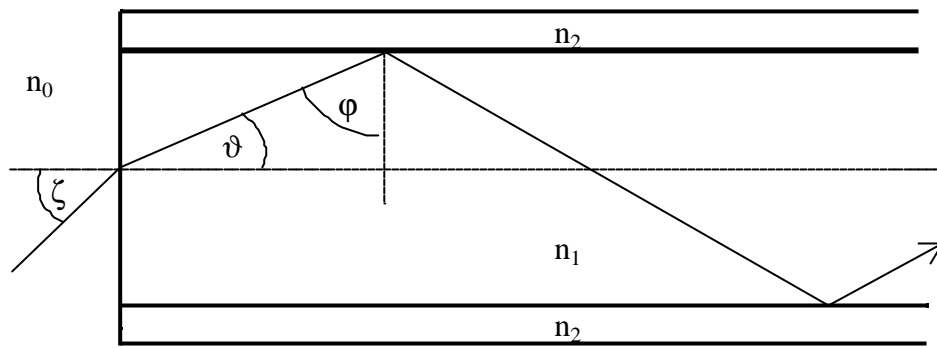


Abbildung 2.2: Interne Reflexion in einer Stufenindexfaser.

Ein von der Faser geführter Strahl verläuft in einem Winkel  $\vartheta$  zur Faserachse, der sich gemäß

$$\cos \vartheta = \sin \varphi \quad (2.5)$$

aus dem Reflexionswinkel  $\varphi$  ergibt (vgl. Abb. 2.2). Berücksichtigt man die Lichtbrechung beim Eintritt des Lichtstrahls aus dem Umgebungsmedium (Brechungsindex  $n_0$ ) in die Faser, so berechnet sich der Eintrittswinkel  $\zeta$  des von der Faser geführten Strahls aus

$$\sin \zeta = \frac{n_1}{n_0} \sin \vartheta = \frac{n_1}{n_0} \sqrt{1 - \sin^2 \varphi} \quad (2.6).$$

Hiermit läßt sich nun aus dem Grenzwinkel der Totalreflexion der maximale Akzeptanzwinkel  $\zeta_m$  ermitteln, unter dem die Faser einen einfallenden Strahl noch führen kann. Dieser Winkel ist ein Maß für die Lichtsammelleffizienz der Faser und wird in der Regel durch die numerische Apertur

$$\text{N.A.} = \sin \zeta_m = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (2.7)$$

ausgedrückt, die sich auf Umgebungsmedien mit  $n_0 = 1$  (Luft) bezieht.

Der maximale Akzeptanzwinkel ist hier für gerade Fasern angegeben worden, in denen ein Lichtstrahl aufgrund der Zylindersymmetrie der Faser immer unter den gleichen Winkeln an den Faserwänden reflektiert wird. Bei gebogenen Fasern variiert der interne Reflexionswinkel, so daß ein Strahl in einer Faserkrümmung den Bereich der Totalreflexion verlassen und aus der Faser austreten kann. Dadurch kommt es in gekrümmten Fasern zu erhöhten Lichtleitungsverlusten.

Da die Lichtleitung der Faser auf dem Brechungsindexunterschied an der Faserwand beruht, könnten auch Glasfasern ohne Mantel in Luft Lichtstrahlen führen. Der Mantel garantiert jedoch einen konstanten Brechungsindex an der Faserwand, so daß die Lichtleitung nicht

durch Berührung der Faser wie z.B. durch Halterungen gestört wird. Außerdem dient der Mantel als Schutz des Kerns gegenüber äußeren Einflüssen.

Eine charakteristische Eigenschaft von Lichtleitern ist ihre Dämpfung. Die Dämpfung optischer Strahlung wird gewöhnlich in Dezibel (dB) angegeben. Der Dezibel-Wert  $x_{\text{dB}}$  berechnet sich nach der Formel

$$x_{\text{dB}} = 10 \log_{10} \frac{I_1}{I_2} \quad (2.8)$$

aus der in den Lichtleiter einfallenden Strahlungsintensität  $I_1$  und der austretenden Intensität  $I_2$ . Die Dämpfung in einer optischen Faser ist im wesentlichen auf Absorption, Streuung und Lichtleitungsverluste zurückzuführen.

Verluste durch Absorption werden in intrinsische und extrinsische unterteilt. Intrinsische Absorption entsteht durch die Wechselwirkung des Lichts mit Hauptbestandteilen des Fasermaterials. Reines Silikatglas ( $\text{SiO}_2$ ) z.B., das als Ausgangsmaterial für viele Lichtleiter eingesetzt wird, absorbiert Licht im Wellenlängenbereich oberhalb von  $1.6 \mu\text{m}$  mit breiten Absorptionsmaxima zwischen  $10$  und  $20 \mu\text{m}$ . Verunreinigungen im Glas verursachen die sogenannte extrinsische Absorption. Besonders störend sind dabei bereits geringe Konzentrationen von Metallionen (Eisen, Chrom, Kobalt, Kupfer und andere Übergangsmetalle) und  $\text{OH}^-$ -Ionen im Glas, deren Anteile auf  $10^{-9}$  bzw.  $10^{-7}$  reduziert werden mußten, um z.B. für die Nachrichtentechnik akzeptable Dämpfungswerte zu erhalten [Glaser (1990)]. Diese Ionen verursachen nämlich scharfbandige Absorptionen [Miya et al. (1979)] im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich, der für die meisten faseroptischen Anwendungen benutzt wird.

Der zweite wesentliche Beitrag zur Dämpfung in einem Lichtleiter sind Strahlungsverluste, d.h. Lichtleitungsverluste und Streuung. Lichtleitungsverluste treten bei Veränderungen der Fasergeometrie auf, d.h. bei Krümmung, Oberflächenunregelmäßigkeiten der Faserwand, etc.. Lichtstreuung entsteht durch Dotierungen und Unregelmäßigkeiten, die während des Fertigungsprozesses im Fasermaterial eingeschlossen worden sind. Diese Unregelmäßigkeiten sind klein im Vergleich zur Lichtwellenlänge. Die von ihnen verursachten Verluste steigen daher gemäß der  $\lambda^{-4}$ -Abhängigkeit der Rayleigh-Streuung zu kleineren Wellenlängen hin an.

Mit der Zeit sind mehrere Typen von lichtleitenden Fasern entwickelt worden. Je nach Anwendung unterscheiden sie sich in ihrem Material oder ihren Brechzahlprofilen. Die meist verwendeten Faserkernmaterialien sind Quarzgläser, in denen unterschiedliche Dotierungen

mit  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und anderen Substanzen zur Modifizierung des Brechungsindex enthalten sein können. Es gibt jedoch auch zahlreiche andere mögliche Materialien wie Fluoridgläser [Poulain (1987)], Chalcogenide [Le Sergent (1987)], Saphir und eine Vielzahl von Plastikverbindungen wie PMMA oder Polystyren. Neben der Stufenindex-Faser existieren noch eine Reihe von Fasertypen mit anderen Brechzahlprofilen. Details zu derartigen Fasertypen finden sich in zahlreichen Lehrbüchern zur Lichtleitertechnik [Ghatak und Thyagarajan (1998)].

Beim Einsatz von Lichtleitern in der SERS-Sensorik könnte auch die Verwendung von polarisationserhaltenden Fasern zu erwägen sein, da die SERS-Verstärkung von der Polarisation der einfallenden Strahlung abhängt. Die richtige Polarisation der einfallenden Strahlung resultiert jedoch maximal in einer um einen Faktor 2 höheren Verstärkung gegenüber einer zufälligen Orientierung der einfallenden elektromagnetischen Felder, wie sie in von nicht-polarisationserhaltenden Fasern geführter Strahlung vorliegen können. Dieser relativ geringen Erhöhung der SERS-Verstärkung stehen die vergleichsweise hohen Kosten polarisationserhaltender Fasern gegenüber, so daß man sich in der vorliegenden Arbeit für die Verwendung von nicht-polarisationserhaltenden Fasern entschied.

### **2.3.2 Faseroptische Sensoren: Überblick**

Der primäre Zweck von Lichtleitern ist die Führung von Licht und von damit verknüpften Informationen von Ort zu Ort. Glasfasern ersetzen hierbei z.B. teure und mit aufwendigen Justagen verbundene Spiegel- oder Linsenkonstruktionen und können flexibel in den unterschiedlichsten Umgebungen und an ansonsten unzugänglichen Orten eingesetzt werden. Bei der Übertragung von Laserlicht minimieren sie außerdem die freilaufende Laserstrahlung, die Gefahren für Experimentatoren und Anwender beinhalten kann. Neben ihrer Verwendung als optisches Übertragungsmittel in den unterschiedlichsten Bereichen (Nachrichtentechnik, Signal- und Bild-Erfassungssysteme in medizinischen und spektroskopischen Applikationen, u.v.a.) wurden optische Fasern auch zur Konstruktion von physikalischen und chemischen Sensoren, sogenannten Optoden, eingesetzt.

Derartige Optoden bieten eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen Sensorsystemen wie z.B. elektrochemischen Sensoren. So lassen sich mit Hilfe von Faseroptiken miniaturisierte, flexible Sensorköpfe konstruieren, deren optische Signale einen hohen Informationsgehalt aufweisen können, wobei folgende Meßgrößen nutzbar sind: Intensität, Wellenlänge, Pulszeit

und Polarisation. Weiterhin können in der Regel die Signale mehrerer Fasersensoren mit einem einzelnen Spektrometer ausgewertet werden („Multiplexing“), so daß mit einem Gerät simultan mehrere Substanzen nachgewiesen oder Analysen an mehreren Meßstellen durchgeführt werden können. Fasersensoren sind robuster als viele andere Sensortypen: Aufgrund der weitgehenden Inertheit und Temperaturstabilität der Fasermaterialien können sie in großen Temperaturbereichen sowie in aggressiven oder radioaktiven Umgebungen eingesetzt werden. Da die optischen Fasern im Gegensatz zu anderen Sensor-Meßgerät-Verbindungen keinen Strom führen, stellen sie keinerlei Funken- oder Stromschlag-Gefahr dar und sind in explosionsgefährdeten Bereichen einsetzbar. Elektrische und magnetische Felder beeinträchtigen die optische Signalübertragung im Gegensatz zur elektrischen kaum. Elektrische Sensoren haben im Gegensatz zu Optoden zudem den Nachteil, daß sie häufig auf geeignete Elektroden und Referenzelektroden angewiesen sind. Mittlerweile wurden Optoden entwickelt, die auf diverse chemische Analyte oder physikalisch-chemische Parameter ansprechen, für deren Messung keine anderen Sensoren verfügbar sind.

Optoden können entsprechend ihrer Meßgrößen als physikalische oder chemische Fasersensoren klassifiziert werden. Mit physikalischen Fasersensoren werden substanzunabhängig Eigenschaften wie z.B. Druck, Temperatur, Brechungsindex und Magnetfelder gemessen, welche die Intensität, Phase oder Polarisation des in den Fasern geführten Lichts verändern. Hierbei werden die Auswirkungen der entsprechenden Parameter auf die Transmissionseigenschaften (Brechzahlprofil, Absorption, Streuung, Faserlänge, etc.) der Faser oder elektrooptische Effekte ausgenutzt [Rogers (1992)], [Yeh (1990)].

In chemischen Fasersensoren werden Lichteigenschaften durch das Vorhandensein chemischer Substanzen beeinflusst. Entsprechend der Art der Signalgewinnung unterscheidet man zwischen aktiven, semi-aktiven und passiven Sensoren. Aktive chemische Fasersensoren beruhen wie physikalische Fasersensoren auf der Veränderung der optischen Eigenschaften der Fasern. Diese Veränderungen werden jedoch durch Eindringen oder Anlagerung der Analyte in Mantelmaterial oder Faserkern (z.B. in Flüssiglichtleitern) hervorgerufen [Boisdé und Perez (1988)]. In passiven chemischen Fasersensoren werden die optischen Fasern nur in ihrer Funktion als Lichtleiter benutzt, um direkt am entfernten Probenort spektroskopische Messungen durchzuführen. Das Medium an der Spitze der Optode wird beleuchtet, und das von dort reflektierte, gestreute oder emittierte Licht wird zum Detektor weitergeleitet. Das optische Signal resultiert hierbei aus der charakteristischen Wechselwirkung des Mediums mit dem einfallenden Licht und beruht auf Prozessen wie Absorption, Reflexion, Fluoreszenz oder Raman-Streuung. Die Anwendung solcher passiven Fasersensoren ist jedoch auf Analyte

mit entsprechend hohen Wechselwirkungsquerschnitten beschränkt und wird insbesondere bei Fluoreszenzmessungen häufig durch Querempfindlichkeiten behindert.

Semi-aktive chemische Fasersensoren basieren auf Sensoroberflächen – oft die Endflächen der Fasern selbst –, die chemisch so modifiziert worden sind, daß bestimmte Analyte an ihnen ein optisches Signal hervorrufen oder verändern [Angel (1987)], [Wolfbeis (1989)], [Arnold (1992)]. Die optischen Eigenschaften der Lichtleiter bleiben hierbei unverändert, und die Lichtleitung erfolgt analog zu der in passiven chemischen Fasersensoren. Die chemische Beschichtung besteht meist aus Reagenzien, die selektiv mit bestimmten Analyten reagieren können. Der Nachweis dieser Analyten kann auf unterschiedlichen Effekten beruhen, aber die meisten bisher entwickelten selektiven Sensoren weisen Indikatorschichten mit speziellen Absorptions- oder Fluoreszenzeigenschaften auf, die sich mit der Konzentration der Analytmoleküle verändern. Vor allem auf Fluoreszenz basierende Fasersensoren sind wegen ihrer hohen Nachweisstärke weit verbreitet. Derartige Sensoren wurden mittlerweile für die Messung verschiedener umweltrelevanter Analyte und biologisch relevanter Substanzen entwickelt. Eine umfassendere Auflistung selektiver chemischer und biochemischer Fasersensoren findet sich in einem Artikel von Gauglitz [Gauglitz (1996)].

### **2.3.3 Faseroptiken in der Raman- und SERS-Spektroskopie**

Bereits vor der Entwicklung der ersten faseroptischen Raman-Sonde [McCreery et al. (1983)] wurden Faseroptiken zur Aufnahme von Raman-Spektren genutzt. So wurden bereits 1972 hohle Quarzfasern mit zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllt [Walrafen und Stone (1972)]. Laserlicht wurde in die Faser eingekoppelt und das andere Faserende direkt mit einem konventionellen Raman-Spektrometer verbunden. Auf diese Weise konnte bei Verwendung von 10 m langen Fasern die Nachweisstärke von Raman-Messungen um zwei Größenordnungen erhöht werden. Später wurden Lichtleiterbündel zur Bestrahlung von Proben mit Laserlicht eingesetzt, wobei die diffus austretende Strahlung die Proben deutlich weniger aufheizte und dementsprechend weniger beeinträchtigte als in vorausgegangenen Meßanordnungen [Yamada und Yamamoto (1980)].

Aus der Idee, Lichtleiter oder Lichtleiterbündel sowohl für die Probenbeleuchtung als auch für das Sammeln des Raman-gestreuten Lichts einzusetzen, entwickelten sich die auf der Raman-Streuung beruhenden Optoden. Die erste dieser Optoden [McCreery et al. (1983)] bestand lediglich aus einem Faserpaar, wobei eine Faser das einfallende Laserlicht führte und



die andere zum Sammeln des Raman-gestreuten Lichts diente. Daraus wurden Fasersensoren entwickelt, in denen eine Bestrahlungsfaser von mehreren Sammelfasern umgeben ist [Schwab und McCreery (1984)]. Ähnliche Fasersensoren wurden auch für die im NIR-Spektralbereich angewandte FT-Raman-Spektroskopie konzipiert [Williams (1990)], [Zimba und Rabolt (1991)]. Eine detaillierte Analyse verschiedener Raman-Sonden-Designs [Cooney et al. (1996)] ergab, daß die Sammlung des Raman-gestreuten Lichts desto besser ist, je stärker die von Bestrahlungs- und Sammelfasern ausgeleuchteten bzw. gesehenen Bereiche überlappen. Der Überlappungsgrad der Sichtfelder benachbarter Fasern kann hierbei z.B. durch Ansträngen vorteilhaft verändert werden. Die höchste Sammeleffizienz wird für Einzel-Fasersonden [Dao et al. (1993)] erreicht, bei denen das Raman-gestreuete Licht durch die Bestrahlungsfaser gesammelt wird. Mit derartigen Einzelfasersensoren aufgenommene Raman-Spektren stellen allerdings eine Überlagerung des Analytspektrums mit der im Fasermaterial erzeugten Raman-Streuung dar. Das Spektrum des Fasermaterials muß daher nachträglich subtrahiert werden, und es reduziert die Anwendbarkeit des Sensors auf vergleichbar kurze Faserlängen. In Raman-Fasersensoren, die getrennte Einstrahlungs- und Sammelfasern aufweisen, reduziert sich das im gemessenen Spektrum enthaltene Raman-Streulicht des Fasermaterials auf die vergleichsweise geringen Anteile, die in der Einstrahlungsfaser entstehen und von der Probe zurückgestreut werden, bzw. durch von der Probe zurückgestreutes Laserlicht in den Sammelfasern entstehen. Diese Anteile können jedoch durch den Einbau entsprechender Filter in der Nähe der Faserspitzen eliminiert werden [Myrick und Angel (1990)].

Die ersten bei SERS-Experimenten eingesetzten Faseroptiken dienten der Sammlung des Raman-Streulichts von einer rauhen Silberelektrode, auf der adsorbierte Moleküle durch freilaufende Laserstrahlung beleuchtet wurden [Schwab et al. (1986)]. In späteren SERS-Messungen an Elektroden wurden optische Fasern sowohl zur Führung des einfallenden Laserlichts als auch zum Sammeln des SERS-gestreuten Lichts verwendet [Myrick und Angel (1990)]. Auf diese Weise konnten aufwendige optische Justagen auf dem Lichtweg zwischen Laser und Probe bzw. zwischen Probe und Spektrometer vermieden werden.

Der erste faseroptische SERS-Sensor wurde von Bello et al. vorgestellt [Bello, Narayanan, Stokes und Vo-Dinh (1990)]. In diesem Sensor befindet sich ein semitransparentes SERS-aktives Substrat – eine Glasscheibe, die mit einem Silberfilm über Aluminiumoxidpartikeln bedeckt ist – unmittelbar zwischen einer Bestrahlungs- und einer Sammelfaser. Die nanostrukturierte Metalloberfläche des Substrats war der Bestrahlungsfaser zugewandt, während die Sammelfaser von etwas größerem Durchmesser das gestreute Licht an der

Substratrückseite sammelte. Die gesamte kompakte Anordnung wurde in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht, so daß der Probenwechsel schnell und einfach vollzogen werden konnte. Weniger einfach war der Austausch des SERS-Substrates, das bei den meisten Analysen nur für genau eine Messung ohne Memoryeffekte verwendet werden konnte. Jedesmal mußte das neue Substrat wieder neu zwischen den beiden Fasern justiert werden. Die optimale Konfiguration erforderte dabei einen minimalen, aber berührungslosen Abstand zwischen Fasern und Substrat und rechte Winkel zwischen Faserachsen und Substratoberflächen [Bello und Vo-Dinh (1990)].

Wachter et al. [Wachter et al. (1990)] schlugen ein Konzept für einen SERS-Sensor-Meßkopf vor, in dessen Spektren das Raman-Streulicht des Fasermaterials (im Gegensatz zum beschriebenen Sensor von Bello et al. [Bello, Narayanan, Stokes und Vo-Dinh (1990)]) unterdrückt werden sollte. Dies sollte in einer miniaturisierten Meßkopfoptik durch den Einbau von entsprechenden Filtern vor getrennten Bestrahlungs- und Sammelfasern geschehen. Zur optimalen Streulichtsammmlung und Beleuchtung des eingebauten SERS-Substrates sollten Prismen und Linsen in den Meßkopf integriert werden. Nach Wissen der Autorin ist ein solcher faseroptischer SERS-Meßkopf wohl u.a. wegen seiner Komplexität und der damit verbundenen aufwendigen internen Justagen nicht zur Anwendung gekommen und wurde wahrscheinlich auch nicht gebaut.

Neuere faseroptische SERS-Sensoren zeigten wesentlich unkompliziertere Designs und einen Trend zur Minimierung der optischen Elemente. Mullen und Carron [Mullen und Carron (1991)] entwickelten den ersten SERS-Fasersensor, in dem die SERS-aktive Oberfläche direkt auf der Spitze einer Bestrahlungsfaser aufgebracht war. Ein Vorteil des Sensors lag in seiner vergleichsweise einfachen Präparation: Die SERS-Oberfläche wurde lediglich durch rauhes Anschleifen der Faserstirnfläche und anschließende Bedampfung mit Silber präpariert. Ein Nachteil des Sensors lag jedoch wiederum in der notwendigen Justage seiner Sensorfläche, d.h. der Spitze der Bestrahlungsfaser: Diese mußte so ausgerichtet werden, daß das SERS-Licht in Vorwärtsrichtung von einer Linse gesammelt und in eine Sammelfaser fokussiert werden konnte. Dieser Sensortyp wurde auch für die Entwicklung des ersten selektiven faseroptischen SERS-Sensors benutzt [Mullen et al. (1992)]: Zur Erzeugung einer faseroptischen pH-Sonde wurde eine geeignete Indikatorschicht auf der SERS-aktiven Oberfläche immobilisiert. Die entsprechende Substanz wurde in einer Reaktion des klassischen pH-Indikators Kresolrot mit Cystamin synthetisiert, bei der es zur Bildung einer Disulfid-Form von Kresolrot kam. Disulfide bilden an Edelmetalloberflächen fest gebundene Monolagen [Bryant und Pemberton (1991)]. Das an der Sensoroberfläche gebundene

Kresolrot-Derivat lieferte im gemessenen Spektrum SERS-Banden, deren Intensitätsverhältnisse untereinander jeweils charakteristisch für das Vorliegen des Indikators oder seiner assoziierten Säure waren und daher in Relation zu dem äußeren pH-Wert gesetzt werden konnten. Nach einer entsprechenden Kalibrierung konnten mit diesem Sensor pH-Werte im Bereich zwischen 2 und 8 zuverlässig gemessen werden.

Wie beim gewöhnlichen Raman-Sensor ist auch beim SERS-Sensor ein Fasersensoraufbau aus einer einzelnen Lichtleitfaser insofern optimal, als daß er die beste Sammeleffizienz bietet und jegliche internen Meßkopfjustagen entfallen. Die einzelne Faser eines derartigen Sensors führt sowohl das anregende Laserlicht als auch das SERS-Licht, und ihre Spitze wurde in eine SERS-aktive Oberfläche umgewandelt. Erste Vorschläge zur Konstruktion derartiger Einzelfasersensoren beinhalteten die Präparation von metallischen Inselfilmen [MacDonald et al. (1994)], von metallbeschichteten Nanopartikeln [Stokes et al. (1995)] und von metallischen Kolloidpartikeln [Polwart et al. (2000)] auf der Spitze von optischen Fasern. Diese ersten Arbeiten mit Einzelfaser-SERS-Sensoren beschrieben lediglich die Verwendung von Farbstoffen bzw. von Analyten, welche die einfallende Strahlung resonant Raman-streuen. Das Fehlen von Ergebnissen zu nicht-resonant streuenden Molekülen deutet auf SERS-Verstärkungen hin, die für solche Messungen nicht ausreichen. Um Einzelfaser-SERS-Sensoren für praktische Anwendungen tauglich zu machen, benötigt man auch für nicht-resonant streuende Analyten hohe Signal-zu-Rausch-Verhältnisse, so daß z.B. Konzentrationen über einen brauchbaren Dynamikbereich gemessen werden können. Daher bedurften die erwähnten Konzepte zur Präparation von Einzelfaser-SERS-Sensoren einer deutlichen Optimierung oder der Ergänzung um neue Präparationsmethoden. Außerdem fehlten bislang Untersuchungen zu weiteren Eigenschaften dieser Einzelfasersensoren, wie z.B. zu ihrer Reproduzierbarkeit, der Abhängigkeit ihrer Funktion von den Meßbedingungen wie insbesondere der Laserleistung u.v.a..

#### **2.3.4 Adsorption und Oberflächenchemie**

Die meisten selektiven chemischen oder biochemischen Sensoren weisen modifizierte Oberflächen auf, an denen bestimmte Analyte durch selektive Adsorption oder charakteristische chemische Reaktionen Sensorsignale erzeugen. Sofern keine speziellen Oberflächeneigenschaften, wie z.B. Oberflächendefekte [Göpel und Schierbaum (1991)] ausgenutzt werden können, kann selektive Adsorption durch die Verwendung von

sogenannten Käfigmolekülen erzielt werden. Die bekanntesten anorganischen Käfigverbindungen sind Zeolithe, die auf Kristallgerüsten aus Sauerstoff, Silizium und Aluminium basieren. Typische organische Käfigverbindungen [Vögtle (1996)] sind Calixarene, Cyclodextrine und andere Komplexbildner. Sensoren, in denen die Erkennung der nachzuweisenden Moleküle auf charakteristischen Reaktionen beruht, enthalten Rezeptormoleküle, die selektiv mit den Analyten reagieren. Derartige Rezeptoren können entweder aus bekannten biochemischen Prozessen, wie z.B. Körper-Antikörper-Reaktionen, Glukose-Oxidase u.v.a., übernommen oder gezielt synthetisiert werden. Indikatormoleküle sind spezielle Rezeptoren, die bei der Reaktion ihre Farbe ändern. Es sind eine ganze Reihe von speziellen Indikatoren bekannt, z.B. zur pH-Messung (Methylorange und Kresolrot) und zur Detektion spezieller Metallionen und Gase.

Um Sensoroberflächen mit den gewünschten Käfig- oder Rezeptormolekülen zu beschichten, stehen verschiedene Techniken zur Verfügung. Die beiden bekanntesten Konzepte sind die Beschichtung mit sogenannten Langmuir-Blodgett-Filmen oder mit selbstorganisierten Monoschichten [Ulman (1991)], die beide eine hohe Ordnung auf molekularer Ebene aufweisen können.

Langmuir-Blodgett-Filme sind oberflächenaktive Molekülschichten, die in einem gleichnamigen Verfahren von einer Wasseroberfläche auf ein festes Substrat übertragen werden. Für Details dieser Technik und ihrer Anwendungen soll an dieser Stelle auf verfügbare Lehrbücher verwiesen werden [Ulman (1991)].

Selbstorganisierte Monoschichten, abgekürzt SAM (engl.: **self-assembled monolayer**), bestehen aus Molekülen, die sich spontan in Monolagen auf einem Substrat anlagern. Je nach Art der entsprechenden Wechselwirkung haften die Moleküle unterschiedlich stark an den Substratoberflächen. Die beste Haftung weisen chemisorbierte Moleküle auf. Hierbei kommt es zur chemischen Bindung zwischen funktionellen Gruppen der Moleküle und der Oberfläche. Aufgrund der günstigen Reaktionskinetik, van-der-Waals-Wechselwirkungen und 2-dimensionalen-Kristallisationseffekten bilden die Moleküle auf der Oberfläche eine möglichst dicht gepackte und stabile Schicht, so daß alle verfügbaren Bindungsplätze besetzt werden. Beispiele für diese Chemisorption sind die Reaktionen von Alkylsilan-Derivaten mit hydroxylierten Oberflächen (z.B. die Reaktion von Alkyltrichlorsilan mit  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen über die Ausbildung kovalenter Si-O-Bindungen) oder von Thiolen und Disulfiden mit Edelmetallen. Aufgrund der Chemisorption sind die selbstorganisierten Monoschichten in der Regel mechanisch und chemisch stabiler als Langmuir-Blodgett-Filme und vergleichsweise

einfach herzustellen. Außerdem beschränkt sich die Herstellung von SAM's im Gegensatz zu der von Langmuir-Blodgett-Filmen nicht auf wasserunlösliche, Oberflächen-aktive Substanzen, sondern kann auch mit kurzkettigen Molekülen durchgeführt werden, wie sie in der SERS-Spektroskopie oft von größerem Interesse sind. Allerdings können sich auch SAM's nur dann ausbilden, wenn wie oben beschrieben funktionelle Gruppen an Molekülen und Oberflächen existieren.

SERS-aktive Oberflächen bestehen meistens aus Silber oder Gold. Silber, Gold und viele andere Metalle weisen unspezifische Adsorptionseigenschaften auf, so daß SERS-Messungen durch die Anlagerung unerwünschter Komponenten an die Oberfläche gestört werden können. Durch die Bedeckung der Oberflächen mit einer selektiv adsorbierenden Schicht kann die unerwünschte Anlagerung minimiert und die Adsorption der nachzuweisenden Analyte gezielt verbessert werden. Aufgrund der hohen chemischen Aktivität von Silber können Moleküle mit bestimmten funktionellen Gruppen direkt an den Oberflächen chemisorbieren. Auf diese Weise können Thiole, Disulfide, Carbonsäuren, Amine und andere stickstoffhaltige Moleküle irreversibel an SERS-aktiven Oberflächen adsorbiert werden. Durch entsprechende Derivatisierung können selektiv adsorbierende Rezeptormoleküle zur Bindung an SERS-Substraten befähigt werden. Dies wurde sowohl für Käfigmoleküle wie z.B. Calixarene [Hill, Wehling, Gibbs, Gutsche und Klockow (1995)] und Cyclodextrine [Hill, Fallourd und Klockow (1999)] als auch für pH-empfindliche Beschichtungen [Hill und Wehling (1993)], Antikörper [Ni et al. (1999)] und Enzyme [Lecomte et al. (1999)] demonstriert. Eine weitere Beschichtungsmöglichkeit für SERS-Substrate besteht darin, sie mit amorphen Materialien zu bedecken, die Analytmoleküle selektiv einlagern können. Beispiele hierfür sind die Bedampfung von nanostrukturierten Silberoberflächen mit Siliziumoxiden [Hill, Rogalla und Klockow (1993)] oder die Beschichtung mit Polymeren [Pal et al. (1995)].

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Aufbau zur Raman-Streulichtmessung

Raman- und SERS-Spektren wurden gemäß Abb. 3.1 mit einem kommerziellen Raman-Spektrometer in Rückstreugeometrie gemessen.

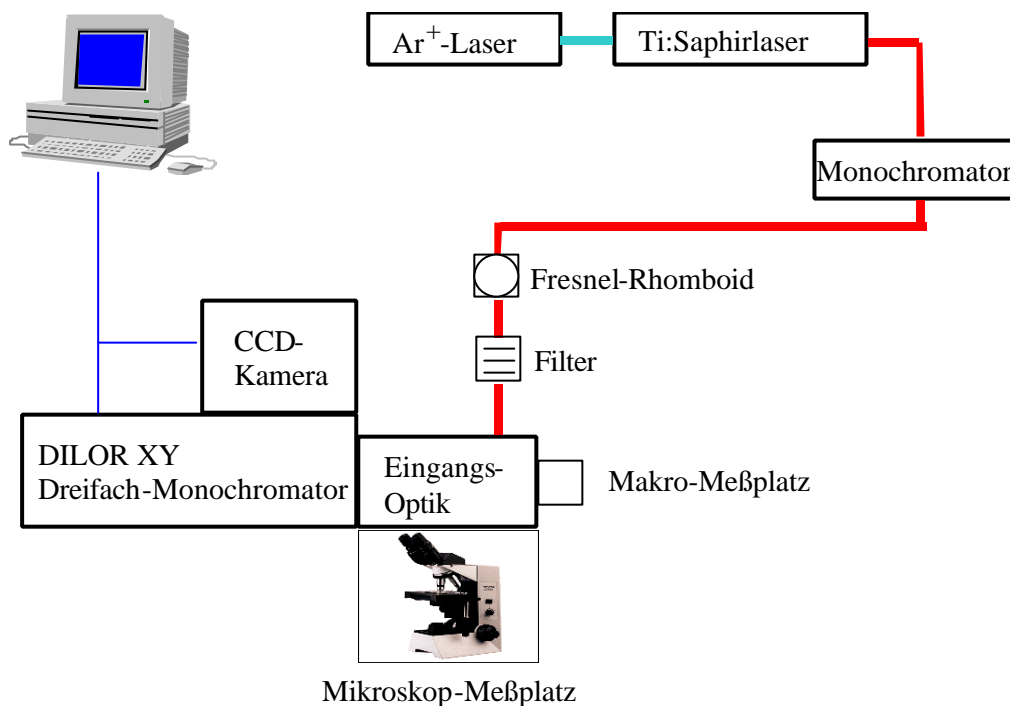


Abbildung 3.1: Aufbau zur Raman-Streulichtmessung.

Die Raman-Streuung wurde hier durch die Strahlung aus einem Ti:Saphirlaser (Coherent 890) mit einer Wellenlänge von 702 nm erzeugt. Der Ti:Saphirlaser wurde dabei von einem Argonionenlaser (Coherent, Innova 305 oder Spectra-Physics 2000) gepumpt. Die aus diesem Lasersystem austretende Strahlung wurde in einem Prismen-Monochromator (Spectrolab, Labspec III) gefiltert, so daß nur die gewünschte, einmodige Laserstrahlung genutzt und weniger intensive Seitenmoden und die breitbandige spontane Emission des Lasers unterdrückt wurden. Die Polarisation der Laserstrahlung wurde durch einen Fresnel-Rhomboiden eingestellt. Außerdem wurden metallische Neutralfilter zur Abschwächung oder Interferenzfilter zur weiteren Filterung des Laserstrahls in den Strahlengang gesetzt. Für die Raman-Messungen standen zwei Meßanordnungen zur Verfügung: Ein konfokales Mikroskop (Olympus BX40) und eine Makro-Eingangsoptik. An beiden Optiken konnte die

Fokussierung des Laserstrahls auf die Proben mit Hilfe einer TV-Kamera auf einem Bildschirm kontrolliert werden. Der Makro-Meßplatz war frei zugänglich, und das Laserlicht wurde dort über Objektive mit 30 bzw. 50 mm Brennweite fokussiert. Am Mikroskop standen verschiedene Objektive zur Verfügung. Die meisten Messungen wurden mit einem Objektiv von 18 mm Brennweite (Olympus, MPlan 10x/0.25) durchgeführt. Dieses Objektiv und weitere Linsen erzeugten ein 12-fach vergrößertes Bild der Probe am Eingangsspalt des Spektrometers.

Optische Fasern wurden ausschließlich unter diesem 10-fach vergrößern Mikroskopobjektiv gemessen. Bei den Standardmessungen von Fasern mit SERS-aktiver Spitze wurde die Laserstrahlung auf die unbeschichtete Faserendfläche fokussiert (s. Abb. 3.2). Die SERS-aktive Oberfläche wurde somit über die Faser beleuchtet. Das an der Faserspitze entstehende und in die Faser zurückgestreute SERS-Licht wurde über das gleiche Mikroskopobjektiv gesammelt. Direkte Messungen von SERS-aktiven Oberflächen auf Glassubstraten oder Faserspitzen fanden ohne weitere Hilfsmittel im Fokus des Mikroskopobjektivs statt.

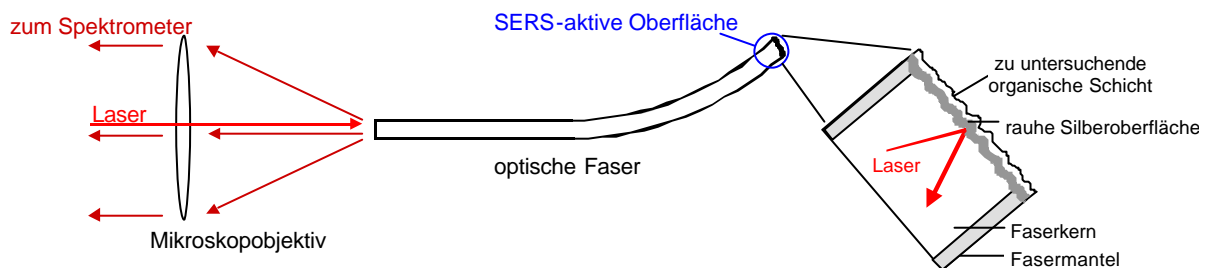


Abbildung 3.2: Meßanordnung eines Einzelfaser-SERS-Sensors.

Bei dem Spektrometer handelt es sich um einen dreifachen Gittermonochromator (DILOR XY) mit subtraktiver Dispersion der ersten beiden Stufen. Der Detektor war eine Stickstoffgekühlte CCD-Kamera (Modell 05-10, Wright Instruments) mit einem Chip mit 298 x 1152 Pixeln (Typ 88131, EEV). Die Steuerung des Spektrometers und das Auslesen des Detektors erfolgten über einen Computer.

### 3.1.1 Lasersystem

Der hier verwendete Ti:Saphirlaser wurde mit einem Argonionenlaser (Coherent, Innova 305 oder Spectra-Physics 2000) gepumpt, der im Multiliniemodus betrieben wurde und eine Ausgangsleistung von 5 – 6 W aufwies. Der Ti:Saphirlaser zeichnet sich durch ein breites Verstärkungsprofil im Bereich von 680 – 1100 nm aus. In diesem Fall wurde der Ti:Saphirlaser mit einem für kurze Wellenlängen ausgelegten Spiegelsatz ausgestattet, so daß er in einem Spektralbereich von 680 nm bis 840 nm durchstimmbaar war und Ausgangsleistungen von bis zu 1.5 W lieferte. Unter Berücksichtigung der Spektrometerfunktion im Bereich des rotverschobenen Raman-Streulichts wurde der Laser für die meisten Messungen bei 702 nm betrieben. Die maximal genutzte Laserintensität an der Probe lag bei 40 mW. Abbildung 3.3 zeigt das optische Schema des hier verwendeten Ti:Saphirlasers.

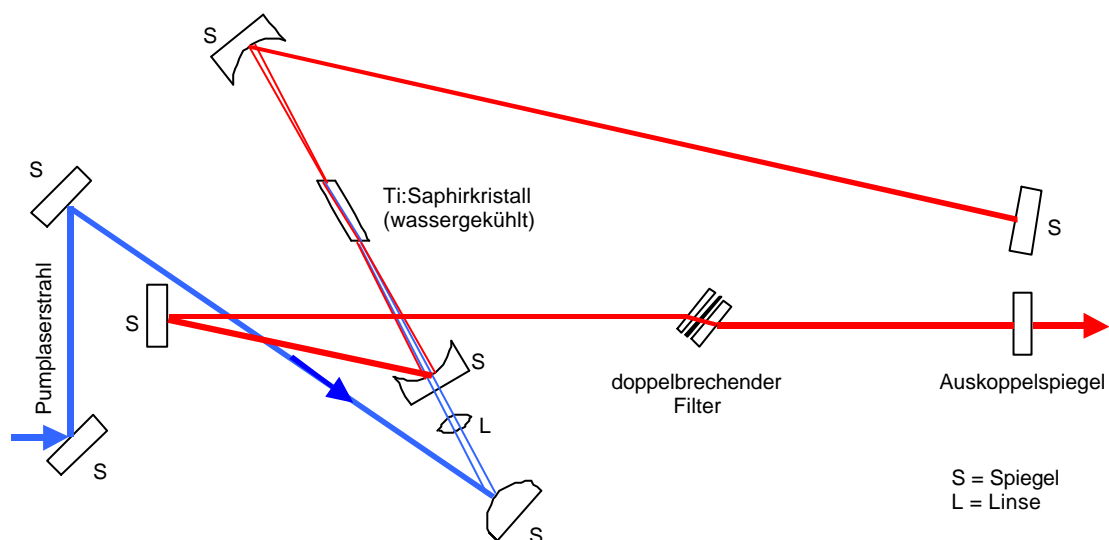
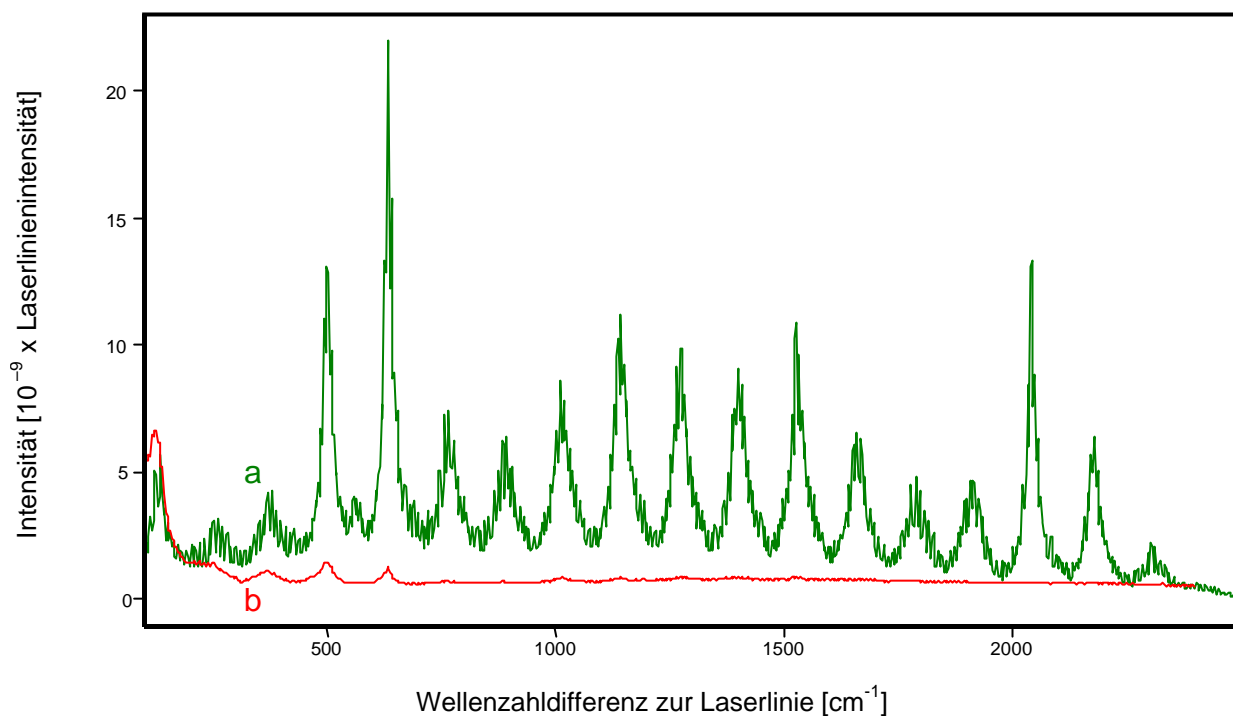


Abbildung 3.3: Aufbau des mit Argonionenlaserstrahlung gepumpten Ti:Saphirlasers (Coherent 890).

Die Emission des Lasers weist neben der Hauptmode noch deutlich schwächere Nebenmoden und eine breitbandige spontane Emission auf (s. Abb. 3.4a). Da die Nebenmoden und die spontane Emission die schwache Raman-Streuung überlagern würden, wird die Strahlung des Ti:Saphirlasers mit einem speziellen Prismenmonochromator (Spectrolab, Labspec III) gefiltert. Die derart gefilterte Laserstrahlung (s. Abb. 3.4b) ermöglicht untergrundfreie Raman-Messungen der meisten Proben. Für stark reflektierende Proben mit geringen Raman-Streuquerschnitten (z.B. beschichtete Goldoberflächen) überlagerte der Laseruntergrund die



Raman- bzw. SERS-Spektren jedoch merklich. Deshalb wurde bei derartigen Messungen der Untergrund durch einen zusätzlichen Interferenzfilter (Typ 710FS10-25 der Firma Andover Corporation) weiter abgeschwächt. Die Laserleistungen an der Probe wurden mit einer kalibrierten Photodiode (Coherent, LM-2, mit 1000:1-Abschwächer) gemessen und von einem digitalen Leistungsmesser (Coherent, Fieldmaster) abgelesen.



*Abbildung 3.4: Emissionsspektrum des Ti:Saphirlasers a) ohne und b) mit Filterung durch den Prismen-Monochromator. Die Intensitäten beziehen sich auf die Laserlinienintensität bei 702 nm. Spektrum b wurde zur besseren Darstellung mit einem Faktor 1000 multipliziert.*

### 3.1.2 Raman-Spektrometer

Das Spektrometer (DILOR XY) besteht aus drei hintereinander angeordneten Gittermonochromatoren mit Czerny-Turner-Aufbau [Czerny und Turner (1930)], [Czerny und Plettig (1930)]. Die Monochromatoren enthalten jeweils ein holographisches Gitter mit einer Strichzahl von 1200 Linien/mm, das zwischen zwei Konkavspiegeln mit der Brennweite von 0.5 m angeordnet ist. Die ersten beiden Monochromatoren bilden einen subtraktiven Doppelmonochromator [Schrader (1995), Kap. 3.5.2], d.h. sie sind so angeordnet, daß sich

ihre Dispersion gegenseitig aufhebt und sie allein der Streulichtunterdrückung dienen. Die Eingangsspalte des ersten und dritten Monochromators wurden zur Streulichtunterdrückung mit 300 und 500  $\mu\text{m}$  schmal gehalten, während der mittlere 2.5 mm breit war, um das spektral zerlegte Licht durchzulassen. Entsprechend der Neigung der Gitter zum Strahlengang konnten verschiedene Abschnitte des Streulichtspektrums auf dem CCD-Chip des Detektors abgebildet werden. Die dort meßbare spektrale Auflösung lag etwa bei  $1\text{ cm}^{-1}$ . Im hier relevanten Wellenlängenbereich erstreckten sich die einzelnen gemessenen Abschnitte des Raman-Spektrums typischerweise über ca.  $400\text{ cm}^{-1}$ , so daß ein vollständigeres Spektrum der Breite  $3000\text{ cm}^{-1}$  aus acht solcher Fenster zusammengesetzt wurde.

CCD-Chips (CCD = charge coupled device (engl.)) sind spezielle optische Vielkanaldetektoren aus Silizium. Sie besitzen eine hohe Quantenausbeute von bis zu 80% im roten und im nahen infraroten Spektralbereich. Die auftreffenden Photonen lösen den inneren Photoeffekt im Halbleitermaterial aus, d.h. Elektronen werden in das Leitungsband gehoben. Auf dem Chip befinden sich Ladungsreservoirs, in welchen die in den jeweiligen Bereichen erzeugten freien Elektronen durch Anlegen einer Spannung gesammelt werden. Die Elektronen werden beim Auslesen des CCD-Chips einem Vorverstärker auf dem Chip zugeleitet. Die vorverstärkten Signale werden digitalisiert und gelangen weiter zur Registrierungs- und Speicherelektronik. Zur Unterdrückung thermischer Ströme wird der CCD-Chip mit flüssigem Stickstoff und einer elektrischen Heizung bei einer Arbeitstemperatur von 150 K gehalten.

Der hier verwendete CCD-Chip ist in  $298 \times 1152$  quadratische Auslesezellen, sogenannte Pixel, von  $22.5\text{ }\mu\text{m}$  Kantenlänge eingeteilt. Entlang der längeren Chipachse wurde das gemessene Streulicht spektral aufgelöst. Pixel, deren Signal durch Strahlung gleicher Wellenlänge hervorgerufen wird, werden mit Hilfe des sogenannten „Binnings“ gemeinsam ausgelesen, wodurch der Digitalisierungsfehler beim Auslesen reduziert wird. Über das Binning wurde auch die Höhe des ausgelesenen Detektorbereiches auf 1.8 mm beschränkt. Diese Beschränkung des Auslesebereiches hilft bei der Reduktion von sogenannten Spikes, d.h. Ladungsspitzen, die meist auf kosmische Strahlung zurückzuführen sind. Solche Spitzen treten jedoch trotz des Binnings vor allem bei längeren Integrationszeiten auf. Die meisten Messungen wurden bei Integrationszeiten von 10 Sekunden und mit 5-facher Akkumulation auf dem Detektor ausgeführt.

Zur Bestimmung der Spektrometerfunktion wurde das Licht einer Halogenlampe (Typ 64340 PvF, Osram) vermessen, die von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig geeicht wurde (Eichschein Nr. 8626-PTB-77). Die Messung erfolgte über das

10-fach vergrößernde Mikroskopobjektiv, unter dem sich ein Bariumsulfatpulver befand, das die Strahlung der in 20 cm Abstand befindlichen Lampe diffus reflektierte. Diese Messung wurde sowohl für unpolarisiertes Licht als auch für vertikal und horizontal polarisiertes Licht durchgeführt, indem entsprechend Polarisatoren in den Strahlengang zwischen Mikroskop und Spektrometer platziert wurden. Wie man in Abbildung 3.5 sieht, liegt die maximale Nachweisstärke des Spektrometers bei etwa 750 nm, also genau in dem Wellenlängenbereich, in dem bei einer Wellenlänge um 700 nm angeregte Raman-Streuung zu erwarten ist.

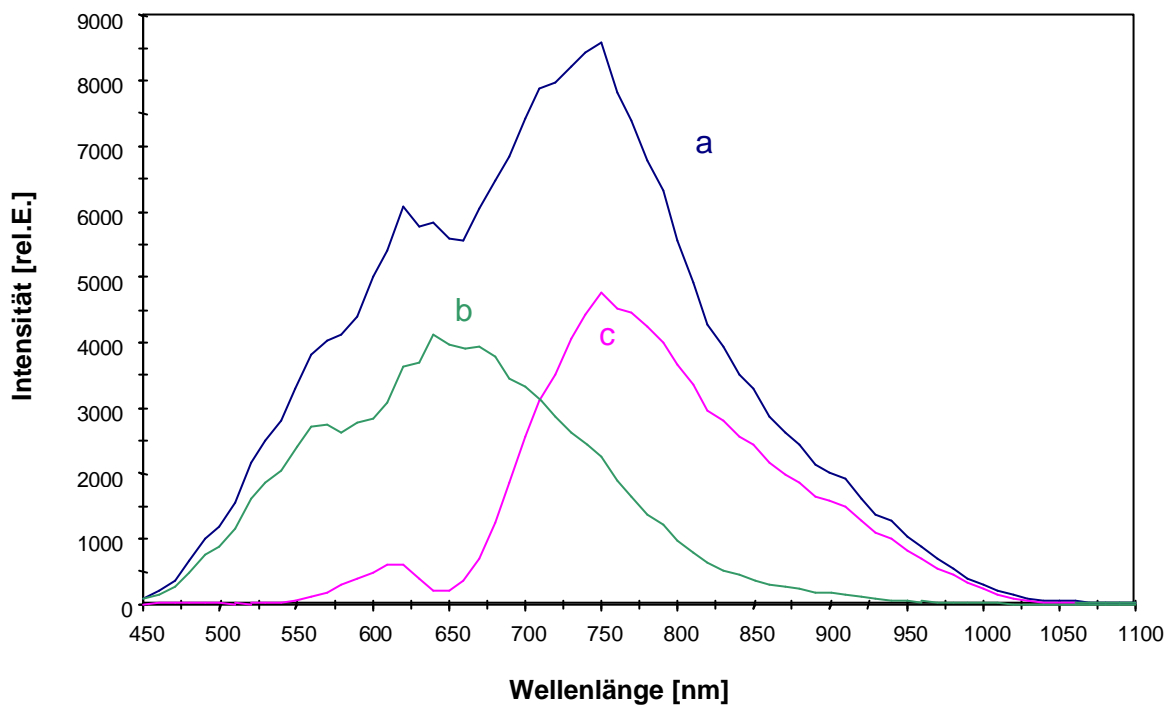


Abbildung 3.5: Spektrometerfunktion für a) unpolarisiertes, b) horizontal polarisiertes und c) vertikal polarisiertes Licht.

## 3.2 Probenpräparation

### 3.2.1 SERS-Substrate auf Glasscheiben

In der Literatur wurde der SERS-Effekt an vielen verschiedenen nanostrukturierten Metalloberflächen beobachtet (vgl. Kap. 2). Da die Entwicklung SERS-aktiver Faserspitzen im Mittelpunkt dieser Arbeit stand, wurden hier nur solche SERS-aktiven Metalloberflächen untersucht, die auf Glassubstraten - und somit grundsätzlich auch auf Glasfaseroberflächen - präparierbar sind.

Bei den hier verwendeten Glassubstraten handelte es sich um sogenannte reinweiße Objektträger, wie sie in der Lichtmikroskopie eingesetzt werden. Sie wurden in  $3.8 \times 1.3 \times 0.1 \text{ cm}^3$  große Stücke zerteilt und gesäubert. Zur Reinigung der Glassubstrate wurden zwei Verfahren verwandt: Zum einen wurden die Substrate für mindestens eine halbe Stunde in frisch angesetzte Carosche Säure (Darstellung aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  und konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Verhältnis 1:1) eingelegt und anschließend gründlich mit deionisiertem Wasser gespült. Zum anderen wurden die Substrate kurz mit Ethanol vorgereinigt und dann für je 5 Stunden über leicht siedender konzentrierter Salpetersäure und anschließend über siedendem, deionisiertem Wasser ausgedämpft. Getrocknet wurden die Substrate durch mindestens 12-stündige Lagerung über Kieselgel (Art. 1925, Merck) in einem Exsikkator.

Drei Methoden wurden zur Präparation SERS-aktiver Oberflächen auf Glassubstraten genutzt: Aufdampfen von metallischen Inselfilmen, sowie Aufdampfen von Metallfilmen über Nanopartikeln oder aufgerauten Oberflächen (s. Abb. 3.6 a-c).

Für die Präparation von Inselfilmen erwies sich die Reinigung in Salpetersäuredampf als am besten geeignet. Die sauberen und trockenen Substrate wurden in einer Hochvakuum-Bedampfungsanlage (Modell BA710V, Firma Balzers) bei einem Druck von unter  $10^{-3} \text{ Pa}$  mit 5 nm Silber oder Gold bedampft. Die Schichtdicke wurde bei diesem Prozeß mit einem Quarzkristalloszillator gemessen. Bei der Herstellung von Inselfilmen ist die Aufdampftrate sehr gering zu halten, damit sich Metallinseln auf der Oberfläche ausbilden können. Die Morphologie der Inselfilme und damit ihre SERS-Aktivität wird wesentlich durch die Aufdampftrate und die Schichtdicke bestimmt [Sennet und Scott (1950)], [Schlegel und

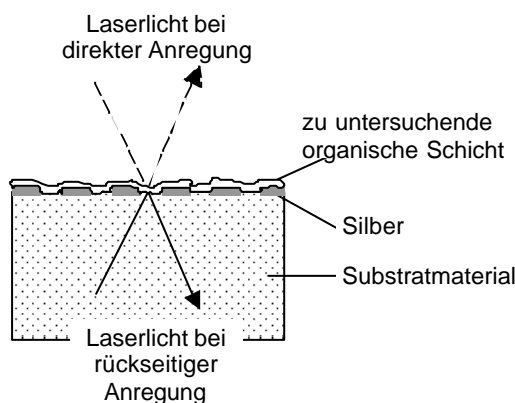


Abbildung 3.6a: Inselfilm-SERS-Substrat.

Cotton (1991)]. Sowohl für Silber als auch für Gold wurden hier Aufdampftraten von  $0.006 \text{ nm/s}$  benutzt. Während des Prozesses wurde die Glockendecke mit den Glasplättchen mit einer Geschwindigkeit von 4 Umdrehungen pro Minute gedreht, um eine gleichmäßige Beschichtung aller Substrate zu erreichen. Die so erzeugten Substrate waren transparent und wiesen für Silber eine schwach violette und für Gold eine blaue Färbung auf.

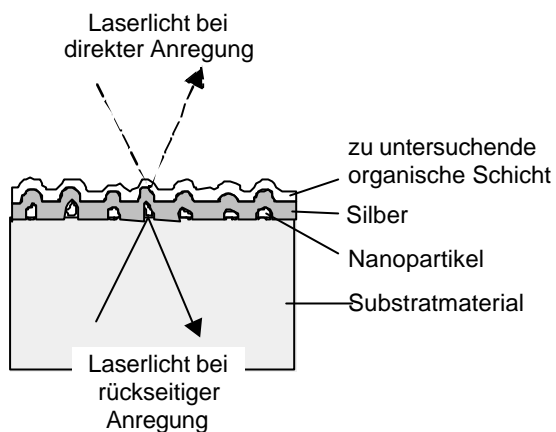


Abbildung 3.6b: Nanopartikel-SERS-Substrat.

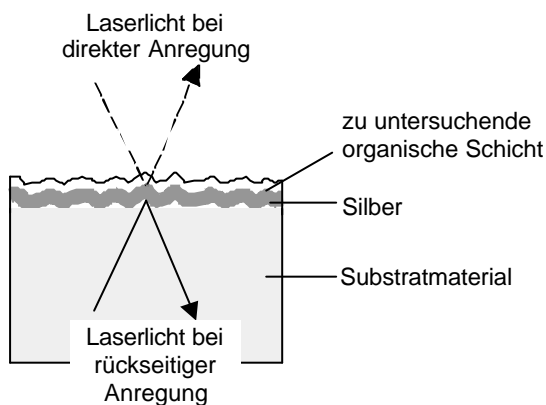


Abbildung 3.6c: SERS-Substrat mit aufgerauter Oberfläche.

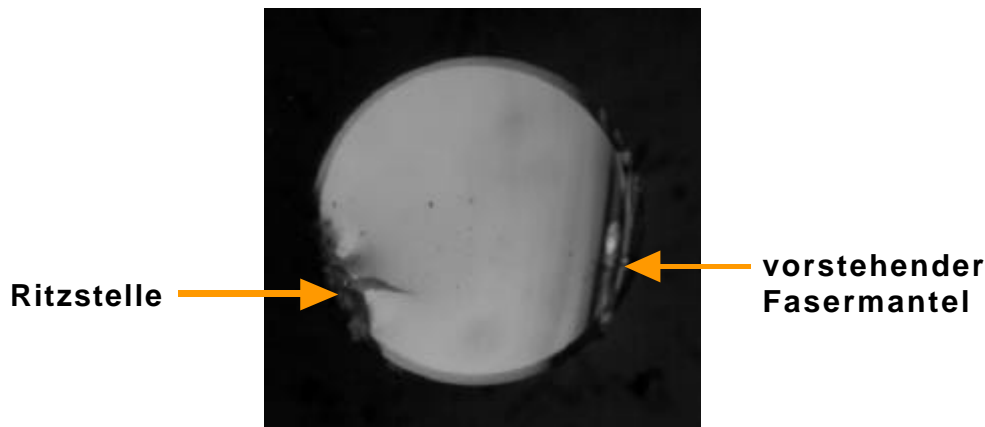
Die Herstellung von Metallfilmen über Nanopartikeln erfolgte ähnlich zu einer Vorschrift von Bello et al. [Bello, Narayanan, Stokes und Vo-Dinh (1990)]. Hierzu wurden 150 µl einer frisch hergestellten Suspension von 5 % Aluminiumoxidpartikeln in Wasser auf die gereinigten Glasscheiben aufpipettiert, die dann mit 2000 Umdrehungen pro Minute rotiert wurden. Dadurch bildete die Suspension einen gleichmäßig dünnen Film auf der Oberfläche, der im Exsikkator schnell trocknete. Das verwendete Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SEPP 0.3, Firma Piepelow und Brand) hatte eine Korngröße von 300 nm. Die nanopartikelbeschichteten Substrate wurden in der erwähnten Bedampfungsanlage bei 10<sup>-3</sup> Pa mit einer Haftschrift von 2 nm Chrom bei einer Aufdampfrate von 0.03 nm/s und mit 75 nm Silber bei einer Rate von 0.2 nm/s bedampft. Auch bei diesem Prozeß wurde die Glockendecke mit einer

Geschwindigkeit von 4 U/min rotiert. Metallfilme über Nanopartikel werden im folgenden auch mit der Abkürzung AgFON (silver-films over nanoparticles) bezeichnet, oder AgFON-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wenn es sich bei den Partikeln um Aluminiumoxid handelt. Strukturierte Glasoberflächen wurden mit Hilfe von Sandstrahlen erzeugt. Die hierbei verwendeten Glassubstrate bedurften keiner Reinigung, sondern konnten direkt im Sandstrahl strukturiert werden. Manuell wurden sie durch einen Sandstrahl mit 4 bar Druck geführt, bis die Oberfläche überall gleichermaßen strukturiert war. Der Silikonsand hatte eine mittlere Körnung von 135 µm. Anschließend wurden die sandgestrahlten Glasscheiben ähnlich wie die mit Nanopartikeln beschichteten mit 2 nm Chrom und 75 nm Silber bedampft. Solche Silberfilme über sandgestrahlten Glasoberflächen werden im folgenden auch mit der Abkürzung AgFOS (silver-films over sandblasted surface) bezeichnet.

### 3.2.2 Fasersensoren mit nichtperiodisch strukturierten SERS-Oberflächen

Die meisten der für diese Arbeit verwendeten Fasersensoren wurden aus Stufenindexfasern vom Typ HCP-MO200T-06 der Firma SpecTran gefertigt. Dieser Fasertyp besitzt einen Quarzkern mit 200  $\mu\text{m}$  Durchmesser, der von einem 15  $\mu\text{m}$  dicken, harten Polymermantel („Cladding“) umgeben ist. Die ganze Faser wird zusätzlich durch eine 135  $\mu\text{m}$  dicke Teflonhülle („Buffer“) geschützt. Die numerische Apertur der Faser beträgt 0.37, ihre Dämpfung im hier relevanten Spektralbereich 6 dB/km und der Brechungsindex des Kernmaterials 1.453. Zu Beginn der Arbeiten wurde dieser Fasertyp mit einer nicht-ummantelten Saphirfaser (250  $\mu\text{m}$  Durchmesser, Firma Saphikon) und anderen Fasern der Firma SpecTran verglichen: den von hartem Polymer ummantelten Quarzfasern HCP-MO400T-08 (N.A.=0.37), HCN-HO200T-14 (N.A.=0.44) und HCN-MO200T-12 (N.A.=0.37) und den quarzummantelten Quarzfasern HCL-MO200T-08 (N.A.=0.22) und HCE-HB200T (N.A.=0.29). In der Bezeichnung der SpecTran-Fasern geben die mittleren drei Ziffern den Kerndurchmesser der Faser in  $\mu\text{m}$  an, und die ersten drei Buchstaben stehen für das Fasermaterial. HCN-Fasern weisen z.B. eine relativ hohe, HCL- und HCP-Fasern eine niedrige und HCE-Fasern eine besonders geringe Konzentration von OH<sup>-</sup>-Ionen auf.

Zur Herstellung von einzelnen Fasersensoren wurden Faserstücke geeigneter Länge mit glatten Endflächen geschnitten. Hierzu wurden Stücke der auf Rollen gelagerten Fasern abgetrennt und an den Endflächen folgendermaßen bearbeitet: Mit Hilfe von kommerziell erhältlichem Werkzeug wurde das die Faser schützende Buffer auf dem letzten Zentimeter der Faser abgestreift. Diese ungeschützte Fasersektion wurde mittig mit einer Diamantklinge senkrecht zur Faserachse angeritzt und entlang dieses Ritzes durch Biegen durchgebrochen. Die so erzeugten Faserenden wurden mikroskopisch untersucht und zeigten in der Regel glatte Kern-Oberflächen mit leichter, punktueller Absplitterung des Claddings an der angeritzten Seite (vgl. Abb. 3.7). Faserenden, die wegen zu tiefem Anritzens Unregelmäßigkeiten in der Kern-Oberfläche aufwiesen, wurden erneut durchtrennt. Typische Längen der Faserstücke waren 7 cm.



*Abbildung 3.7: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer frisch durchtrennten polymerummantelten Quarzfaser.*

Die frisch durchtrennten Faserenden waren in der Regel so sauber und glatt, daß SERS-aktive Oberflächen direkt auf ihnen präpariert werden konnten. Hierzu wurden im Prinzip die bereits in Kap. 3.2.1 vorgestellten Verfahren benutzt. Für die Erzeugung von Inselfilmen auf der Faserendfläche wurden die Faserstücke in einem speziell für diesen Zweck konstruierten Halter in der Aufdampfglocke befestigt (s. Abb. 3.8) und bei den gleichen Bedingungen wie für Inselfilme auf Glassubstraten bedampft. Beschichtet wurde bei allen Faserproben jeweils nur eine Endfläche, während die andere im Schatten des Faserhalters unbehandelt blieb.

Für die Erzeugung von SERS-aktiven AgFON-Oberflächen auf Faserenden wurden die frisch gebrochenen Faserstücke mit einem Ende in die fünfprozentige Aluminiumoxid-Suspension getaucht oder mit einer Diamant-Suspension besprüht (aus einer Diamant-Sprühdose vom Typ M der Firma Struers, DK). Die Partikelgrößen waren hierbei 300 nm für Aluminiumoxid und 250 nm für Diamant. Nach Trocknung in einem Exsikkator wurden die Partikelbeschichteten Faserspitzen in der Aufdampfanlage mit den in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Parametern mit 2 nm Chrom und 75 nm Silber bedampft. Ähnlich wie bei der Präparation von inselfilmbeschichteten Fasern zeigten hierbei die mit Nanopartikeln beschichteten Endflächen zur Verdampfungsquelle im Inneren der Glocke, während die blanken Faserenden im Schatten des Halters unbeschichtet blieben. AgFON-Beschichtungen, die Diamantpartikel enthalten, werden im folgenden mit der Abkürzung AgFON-Diamant bezeichnet.

Zur Erzeugung von AgFOS-Oberflächen wurden frisch gebrochene Faserenden für eine Minute in einen Sandstrahl von 4 bar Druck gehalten. Der hier verwendete Silikonsand wies eine mittlere Körnung von 135 µm auf. Höhere Drücke verursachten ein Aufsplittern der Faserspitzen und wurden daher nicht verwendet. Die sandgestrahlten Faserspitzen wurden ähnlich zu den nanopartikelbeschichteten Fasern im Faserhalter in der Aufdampfanlage mit

2 nm Chrom und 75 nm Silber beschichtet, wobei die unbeschichteten Endflächen wiederum unbeschichtet blieben.

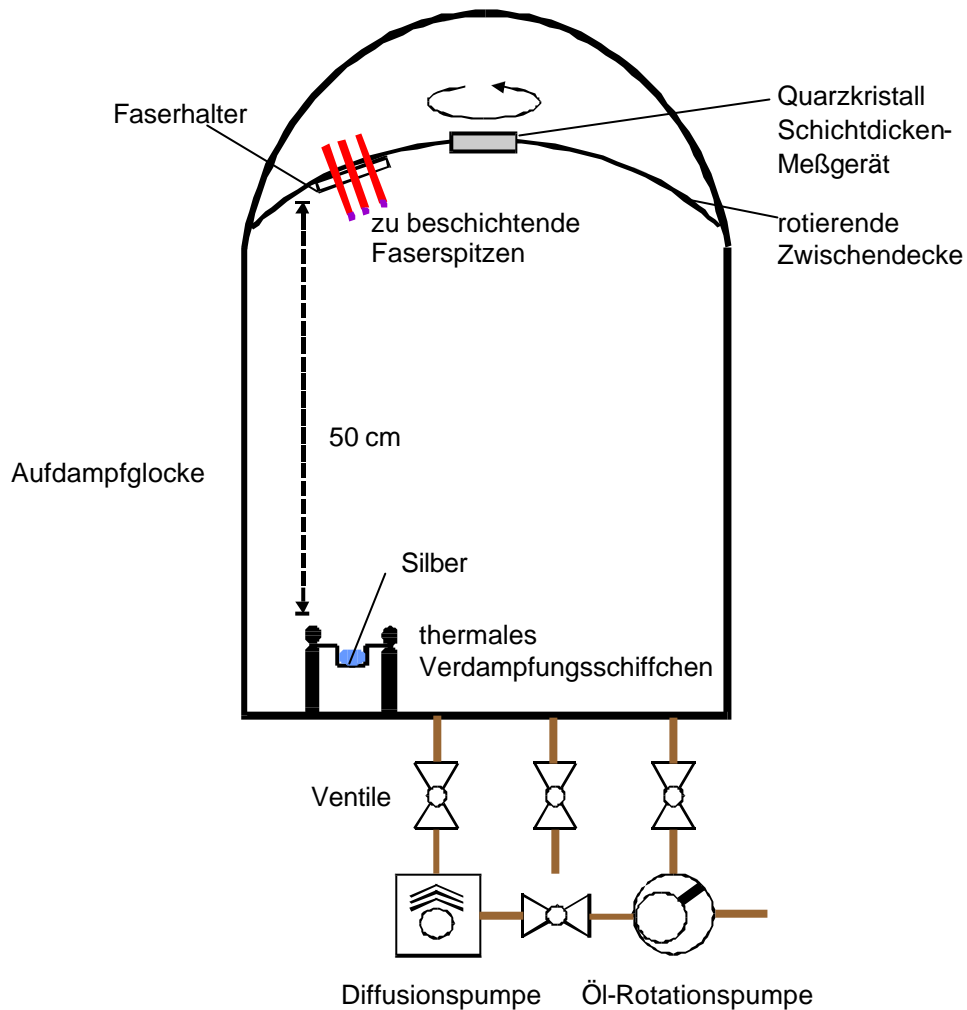


Abbildung 3.8: Bedampfung von Faserspitzen mit der Aufdampfanlage.

Außer frisch geschnittenen und sandgestrahlten Faserspitzen wurden auch speziell angeschliffene Faserenden mit SERS-aktiven Oberflächen versehen. Hierzu wurden die Faserstücke mit UV-härtendem Kleber (Typ N 81, Firma Norland) in selbst konstruierten Faserhaltern (s. Abb. 3.9) befestigt. Die Fasern wurden hierbei so geführt, daß sie in unterschiedlichen Winkeln aus der Oberfläche des Halters austraten. Das freie Faserende der Fasern wurde im Inneren des Halters aufgewickelt und mit Klebeband fixiert.



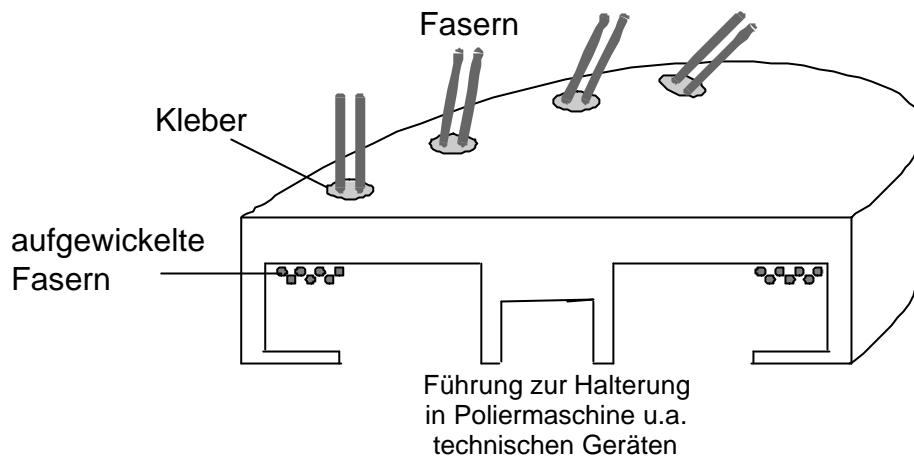


Abbildung 3.9: Querschnitt durch runden Faserhalter.

Der UV-härtende Kleber befand sich im wesentlichen auf der Oberfläche des Halters. Die einzelnen Klebeflecken wurden mit je 1 min UV-Belichtung gehärtet. Der Halter wurde in eine konventionelle Poliermaschine eingespannt, so daß die Fasern und die sie umgebenden Kleberschichten bis zur Oberfläche des Halters herunterpoliert werden konnten. Bei Rotationsgeschwindigkeiten von 100 U/min wurden die Fasern sukzessiv mit verschiedenen Polierscheiben abnehmender Korngröße (30  $\mu\text{m}$ , 9  $\mu\text{m}$  und 3  $\mu\text{m}$ ) geschliffen und schließlich mit einer 1- $\mu\text{m}$ -Ceroxid-Suspension poliert. Das Gewicht des Halters bestimmte jeweils die Dauer der einzelnen Schritte. Die polierten Fasern wurden mit Wasser abgespült und für 5 min in Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Auf die so hergestellten, teilweise schrägen Endflächen wurden nun direkt Inselfilme oder Metallfilme über Nanopartikeln aufgebracht. Außerdem wurden mit 30  $\mu\text{m}$  Körnung geschliffene Faserendflächen ähnlich wie die sandgestrahlten Faserspitzen direkt mit 2 nm Chrom und 75 nm Silber beschichtet. Diese Faseroberflächenpräparation wird im folgenden auch mit der Abkürzung AgFOAR-30 $\mu\text{m}$  (silver-films over abrasively roughened surfaces) bezeichnet. Mit Hilfe dieser Anschleiftechnik entstanden drei Typen von SERS-aktiven Faserspitzen (mit Inselfilm, Nanopartikeln oder durch Schleifen strukturierten Endflächen), die Anschleifwinkel  $\gamma$  von 0°, 10°, 20°, 30°, 40°, 50° und 60° aufwiesen (s. Abb. 3.10).

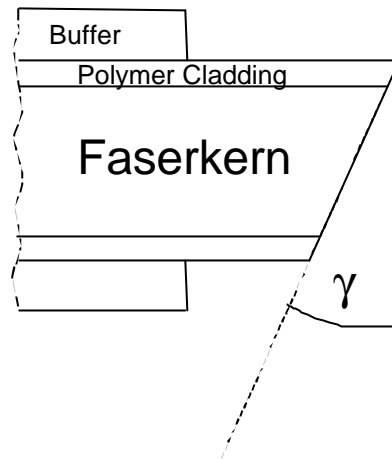


Abbildung 3.10: Gewinkelte Faserspitze.

### 3.2.3 Geätzte Faserspitzen

Eine andere Präparationsmethode zur Herstellung von gewinkelten SERS-aktiven Faserspitzen wurde in Anlehnung an eine Methode zur Herstellung von Faserspitzen für die optische Nahfeld-Mikroskopie (SNOM) [Hoffmann et al. (1995)] entwickelt. Zur Vorbereitung der Quarzfasern (HCP-MO200T-06) wurde zuerst die Teflon-Schutzhülle (Buffer) an der Faserspitze und dann der harte Polymermantel entfernt. Der Polymermantel konnte dabei nach dreistündiger Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure mechanisch vom Faserkern abgetrennt werden. Anschließend wurden die Faserspitzen in Flußsäure geätzt: Die Spitzen wurden etwa 8 mm tief in 40-%ige Flußsäure eingetaucht, wobei die Säure mit einer etwa 2 mm dicken Schicht einer organischen Flüssigkeit bedeckt war. Auf diese Weise wurden die Faserspitzen mit einem durch die Grenzflächenspannung bestimmten Winkel konisch geätzt. Nach Ausbildung einer kegelförmigen Spitze nach 1-2 Stunden wurden die Fasern der Ätzflüssigkeit entnommen und gespült. Als organische Schichten wurden iso-Octan (2 h Ätzzeit) und m-Xylol (1 h Ätzzeit) verwendet. Nach ihrer Trocknung wurden die Faserspitzen, wie in Kap. 3.2.2 beschrieben, mit 75 nm Silber bedampft.

### 3.2.4 Technologie zur Herstellung von Mikrogittern auf Quarzglas

Mit Hilfe von Elektronenstrahlolithographie und reaktivem Ionenätzen (RIE) wurde ein Verfahren zur Nanostrukturierung von Quarzoberflächen entwickelt (s. Abb. 3.11). Dieses

Verfahren ähnelt demjenigen für die Nanostrukturierung von Siliziumoberflächen [Kahl, Voges, Kostrewa, Viets und Hill (1998)], enthält jedoch zusätzliche Schritte, die durch die geringere Leitfähigkeit des Quarzmaterials bedingt sind. Entfettete Quarzscheibchen (Kantenlängen 20.2 x 7.6 x 1 mm<sup>3</sup>) wurden in einer Aufdampfanlage (Balzers PLS 500) mit 20 nm Aluminium bedampft (Elektronenstrahlverdampfung bei 10<sup>-4</sup> Pa). Nach Aufziehen einer Hexamethyldisilazan-Haftschrift (HMDS) wurden sie auf einer konventionellen Lackschleuder bei 2000 U/min mit dem elektronenstrahlempfindlichen Lack PMMA (Polymethylmetacrylat) 950K (Typ AR-P 679.04, Firma Allresist GmbH) belackt. Die dabei entstehenden Schichten hatten eine Dicke von etwa 400 nm. Die belackten Substrate wurden zur vollständigen Verdunstung des Lösungsmittels (Ethylactat) für 2 Stunden bei 130 °C ausgeheizt. Für die Elektronenstrahlolithographie und auch für die Aufnahme von REM-Bildern wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Firma JEOL (Typ JSM-6400) mit einem Schreibsystem der Firma Raith (PROXY)

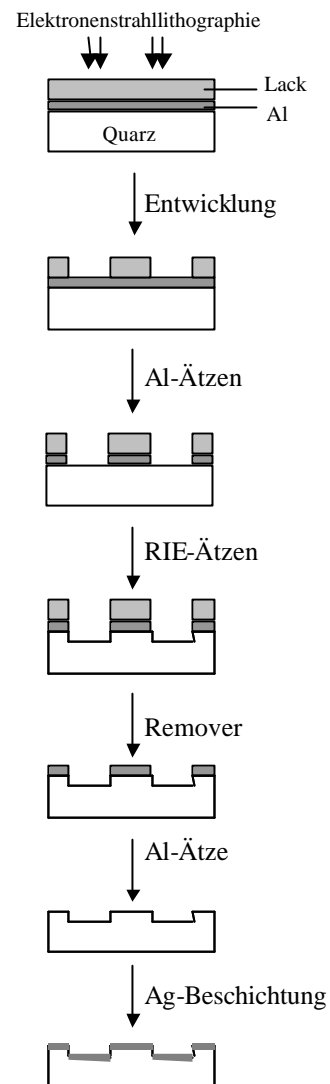


Abb. 3.11: Herstellungsverfahren von periodischen SERS-Substraten auf Quarz.

verwendet. Für die Lithographie wurde mit einem Strahlstrom von 100 pA, einer Beschleunigungsspannung von 25 kV, einem Arbeitsabstand von 25 mm und bei einem Druck unter 10<sup>-2</sup> Pa gearbeitet. Die Belichtungsdosis betrug 200  $\mu\text{C cm}^{-2}$ . Die gute Leitfähigkeit der Aluminiumschicht verhinderte, daß es während der Belichtung zu Aufladungen kam, die das Schreiben von regelmäßigen Strukturen gestört hätten. Geschrieben wurden quadratische Gitter mit 200  $\mu\text{m}$  Kantenlänge und 600 nm Periode. Die belichteten Substrate wurden für 30 s in unverdünntem Standard-Entwickler (Typ AR 600-56, Firma Allresist GmbH)

entwickelt und für 15 min bei 90 °C ausgeheizt. Anschließend wurden sie für 20 s in ein Ätzbad für Aluminium getaucht, das sich aus 80 % Phosphorsäure (85 %), 10 % Wasser, 5 % Essigsäure und 5 % HNO<sub>3</sub> (65 %) zusammensetzt. Danach wurden die Substrate mit Wasser gespült und 20 min bei 90 °C ausgeheizt. Die im Lack und durch das Ätzen in der Aluminiumschicht erzeugten Strukturen wurden durch reaktives Ionenätzen (engl.: RIE = reactive ion etching) in das Quarzmaterial übertragen (mit einer Apparatur vom Typ RIE 80 der Firma Oxford (GB)). Geätzt wurde mit Fluoroform, wobei die Enladungen mit 150 W bei 13.56 MHz, einem CHF<sub>3</sub>-Druck von 2.7 Pa und einer Temperatur von 18 °C betrieben wurden. Geätzt wurde 4 min lang. Das entsprach hier einer Gittertiefe von 240 nm. Der restliche Lack wurde mit dem entsprechenden Lösungsmittel („Remover“: Typ AR 300-70, Firma Allresist GmbH) entfernt und die Aluminiumschicht im dazugehörigen Säurebad weggeätzt. Nach Spülen und Trocknung der Substrate für eine Stunde bei 130 °C wurde in der beschriebenen Aufdampfanlage eine Silberschicht von 100 nm Dicke bei einer Rate von 0.4 nm/s aufgedampft.

### **3.2.5 Fasersensoren mit regelmäßigen Strukturen zur Oberflächenverstärkung**

Das in Kapitel 3.2.4 vorgestellte Verfahren zur Herstellung von elektronenstrahl-lithographischen Strukturen auf Quarz wurde auf die Strukturierung von Quarzfaserendflächen übertragen. Hierzu wurden die Fasern wie bei der Präparation angeschliffener Faserspitzen (s. Kap. 3.2.2) in den selbst-konstruierten Universalhalter (Abb. 3.8) eingeklebt. Dieser Halter war so konstruiert, daß er sowohl an der Poliermaschine, der Lackschleuder als auch am Rasterelektronenmikroskop eingesetzt werden konnte. Die Faserenden wurden bis auf die Halteroberfläche heruntergeschliffen und fein poliert. Reste des Poliermittels wurden gründlich mit Wasser abgespült. Der Halter mit den polierten Fasern wurde bei 130 °C getrocknet. Wie zuvor bei der Erzeugung von Gitterstrukturen auf Quarzsubstraten wurde der Halter mit den polierten Faserendflächen mit 20 nm Aluminium beschichtet und nach Aufziehen einer HMDS-Haftschrift mit PMMA belackt. Nur wenn die Fasernendflächen sich nach dem Polieren auf gleicher Höhe wie die umgebende Oberfläche des Halters befanden (erkennbar am Polierglanz des Halters), war die leitende Aluminiumschicht auf Fasern und Halter zusammenhängend, so daß es bei Elektronenstrahl-Belichtung nicht zu Aufladungseffekten kam. Unter den in Kap. 3.2.4 geschilderten Belichtungsbedingungen wurden 200 µm große Gitterfelder mit 600 nm Periode auf die

Faserendflächen geschrieben und entwickelt. Nachdem der Halter für 15 min bei 90 °C ausgeheizt worden war, wurde die beschriebene Aluminium-Ätzlösung auf die Faserendflächen getropft und nach 20 s mit Wasser gründlich abgespült. Nach 20 min erneuten Ausheizens bei 90 °C wurde der Halter mit den Fasern in der RIE-Kammer plaziert. Das reaktive Ionenätzen der eingespannten Fasern fand bei ähnlichen Einstellungen wie für Quarzscheibchen statt. Um bei den durch den metallischen Faserhalter veränderten Reaktionsbedingungen ähnliche Ätztiefen zu erzeugen, mußte die Reaktionszeit allerdings auf 5 min erhöht werden. Nach dem RIE-Ätzen wurden der verbleibende Lack mit dem entsprechenden Lösungsmittel und das verbleibende Aluminium mit Ätzlösung entfernt. Anschließend wurde der Halter mit den Fasern gespült, getrocknet und mit 100 nm Silber bedampft.

### 3.2.6 Chemikalien

Um die SERS-Aktivität von Substraten und Fasersensoren systematisch zu untersuchen und vergleichen zu können, wurden ihre Oberflächen mit einer Testsubstanz beschichtet. Als Testsubstanz wurde hier Thiophenol gewählt, dessen Thiolgruppe mit Silber- und anderen Metalloberflächen reagiert, so daß sich die Moleküle in chemisch gebundenen, stabilen Monolagen auf ihnen anordnen (siehe Abb. 3.12) [Sandroff und Herschbach (1982)]. Thiophenol zeigt außerdem relativ große Raman-Streuquerschnitte. Zur Beschichtung

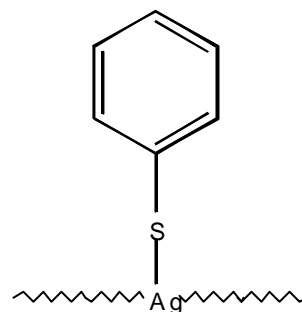


Abb. 3.12: Schema eines Thiophenol-Moleküls auf Silber.

wurden die Substrate und metallisierten Faserspitzen für 10 min in eine  $10^{-2}$  molare Thiophenollösung (Reinheit > 99 %, Aldrich) in Ethanol eingelegt und anschließend mit Ethanol (Reinheit > 99.8 %, Merck) gespült. Alternative Testsubstanzen, die ähnliche Streuquerschnitte und Chemisorptionseigenschaften aufweisen, sind Kristallviolett und Naphtalinthiol. Zur Beschichtung der Proben mit Kristallviolett wurden die SERS-aktiven Oberflächen für 10 min in einer  $10^{-5}$  molaren wäßrigen Lösung eingelegt und anschließend mit deionisiertem Wasser gespült. Zur Beschichtung mit 2-Naphtalinthiol wurden die Proben für 10 min in eine  $10^{-2}$  molare ethanolische Lösung eingelegt. Zur Beschichtung von

Faserspitzen mit käfigförmigen Rezeptormolekülen wurde Okta-*tert*-butyl-oktakis(dimethyl(thiocarbamoyl)oxy)calix[8]aren (Abb. 3.13) verwendet, welches im folgenden als Calix[8]aren bezeichnet wird. Diese Substanz wurde von einem Kollegen im ISAS durch Umsetzung von *p-tert*-Butylcalix[8]aren mit N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid in Toluol hergestellt [Kostrewa, in Vorbereitung].

Die Faserspitzen wurden etwa 3 Stunden in einer konzentrierten Lösung des Calix[8]arens in Chloroform eingelegt. Hierbei wurden die Calix[8]aren-Moleküle über die Schwefeldoppelbindungen an der Silberoberfläche chemisorbiert. Die rezeptorbeschichteten Faserspitzen wurden zur Detektion von Pikrinsäure in wässrigen Lösungen (25 ppm) eingesetzt.

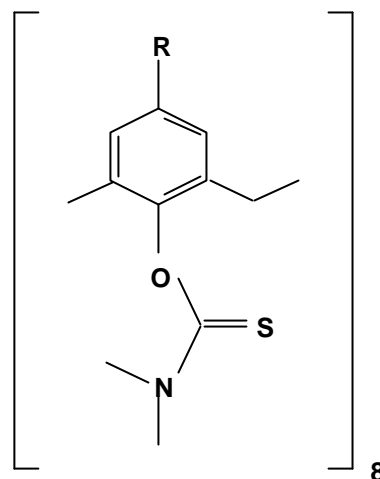


Abb. 3.13: Schema eines Calix[8]aren-Moleküls.

### 3.3 UV-VIS-Messungen von SERS-Substraten

Die UV-VIS-Transmission von Inselfilmen wurde mit einem UV-VIS/NIR-Spektrometer vom Typ Cary 500 der Firma Varian gemessen. Die Dispersion wird in einem Doppelsystem aus Littrow-Monochromatoren erzeugt. Die Detektion erfolgt mit Hilfe eines Photomultipliers (UV-VIS) und eines Peltier-gekühlten PbS-Detektors (NIR > 800 nm). Die Beleuchtung erfolgt mit einer Halogenlampe. Die Spektren wurden im Bereich zwischen 350 nm und 1000 nm mit einer Auflösung von 2 nm aufgenommen. Bei allen Spektren wurden die Basislinien korrigiert.

Abbildung 3.14 zeigt die Transmission einer Glasscheibe, wie sie zur Herstellung von Inselfilmsubstraten verwendet wurde. Oberhalb von 500 nm zeigt die Scheibe Transmissionsverluste von knapp 4 %, die überwiegend auf Reflexion zurückzuführen sind. Zusätzliche Transmissionsverluste unterhalb von 500 nm sind auf die Absorption des Glasmaterials zurückzuführen. Für Messungen von Inselfilmen auf derartigen Glasträgern

bedeutet dies, daß man bei Messungen oberhalb von 400 nm die Absorption des Glases vernachlässigen kann.

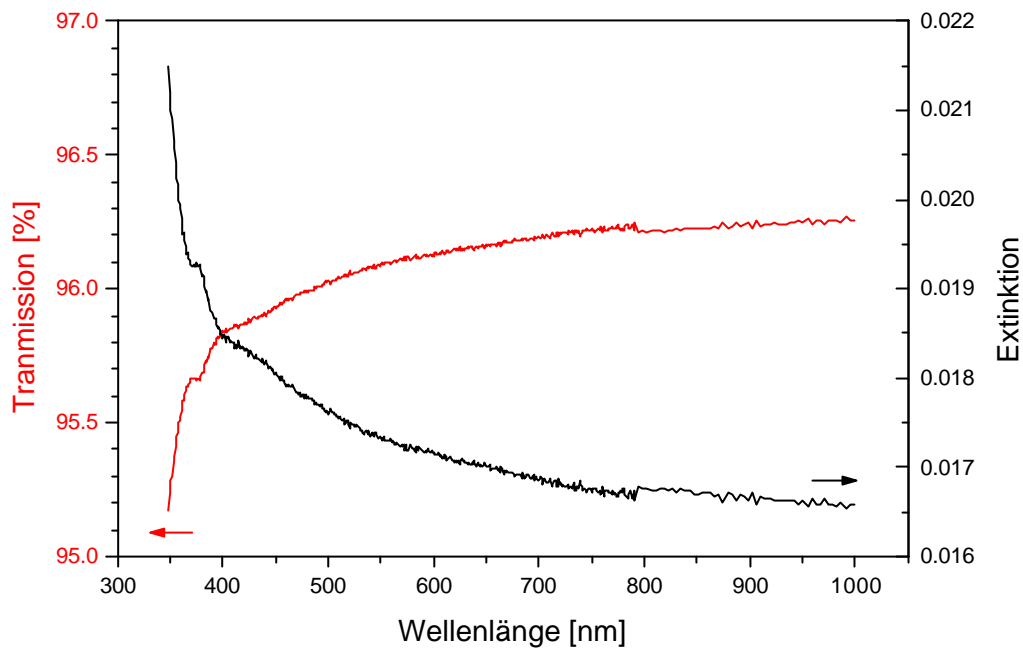


Abb. 3.14: UV-VIS-Transmission eines Glasobjekträgers (Typ reinweiß) (rot) und Umrechnung der Daten in Extinktionswerte (schwarz).

Im folgenden werden die Ergebnisse der UV-VIS-Messungen in Extinktionseinheiten angegeben. Die Extinktion  $E$  ist definiert als der dekadische Logarithmus des Kehrwertes der gemessenen Transmission und wird auch als „spektrales Absorptionsmaß“ (DIN) oder als „dekadisches Absorptionsvermögen“ (IUPAC) bezeichnet:

$$E = \log(I_0/I_T) \quad (3.1).$$

$I_0$  ist hierbei die einfallende und  $I_T$  die durch die Probe transmittierte Intensität.

Bei der Untersuchung von Temperatureffekten wurden mit Thiophenol beschichtete und unbeschichtete Inselfilmsubstrate für 20 min bei gegebenen Temperaturen in einem elektrischen Ofen getempert und so sukzessiv Temperaturen von bis zu 473 K ausgesetzt. Die Transmission dieser Substrate wurde anschließend bei Raumtemperatur gemessen.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Eigenschaften von SERS-Substraten mit nichtperiodischen Strukturen

#### 4.1.1 SERS-Spektrum der Testsubstanz

Unterschiedliche nanostrukturierte Metalloberflächen auf Glaträgern wurden auf ihre Anwendbarkeit als SERS-Substrate untersucht. Alle in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Substrate lieferten nach der monolagigen Beschichtung mit der Testsubstanz Thiophenol SERS-Spektren mit eindeutigen Thiophenolbanden. Ein solches SERS-Spektrum der chemisorbierten Thiophenol-Moleküle unterscheidet sich merklich vom Raman-Spektrum der Moleküle in der Flüssigphase (Abb. 4.1).

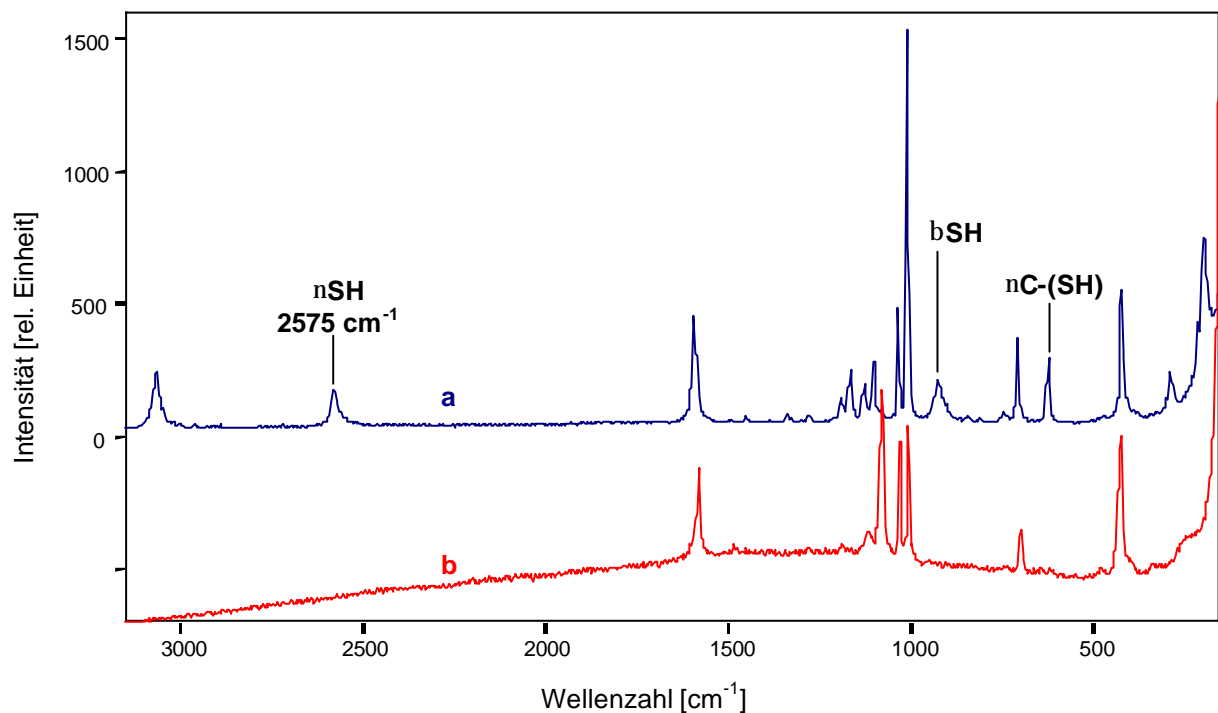


Abbildung 4.1: Raman-Spektrum von reinem Thiophenol (a) und SERS-Spektrum von auf einem Silber-Inselfilm-Substrat chemisorbierten Thiophenol (um 750 Einheiten nach unten verschoben) (b).

Die Banden des Raman-Spektrums können anhand von Tabellenwerken zugeordnet werden [Varsányi (1974)]. Beim Vergleich dieser Banden mit dem SERS-Spektrum fällt auf, daß nach der Adsorption des Thiophenols an einem SERS-Substrat alle Banden verschwunden sind, die Schwingungen der S-H-Gruppe charakterisieren – die Banden der C-(SH)-



Streckschwingung bei  $617\text{ cm}^{-1}$  und der S-H-Streckschwingung bei  $2575\text{ cm}^{-1}$  und der S-H-Biegeschwingung bei  $914\text{ cm}^{-1}$ . Dies ist ein Indiz dafür, daß das Thiophenol über seine S-H-Gruppe am SERS-Substrat chemisorbiert und diese Gruppe z.B. für Substrate mit Silberoberflächen in eine S-Ag-Bindung übergeht.

Einige der anderen Banden zeigen im SERS-Spektrum eine leichte Positionsverschiebung. Sehr deutlich ist diese Verschiebung z.B. bei der tangentialen Ringschwingung bei  $1582\text{ cm}^{-1}$  ausgeprägt, die sich um etwa  $9\text{ cm}^{-1}$  verlagert. Diese Bandenpositionsänderungen im Spektrum stellen veränderte Schwingungsenergien dar, die auf neue energetische Bedingungen für die adsorbierten Moleküle, d.h. z.B. auf eine Wechselwirkung zwischen Molekülen und Oberfläche zurückzuführen sind. Andere mögliche Ursachen könnten aber auch Umgebungseinflüsse wie Wechselwirkungen mit einem Lösungsmittel sein. Somit sind diese Veränderung der Schwingungsenergien möglicherweise ein weiteres Indiz für eine chemische Bindung der Moleküle an die Silberoberfläche [Bryant und Pemberton (1991)].

Im Bereich zwischen  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $1200\text{ cm}^{-1}$  zeigen die Banden im Raman- und SERS-Spektrum außerdem sehr unterschiedliche Intensitätsverhältnisse. Wie in Kapitel 2.2.2 erklärt wurde, hängt dies mit einer Ausrichtung der Moleküle auf dem SERS-Substrat zusammen: Diese Orientierung zur Oberfläche und damit zu den lokalen elektromagnetischen Feldern bewirkt eine unterschiedliche SERS-Verstärkung für die einzelnen Molekülschwingungen, so daß ihre Intensitäten erst in zweiter Linie durch die Raman-Streuquerschnitte des Moleküls bestimmt werden. Beim Vergleich eines SERS-Spektrums von Thiophenol an einer Silberoberfläche mit einem Raman-Spektrum von reinem Silberphenylthiolat [Carron und Hurley (1993)] ergaben sich bei fast identischen Bandenpositionen unterschiedliche Intensitäten, aus welchen geschlossen wurde, daß Thiophenolmoleküle senkrecht auf Silberoberflächen adsorbieren.

#### **4.1.2 Reproduzierbarkeit, Robustheit und Wiederverwertbarkeit**

Für die Testsubstanz Thiophenol lagen die SERS-Intensitäten für Silberinselfilme sowie AgFON- oder AgFOS-Oberflächen in der gleichen Größenordnung. Für alle Präparationsmethoden wurden an Silbersubstraten höhere Intensitäten als an Goldsubstraten gemessen, so daß diese Arbeit sich auf silberbeschichtete Proben konzentriert. Die höchsten Intensitäten wurden an AgFON erzielt. Die Herstellung solcher besonders aktiver SERS-Substrate war jedoch nicht gut reproduzierbar: Bei der manuellen Präparation von AgFON-

Substraten konnten bereits kleine Unterschiede bei der Reinigung der Substrate oder der Herstellung und Applikation der Partikelsuspensionen zu deutlich unterschiedlich verstärkenden Substratchargen führen. Diese verschiedenen Chargen unterschieden sich nicht nur in ihrer SERS-Verstärkung, sondern auch in deren Homogenität auf der Oberfläche der einzelnen Substrate. So zeigten die SERS-Intensitäten an verschiedenen Stellen auf einzelnen AgFON-Substraten z.B. Standardabweichungen zwischen 20 % und 50 % und auf den ebenfalls manuell präparierten AgFOS-Substraten sogar zwischen 45 % und 75 % je nach Charge. Beim Vergleich verschiedener Substrate wurden ähnlich geringe Reproduzierbarkeiten festgestellt. Die Inselfilmpräparation liefert hingegen deutlich besser reproduzierbare Substrate, da hierbei die für die SERS-Aktivität verantwortlichen Strukturen nicht durch manuelle Präparationsschritte, sondern durch die im Aufdampfprozeß gewählten Parameter bestimmt werden. Alle Substrate einer Charge werden in der gleichen Weise beschichtet, und diese Beschichtung ist durch die Kontrolle der Aufdampfparameter reproduzierbar herstellbar. Die Morphologie der Inselfilme und damit ihre Eigenschaften als SERS-aktive Oberflächen hängen deutlich von den Parametern des Aufdampfprozesses ab. Die für die SERS-Anregung bei Wellenlängen über 700 nm geeignetsten Inselfilme wurden bei einer Aufdampfrate von 6 pm/s erzeugt und weisen für Silber eine schwach lila und für Gold eine blaue Färbung auf. Kurzfristiges Überschreiten der genannten Rate während des Aufdampfprozesses führte zu weniger intensiv gefärbten, schwach gelblichen Filmen mit reduzierter SERS-Aktivität. Aufgrund einer solchen, vom optimalen Lila abweichenden Färbung konnten die weniger SERS-aktiven Inselfilme visuell erkannt und ausgemustert werden. Durch diese Kontrolle wurde eine hohe Reproduzierbarkeit von Inselfilmsubstraten sichergestellt. Die an verschiedenen Stellen auf einzelnen Inselfilmen gemessenen SERS-Intensitäten wiesen eine Standardabweichung von 32 % auf, die auch bei Messungen verschiedener Substrate aus unterschiedlichen Chargen auftrat. Bei lichtmikroskopischen Betrachtungen wirkten Inselfilmoberflächen homogen, während die Rauheitsstrukturen auf AgFON- und AgFOS-Substraten deutlich zu erkennen waren.

Bezüglich ihrer mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeit erwiesen sich Inselfilme im Vergleich zu AgFON- oder AgFOS-Substraten oft als weniger geeignet für den praktischen Einsatz. So werden die Inselfilme eher durch Einwirkung von Chemikalien wie z.B. Pyridin von der Oberfläche abgelöst und bei vergleichsweise leichten Berührungen beschädigt. Diese geringe Beständigkeit der Inselfilme resultiert aus ihrer geringeren Haftung auf dem Substrat. Das Einfügen von Haftschichten, wie sie bei den Aluminiumoxid-beschichteten oder den sandgestrahlten Substraten vor der Beschichtung mit Silber

aufgedampft werden, ist bei Inselfilmen nicht möglich, da sich auf der bereits bedeckten Oberfläche keine Inseln mehr ausbilden können. Auch wenn AgFON-Substrate nicht ganz so empfindlich wie Inselfilmsubstrate sind, so ist doch zu beachten, daß die Partikel nur physikalisch an der Glasoberfläche haften und nicht chemisch an sie gebunden sind, wodurch sie leicht von ihr abgewischt werden können. Die mit Abstand beste Oberflächenbeständigkeit haben AgFOS-Substrate, bei denen die Strukturen in das Trägermaterial eingraviert sind und somit auch bei fester Berührung nicht zerstört werden können. Diese strukturierten Substrate haben neben der höheren Belastbarkeit auch den Vorteil der Wiederverwertbarkeit, da sie nach Ablösen und Neuaufdampfen der Silberschicht weitgehend unveränderte SERS-Eigenschaften haben.

Die unterschiedlichen Eigenschaften der verschieden präparierten Substrate und daraus resultierende Vor- und Nachteile sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

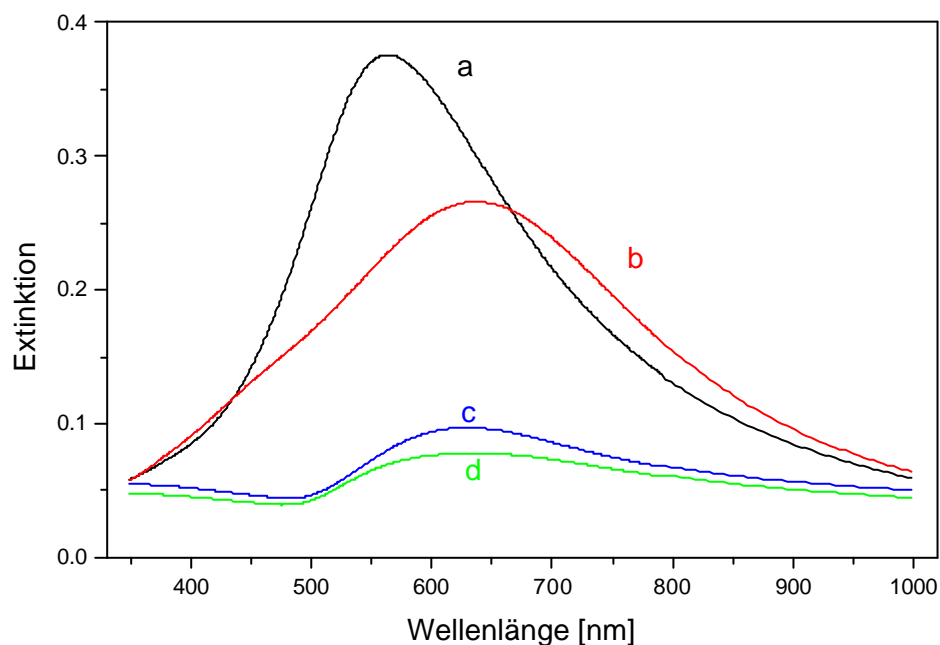
	<b>Inselfilm</b>	<b>Nanopartikel</b>	<b>strukturierte Oberfläche</b>
<b>Homogenität</b>	☺ hoch	☹ niedrig (manuelle Präparation)	☹ niedrig (manuelle Präparation)
<b>Reproduzierbarkeit</b>	☺ hoch	☹ niedriger	☹ niedriger
<b>Robustheit</b>	☹ gering (mechanisch und chemisch)	☹ mittel	☺ hoch
<b>Optimierbarkeit</b>	☺ möglich (Wahl der Aufdampfparameter, thermische Bearbeitung (s. Kap. 4.1.3))	☹ eingeschränkt (Partikel-Auswahl)	☹ eingeschränkt (Auswahl der Aufrauungsparameter)
<b>Regeneration</b>	☹ aufwendig (neue Präparation)	☹ aufwendig (neue Präparation)	☺ einfach (neue Metallschicht)

Tab. 4.1: Vor- und Nachteile unterschiedlich präparierter SERS-Substrate.

### 4.1.3 Spektrale Abhängigkeiten

Die elektromagnetischen Theorien des SERS-Effektes (Kap. 2.2.1) zeigen deutliche Abhängigkeiten der SERS-Verstärkung von den jeweiligen Oberflächenstrukturen und von den verwendeten Wellenlängen. Die Strukturparameter bestimmen die optischen Eigenschaften der Oberfläche mit. Deshalb können die optimalen Anregungswellenlängen für unterschiedliche SERS-Substrate verschieden sein. Besonders deutlich ist der Zusammenhang

von Strukturierung und optischen Eigenschaften bei Inselfilmen zu erkennen, da diese von der Inselgröße abhängige Absorptionsspektren aufweisen [Sennet und Scott (1950)]. Weitz et al. [Weitz, Garoff und Gramila (1982)] zeigten für solche Filme, daß die SERS-Verstärkung eine ähnliche Wellenlängenabhängigkeit wie die Absorption aufweist, jedoch gegenüber dieser rot-verschoben ist. Gemäß dem von Weitz et al. [Weitz, Garoff und Gramila (1982)] für Inselfilme entwickelten Zusammenhang zwischen der Absorption und der SERS-Verstärkung bedingt eine Änderung der Inselfilm-Absorption auch eine entsprechend veränderte Wellenlängenabhängigkeit der SERS-Verstärkung. Die Absorption von Inselfilmen kann folgendermaßen verändert werden: durch Variation der Silberschichtdicke [Sennet und Scott (1950)], der Aufdampftrate [Schlegel und Cotton (1991)] und der Substrattemperatur [Semin und Rowlen (1994)] bei der Herstellung der Inselfilme, durch Tempern [Semin und Rowlen (1994)] und durch Behandlung mit Chemikalien [Roark et al. (1995)]. Höhere Aufdampftraten und Temperaturen führen meist zu einer Blauverschiebung der Absorptionsbanden der Inselfilme.



*Abbildung 4.2: UV-VIS-Extinktionsspektren von Silberinselfilmsubstraten ohne (a) und mit Thiophenolbeschichtung (b) und von Goldinselfilmsubstraten ohne (c) und mit Thiophenolbeschichtung (d).*

Abbildung 4.2 zeigt, wie die Beschichtung mit der Referenzsubstanz Thiophenol das Absorptionsverhalten der hier verwendeten Silber- und Goldinselfilme verändert: Beide

Typen von Inselfilmen zeigen nach der Beschichtung eine geringere Extinktion. Die Absorptionsbande der Silberinselfilme verschiebt sich durch die Beschichtung um etwa 70 nm von 565 nm zu größeren Wellenlängen hin und zeigt eine deutliche Verbreiterung. Solche Verschiebungen der Inselfilmabsorption nach Wechselwirkung mit Chemikalien werden in der Literatur meist auf dielektrische Effekte zurückgeführt [Murray und Bodoff (1985)], sie können aber zusätzlich auch auf morphologischen Änderungen basieren [Roark et al. (1995)]. Morphologische Änderungen der Inselfilmstruktur könnten u.U. dadurch entstehen, daß adsorbierte Chemikalien die Oberflächenspannung an den Silberinseln verändern [Roark et al. (1995)]. Goldinselfilme zeigen hier keine Verschiebung der Absorptionsbande und nur eine geringfügige Verbreiterung (Abb. 4.2, Spektren c und d). Ihre optischen Eigenschaften werden also im Gegensatz zu Silberinselfilmen durch die Beschichtung mit Thiophenol nur wenig verändert. Die Goldinselfilme zeigen insgesamt eine deutlich schwächere Extinktion als die Silberinselfilme, d.h. ihre schwächeren SERS-Verstärkungseigenschaften spiegeln sich auch in einem geringeren Absorptionsvermögen wieder.

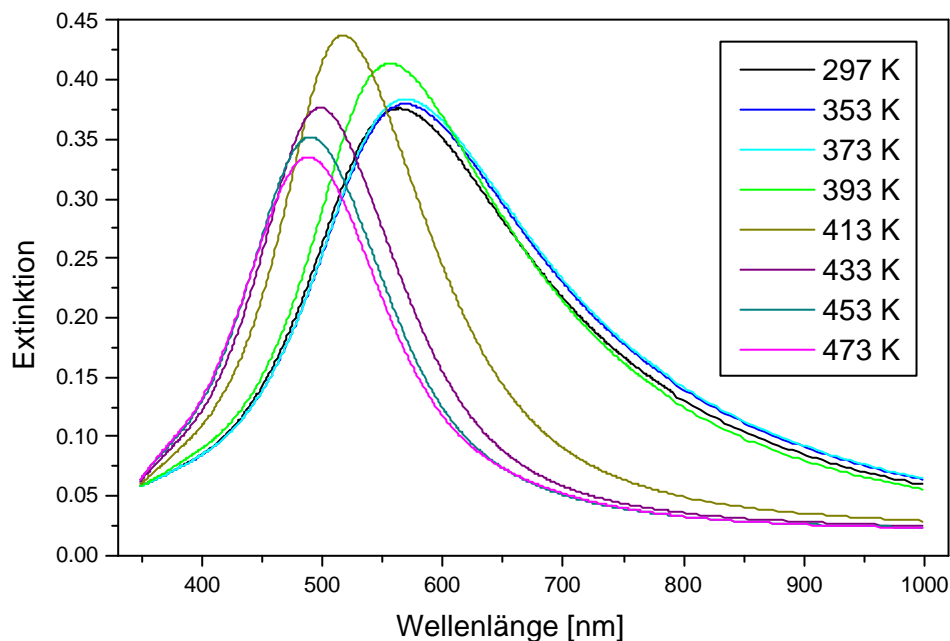


Abbildung 4.3: UV-VIS-Extinktionsspektren eines unbeschichteten Inselfilms nach 20 min Tempern bei verschiedenen Temperaturen.

Unbeschichtete und Thiophenol-beschichtete Silberinselfilme zeigen nicht nur verschiedene Extinktionsspektren, sondern ihre Spektren verändern sich auch unterschiedlich beim Tempern. Abbildung 4.3 zeigt die Extinktionsspektren eines unbeschichteten Silberinselfilms, der vor der Messung unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt wurde, und Abbildung 4.4

zeigt die Spektren für einen in gleicher Weise getemperten Thiophenol-beschichteten Silberinselfilm. Die Extinktionsspektren wurden bei Raumtemperatur gemessen, d.h. die getemperten Inselfilme waren bereits abgekühlt und die durch das Tempern verursachten Änderungen der Spektren sind somit als irreversibel zu betrachten.

Beim Tempern bis 353 K veränderte sich die Extinktion des unbeschichteten Inselfilms (Abb. 4.3) nur wenig: Das Absorptionsmaximum bei 565 nm verschob sich um wenige nm nach Rot, und die Bande wurde geringfügig verbreitert. Höhere Temperaturen bewirkten eine deutliche Blauverschiebung der Bande, eine Verringerung ihrer Breite und Veränderungen in ihrer Stärke. Die maximale Blauverschiebung (ca. 70 nm) der Absorptionsbande wurde nach Tempern bei 473 K gemessen. Alle Veränderungen der Bandenposition und der Bandenbreite waren kontinuierlich, so daß sie vermutlich auf Prozesse wie z.B. das Ausheilen von Oberflächendefekten und Formveränderungen der Silberinseln zurückzuführen sind.

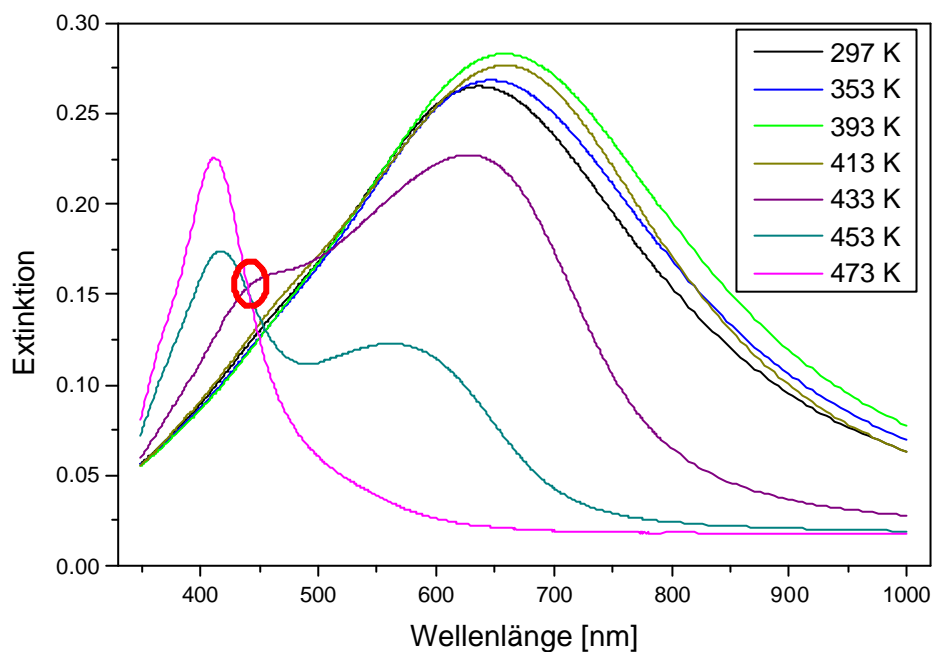


Abbildung 4.4: UV-VIS-Extinktionsspektren eines Thiophenol-beschichteten Inselfilms nach 20 min Tempern bei zunehmenden Temperaturen.

Auch bei Thiophenol-beschichteten Silberinselfilmen (Abb. 4.4) führte Tempern bis zu 393 K zu einer geringfügigen Rotverschiebung der Bandenposition verbunden mit einer leichten Verbreiterung der Bande. Beim Tempern bei höheren Temperaturen entsteht eine neue Bande um 410 nm, während die Extinktion der ursprünglichen Bande deutlich abnimmt, so daß sie schließlich nach Tempern bei 473 K ganz verschwunden ist. Die kontinuierlichen Veränderungen (Rotverschiebung und Bandenverbreiterung) für Temperaturbehandlungen

unterhalb von 393 K können z.B. auf das Ausheilen von Oberflächendefekten oder Formveränderungen der Silberinseln zurückzuführen sein. Der isosbestische Punkt der Extinktionskurven nach Temperaturbehandlungen zwischen 433 K und 473 K weist auf einen Umwandlungsprozeß zwischen zwei unterschiedlichen Metallfilmstrukturen mit verschiedenen Absorptionsbanden hin.

Abbildung 4.5 zeigt die Abhängigkeit der Extinktion des Thiophenol-beschichteten Silberinselfilms von der Temperaturbehandlung für die bei den Raman-Messungen verwendeten Wellenlängen. Dies sind die Laserwellenlänge (702 nm) und die Wellenlängen der Stokes- (755 nm) und der Anti-Stokes-Banden (656 nm) des Thiophenols bei  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Nach einem leichten Anstieg für eine Temperaturbehandlung bei 393 K reduzierte sich die Extinktion bei allen drei Wellenlängen drastisch für Temperaturen oberhalb 413 K. Wegen des Zusammenhangs zwischen Extinktion und SERS-Verstärkung [Weitz, Garoff und Gramila (1982)] kann man davon ausgehen, daß Temperaturen oberhalb von 413 K zu einer deutlichen Verringerung der SERS-Verstärkung führen.

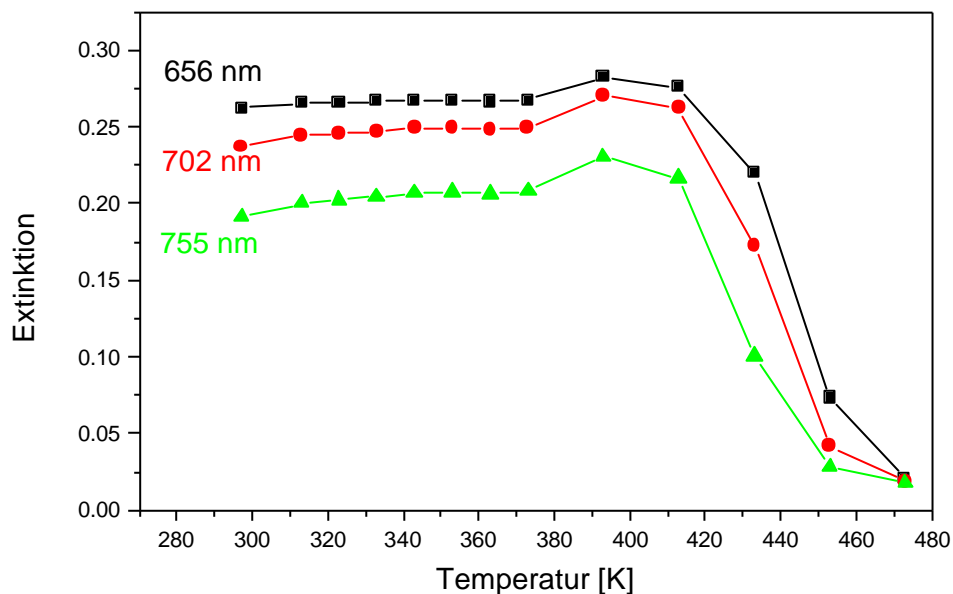


Abbildung 4.5: Extinktion eines Thiophenol-beschichteten Inselfilms für verschiedene Wellenlängen in Abhängigkeit von der Temperatur beim Tempern.

Die Extinktion der Anti-Stokes-Bande war stets etwas höher als die der Stokes-Bande. Solch eine höhere Extinktion bedingt auch eine höhere SERS-Verstärkung der Anti-Stokes-Bande [Weitz, Garoff und Gramila (1982)]. Die SERS-Verstärkung hängt dabei außerdem proportional von  $|\epsilon|^2$  ab, wobei  $\epsilon$  in diesem Spektralbereich mit wachsender Wellenlänge

zunimmt [Weitz, Garoff und Gramila (1982)]. Der Einfluß von  $|\epsilon|^2$  auf die SERS-Verstärkung kann u.U. stärker sein als jener der Absorption, so daß die Stokes-Banden insgesamt durchaus höher als die Anti-Stokes-Banden verstärkt werden können. Da jedoch keine exakten  $\epsilon$ -Werte für Inselfilme bekannt sind, kann die Wellenlängenabhängigkeit der SERS-Verstärkung hier nicht genau berechnet werden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse der UV-VIS-Spektroskopie an getemperten Inselfilmen werden im folgenden Abschnitt zur Interpretation der Laserleistungseffekte herangezogen.

#### **4.1.4 Leistungsabhängigkeit**

Aus der Literatur ist bekannt, daß SERS-Substrate durch Laserstrahlung photophysikalisch oder photochemisch geschädigt werden können [McGlaschen et al. (1991)]. Derartige Schädigungen können quantitative Auswertungen von SERS-Messungen erheblich beeinträchtigen. Außerdem können laserinduzierte Temperaturerhöhungen zur Desorption von Analytmolekülen oder zu anderen chemischen Veränderungen führen. Aus diesen Gründen ist es für quantitative Untersuchungen erforderlich, die laserinduzierte Oberflächentemperatur und die SERS-Verstärkung bei der eingestrahnten Laserleistung zu untersuchen.

Abbildung 4.6 zeigt das SERS-Spektrum der Testsubstanz Thiophenol auf einem AgFON in Abhängigkeit von der Laserleistung. Für Laserleistungen oberhalb 10 mW entstand eine zusätzliche Bande bei  $960\text{ cm}^{-1}$ . Diese Bande wurde mit zunehmender Laserleistung intensiver. Sie verschwand jedoch wieder bei Reduktion der Laserleistung auf 0.9 mW. Diese zusätzliche Bande erschien an allen untersuchten AgFON und an zwei von sechs untersuchten Silberinsselfilmen. Sie könnte ein Indiz für eine neue, instabile chemische Verbindung sein, die sich bei den durch Laserstrahlung erhöhten Temperaturen auf der Oberfläche gebildet hat. Allerdings kann die Struktur dieser Verbindung nicht anhand dieser einzelnen Bande bestimmt werden.



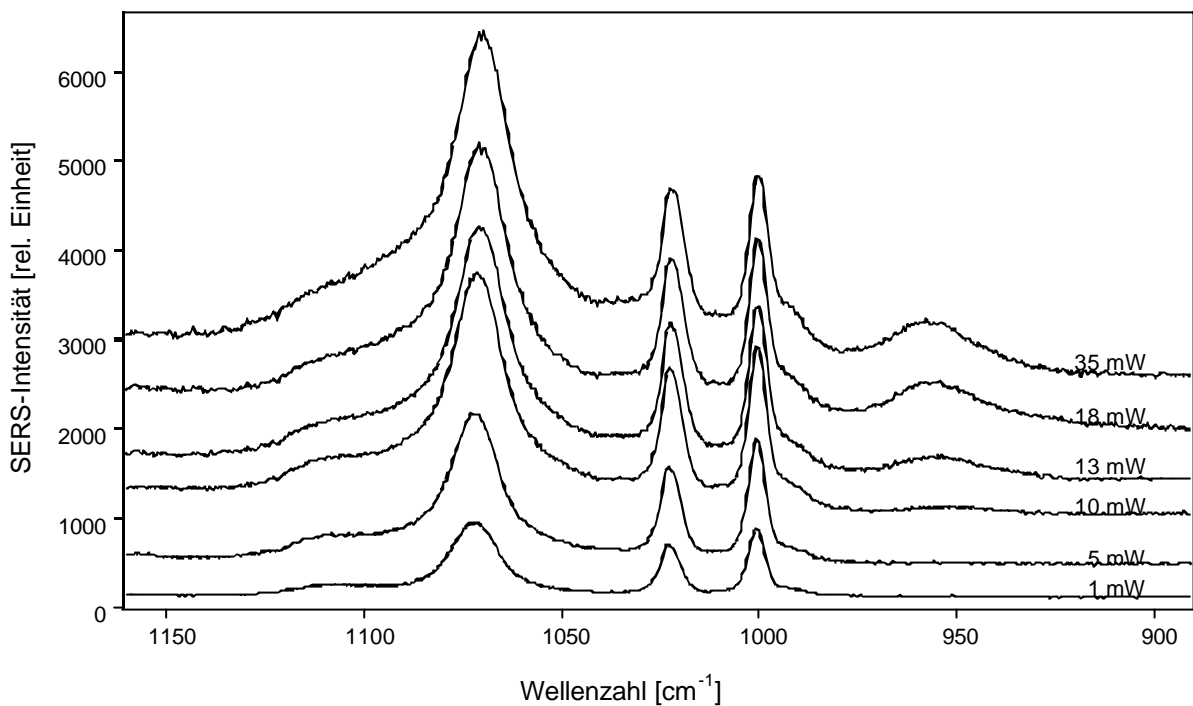


Abbildung 4.6: SERS-Spektrum von einem Thiophenol-beschichteten AgFON-Substrat für die Anregung mit verschiedenen Laserleistungen.

Die Intensität der Thiophenol-SERS-Banden und auch die Intensität des gemessenen Strahlungsuntergrundes nehmen nicht linear mit der Laserleistung zu (Abb. 4.6). Die Ursache des Untergrundes ist noch weitgehend ungeklärt. Vermutlich beruht er auf Fluoreszenz von Metallpartikeln oder auf Raman-Streuung von Kohlenstoffclustern, die sich im Rahmen von Verunreinigungen auf der Oberfläche befinden. Diese Effekte hängen ähnlich wie der SERS-Effekt von der einfallenden Laserleistung und von der Oberflächenverstärkung der elektromagnetischen Felder ab.

Die Abhängigkeit der SERS-Bandenintensität von der Laserleistung wurde für zwei Substrattypen, für AgFON und für Silberinselfilme, genauer untersucht: Die Raman-Spektren der beschichteten Substrate wurden sukzessiv mit Laserleistungen von 0.9 mW bis 37 mW aufgenommen, wobei die Laserleistung durch Drehung eines Graufilters mit kontinuierlichem Verlauf variiert wurde. Abbildung 4.7 zeigt die Leistungsabhängigkeit der SERS-Intensität für die Thiophenol-Bande bei  $1023\text{ cm}^{-1}$  für beide Substrattypen. Als Maß für die SERS-Intensität dieser Bande wurde hierbei die Basislinien-korrigierte Bandenfläche im Bereich von  $1012\text{ cm}^{-1}$  und  $1034\text{ cm}^{-1}$  angesetzt.

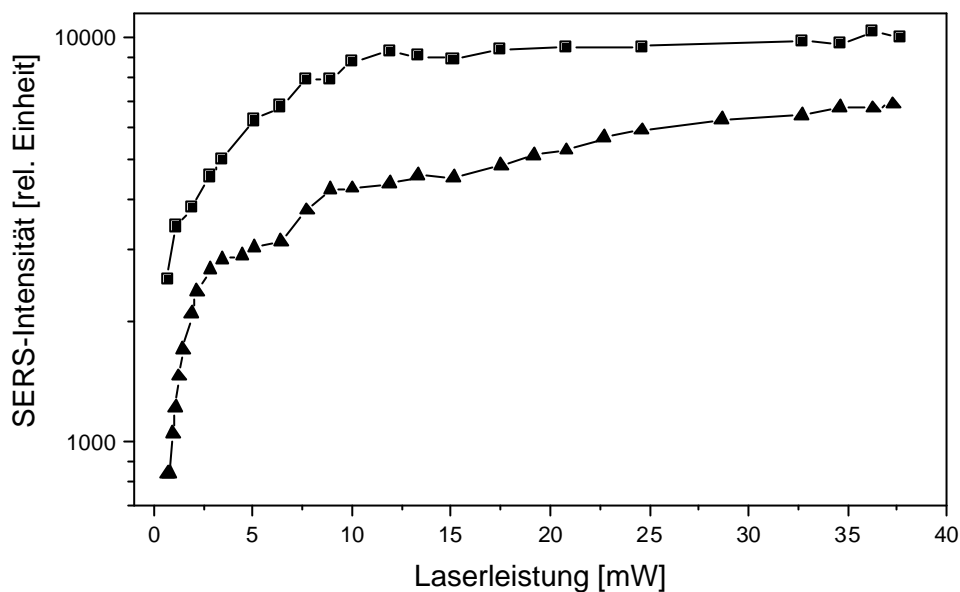


Abbildung 4.7: SERS-Intensitäten der Thiophenolbande bei  $1023\text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Laserleistung für AgFON-Substrate (■) und für Silberinselfilme (▲).

Die SERS-Intensitäten beider Substrattypen zeigten eine nahezu asymptotische Abhängigkeit von der Laserleistung. Abbildung 4.8 zeigt, daß der für spontane Raman-Streuung erwartete lineare Zusammenhang zwischen SERS-Intensität und Laserleistung nur bei vergleichsweise geringen Laserleistungen unterhalb von 2.5 mW auftrat. Bei höheren Laserleistungen wuchsen die SERS-Intensitäten beider Substrate zwar noch mit der Leistung, aber die Streueffizienz war dabei deutlich geringer als im Proportionalitätsbereich und nahm mit wachsender Laserleistung weiter ab. So führten Laserleistungserhöhungen über 10 mW hinaus kaum noch zum Anstieg der SERS-Intensitäten.

Die Streuung der Meßwerte in der Abbildungen 4.7 und 4.8 ist vermutlich auf zwei verschiedene Ursachen zurückzuführen. Zum einen konnte die einfallende Laserleistung nicht während der Messung kontrolliert werden, sondern wurde manuell durch Drehung eines Graufilters mit kontinuierlichem Transmissionsverlauf eingestellt. Bei dieser manuellen Einstellung kann es an der Probe zu einer Abweichung der Laserleistung gegenüber der entsprechenden Leistung während der vorangegangenen Kalibrierung kommen. Zum anderen treten während der Erhöhung der Laserleistung möglicherweise fortschreitende Veränderungen im Fokusbereich auf, so daß sich z.B. Inhomogenitäten auf der Probe bei unterschiedlichen Laserleistungen unterschiedlich stark auf die SERS-Intensitäten auswirken.

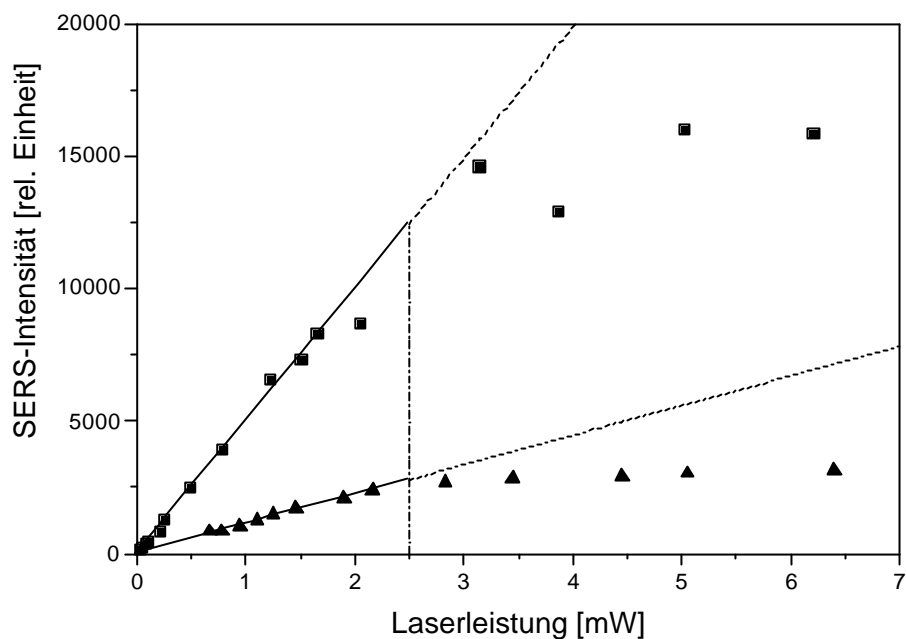
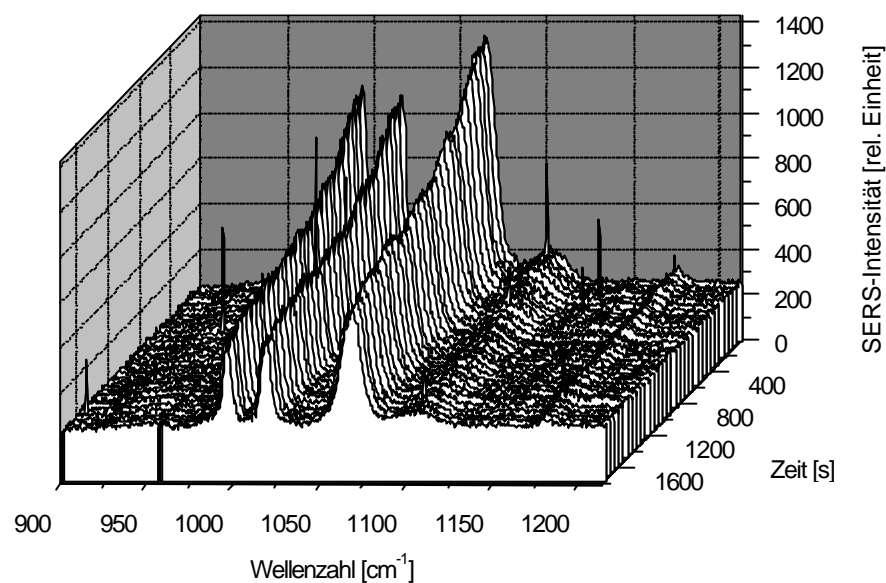


Abbildung 4.8: SERS-Intensitäten der Thiophenolbande bei  $1023\text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Laserleistung für AgFON (■) und für Silberinselfilme (▲). Durchgezogene Linien kennzeichnen den Proportionalitätsbereich.

Während der Messungen zur Abhängigkeit der SERS-Intensität von der Laserleistung wurde die Reversibilität der Schädigungen der SERS-Substrate regelmäßig überprüft, indem Messungen bei niedrigen Laserleistungen nach Verwendung von höheren Leistungen wiederholt wurden. Dabei zeigte sich, daß Laserleistungen oberhalb des Proportionalitätsbereichs, d.h. oberhalb von 2.5 mW, die SERS-Aktivität der Probe irreversibel reduzierten. Trotz dieser irreversiblen Schädigung wurde die SERS-Aktivität jedoch auch durch Anwendung hoher Laserleistungen nicht komplett zerstört. So wurde z.B. die bei 0.9 mW gemessene Intensität eines AgFON-Substrats lediglich um einen Faktor 2.5 durch Bestrahlung mit 37 mW Laserleistung reduziert. Entsprechende Messungen an Inselfilmen lieferten einen Intensitätsabfall um den Faktor 4.5.

Bei den bisher beschriebenen Messungen zur Leistungsabhängigkeit wurde jeweils bis zu 15 min gewartet, bevor die Messung bei einer neu eingestellten Laserleistung aufgenommen wurde. Diese Zeit wurde angesetzt, damit eine eventuelle Schädigung des Substrats durch die Laserleistung als weitgehend abgeschlossen betrachtet werden konnte. Für Inselfilme wurde die zeitliche Entwicklung der SERS-Intensitäten im Laserlicht untersucht. Die direkt zu Beginn der Laserbestrahlung gemessenen Intensitäten blieben für niedrige (0.8 mW) und für hohe Laserleistungen (7.6 mW) über einen Zeitraum von mehreren Minuten konstant. Im

ersten Fall erfolgte keine Schädigung, und im zweiten Fall trat die Schädigung anscheinend bereits vor der ersten Messung ein. Für mittlere Laserleistungen, knapp oberhalb des Proportionalitätsbereichs, konnte eine Zeitabhängigkeit der Schädigung beobachtet werden. Abbildung 4.9 zeigt den zeitlichen Verlauf der SERS-Intensitäten eines Thiophenol-beschichteten Inselfilms bei einer Laserleistung von 3.6 mW. Während der Bestrahlung mit Laserlicht verringerte sich die SERS-Intensität des Inselfilms deutlich. Die Intensität klang näherungsweise exponentiell ab, wobei die Zeitkonstante 1.2 mHz betrug, d.h. nach 850 s ist eine Intensitätsreduktion um 63 % erreicht.



*Abbildung 4.9: Zeitlicher Verlauf der SERS-Intensitäten eines Thiophenol-beschichteten Silberinsselfilms bei Bestrahlung mit 3.6 mW Laserleistung.*

Der Verlust der Proportionalität zwischen SERS-Intensität und Laserleistung sowie der irreversible Verlust der SERS-Aktivität bei hohen Laserleistungen können prinzipiell auf eine Verringerung der SERS-Verstärkung oder auf eine Desorption der Analytmoleküle zurückgeführt werden. Thiophenol ist allerdings kovalent an die Silberoberfläche gebunden, so daß diese starke Bindung wohl nicht durch laserinduzierte, leicht erhöhte Temperaturen getrennt werden kann. Eine Verringerung der SERS-Verstärkung der Oberfläche ist verbunden mit einer Veränderung ihrer optischen Eigenschaften, z.B. durch Änderungen der Oberflächenstruktur. Das Auftreten solcher Veränderungen wird durch die weiter unten beschriebenen Messungen der Transmission und des Anti-Stokes/Stokes-Intensitätsverhältnisses belegt. Laserleistungen von wenigen mW reichen also bereits aus, um dünne Metallfilme so zu verändern, daß ihre SERS-Verstärkung reduziert wird.

Da die Laserintensität inhomogen über den Fokusquerschnitt verteilt ist, kann man annehmen, daß die Schädigung vorzugsweise im Zentrum auftritt. Die bei oder nach Bestrahlung mit hohen Laserleistungen gemessenen SERS-Intensitäten stammen deshalb wahrscheinlich aus den Randbereichen des Fokus. Für Laserleistungen über 2.5 mW hängt die SERS-Intensität also nicht nur von der Beschichtung mit Analytmolekülen und der Art des SERS-Substrats, sondern auch von dem Ausmaß der Substratschädigung durch gegenwärtige oder vorherige Laserbestrahlung ab. Daher können laserinduzierte Veränderungen der SERS-Substrate deutliche Auswirkungen auf quantitative Messungen haben.

Die hier gemessenen Leistungsabhängigkeiten wurden maßgeblich durch die verwendete Meßanordnung mit bestimmt, da Fokusdurchmesser und Intensitätsprofil im Fokus eine wesentliche Rolle spielen. Bei Messungen unter stärker fokussierenden Mikroskopobjektiven, wie sie z.B. bei der Untersuchung einzelner SERS-aktiver Partikel eingesetzt werden [Vlcková et al. (1996)], wird mit kleineren Fokusdurchmessern und so bei gleicher Laserleistung zwangsläufig mit höheren Laserintensitäten gearbeitet. Damit die hier erhaltenen Ergebnisse auf andere Meßanordnungen übertragen werden können, sind die Laserleistungen in Intensitäten umzurechnen:

Nimmt man eine beugungsbegrenzte Fokussierung bei kreisförmigen Blenden an, so verteilt sich die Intensität im Mikroskopfokus gemäß der Airy-Funktion [Born und Wolf (1980), Kap. 8.5]

$$I(r) = \left[ \frac{2 J_1 \left( \frac{2 \pi R \sin \psi}{\lambda} \right)}{\frac{2 \pi R \sin \psi}{\lambda}} \right]^2 I_z \quad (4.1),$$

wobei  $\psi$  den Beugungswinkel darstellt,  $R$  der Radius der kreisförmigen Blende ist,  $\lambda$  für die Wellenlänge steht und  $J_1$  die erste Besselfunktion ist.  $I_z$  ist die Intensität im Zentrum des Beugungsbildes und ist gegeben durch

$$I_z = \frac{\pi R^2 I_0}{\lambda^2 f^2} \quad (4.2).$$

Das so entstehende Beugungsbild besteht aus einer hellen, zentralen Scheibe, die von dunkeln und hellen Ringen konzentrisch umgeben ist. Der Radius  $r_0$  dieser inneren Scheibe – definiert bis zur Mitte des ersten dunklen Ringes – berechnet sich gemäß

$$r_0 = \sin \psi_0 f = 0.61 \frac{\lambda f}{R} \quad (4.3)$$

[Niedrig (1993), Kap. 3.8], wobei  $\psi_0$  der kleinste Beugungswinkel ist, für den Gleichung 4.1 gleich Null wird. Etwa 83.8 % des Laserlichts konzentrieren sich in diesem zentralen Beugungsscheibchen [Born und Wolf (1980), Kap. 8.5]. Für die experimentellen Parameter bei Verwendung des MPlan 10x/0.25 Objektivs von Olympus ( $f = 18$  mm,  $R = 0.95$  mm und  $\lambda = 702$  nm) erhält man ein Beugungsscheibchen mit einem Radius von  $r_0 = 8.1$   $\mu\text{m}$ , in dessen Zentrum eine Intensität  $I_z = 1.8$   $\text{kW}/\text{cm}^2$  pro mW Laserleistung vorliegt. Die mittlere Intensität im Beugungsscheibchen ist  $I_m = 0.4$   $\text{kW}/\text{cm}^2$  pro mW Laserleistung.

Hiermit kann man nun die maximal zulässigen Laserintensitäten für zerstörungsfreie SERS-Messungen abschätzen: Die gemessene maximal zulässige Laserleistung von 2.5 mW entspricht einer Intensität von 4.5  $\text{kW}/\text{cm}^2$  im Zentrum des Laserfokus. Gemäß Gleichung 4.2 wird diese Intensität bei stärkeren Fokussierungen bereits bei deutlich kleineren Laserleistungen erzeugt. Für ein 50-fach vergrößerndes Objektiv wird diese zentrale Intensität z.B. schon bei Laserleistungen von 0.1 mW erreicht. Wahrscheinlich kann bei stark fokussierenden Objektiven auch mit etwas höheren Leistungen zerstörungsfrei gearbeitet werden, da die laserinduzierte Wärme aus dem kleinen Fokus besser abgeleitet wird. Es ist zu erwähnen, daß sich diese Abschätzungen hier auf den Fall einer idealen Abbildung beziehen. Tatsächlich könnten die maximal zulässigen Intensitäten durchaus etwas niedriger sein.

Während der Messungen zur Leistungsabhängigkeit der SERS-Intensitäten (Abb. 4.7 und 4.8) wurde die durch die Substrate transmittierte Laserleistung gemessen (Abb. 4.10). An den Silberfilmen über Nanopartikel wurde für Leistungen bis zu 7 mW eine konstante Transmission von etwa 0.7 % gemessen. Bei höheren Laserleistungen stieg die Transmission deutlich, bis bei einer Leistung oberhalb von 30 mW etwa eine Transmission von 7 % erreicht wurde. Die Transmissionskurve für ein Silberinsselfilmsubstrat verläuft etwas anders: Ausgehend von etwa 32 % für die kleinste Laserleistung wächst die Transmission langsam auf etwa 45 % bei Laserleistungen von etwa 6 mW. Bei noch höheren Leistungen steigt die Transmission rasch auf 65 % bei 10 mW, und diesem steilen Anstieg folgt ein nahezu asymptotisches Verhalten. Die maximale Transmission von etwa 70 % ist bereits bei Laserleistungen von 15 mW erreicht. Sowohl für Silberinsselfilme als auch für AgFON-Substrate sind die Transmissionsmessungen (Abb. 4.10) nicht reversibel, d.h. wenn nach Beendigung einer Meßreihe mit hohen Laserleistungen (z.B. 30 mW) an der gleichen Stelle erneut bei niedrigen Laserleistungen (z.B. 1 mW) gemessen wurde, war die Transmission deutlich höher als zuvor (etwa um einen Faktor 3 bis 8).

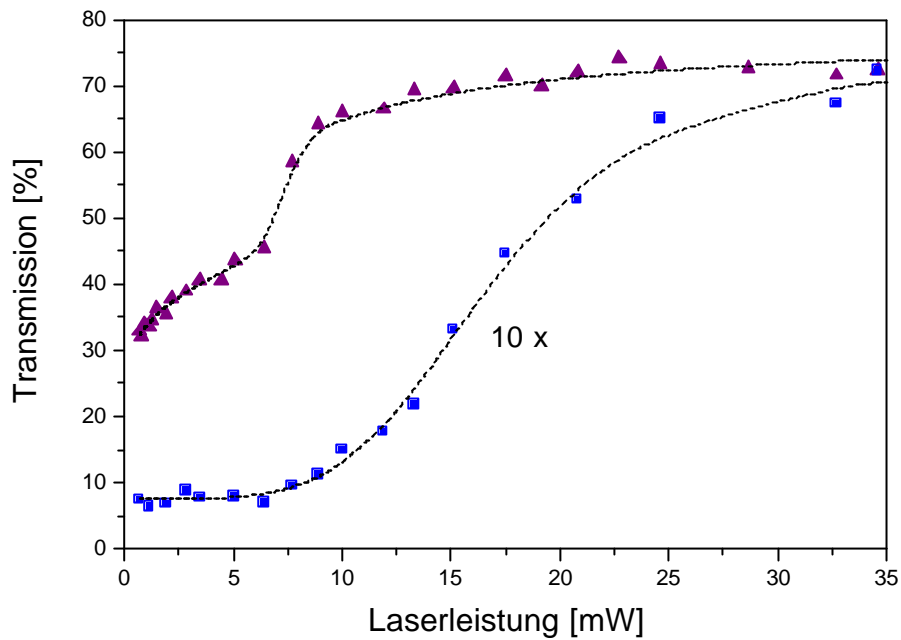


Abbildung 4.10: Transmission des Laserlichts durch einen Silberinsselfilm (▲) und durch einen AgFON (■). Zur besseren Darstellung wurden die Daten des AgFON um den Faktor 10 vergrößert. Die Linien dienen einer verbesserten Übersichtlichkeit.

Diese Transmissionsmessungen zeigen, daß die Silberinsselfilme empfindlicher als die AgFON sind. Bereits für niedrige Laserleistungen wächst die Transmission der Inselfilme langsam mit der Leistung, während die AgFON hier eine konstante Transmission zeigen. Offensichtlich verändern sich die optischen Eigenschaften der Inselfilme bereits bei niedrigeren Leistungen, als die SERS-Messungen (Abb. 4.8) anzeigen. Der rasche Transmissionsanstieg tritt für Inselfilme bei niedrigeren Leistungen als für AgFON auf. Die Veränderungen der Transmissionseigenschaften sind für Inselfilme bereits bei 10 mW nahezu abgeschlossen.

Vergleicht man diese Transmissionsmessungen mit den Extinktionsdaten aus der UV-VIS-Spektroskopie (Kap. 4.1.3) für Inselfilme, so erkennt man, daß höhere Laserleistungen (Abb. 4.10) und Tempern bei höheren Temperaturen (Abb. 4.5) gleichermaßen zu höheren Transmissionen führen: Laserleistungen zwischen 6 mW und 10 mW sind ausreichend, um ähnliche Transmissionserhöhungen wie Temperaturbehandlungen zwischen 413 K und 473 K zu erzielen. Aus den Extinktionsspektren für diese Temperaturbehandlungen (Abb. 4.4) geht hervor, daß solche Transmissionserhöhungen mit den postulierten Änderungen der optischen Eigenschaften oder Oberflächenstrukturen verknüpft sind.

Das Verhältnis von Anti-Stokes- und Stokes-Raman-Intensitäten ist bei Abwesenheit von elektronischen Resonanzen ein Maß für die Besetzung schwingungsangeregter Molekülzustände und daher auch für die Temperatur der Moleküle [Long (1977), Kap. 4.3.7]. Auch bei der SERS-Spektroskopie geht die Besetzung der Schwingungszustände in das Verhältnis von Anti-Stokes- und Stokes-Streulichtintensität ein. Zusätzlich wird das Verhältnis der SERS-Intensitäten jedoch auch durch die Wellenlängenabhängigkeit der SERS-Verstärkung beeinflusst. So können unterschiedliche Verstärkungsfaktoren für die Raman-Streuung bei der Anti-Stokes- und der Stokes-Wellenlänge vorliegen. Solange sich diese Wellenlängenabhängigkeit der SERS-Verstärkung allerdings nicht verändert, lassen sich aus dem Intensitätsverhältnis zumindest Temperaturveränderungen bestimmen.

Neben den Stokes-SERS-Intensitäten wurden deshalb auch die Anti-Stokes-SERS-Intensitäten in Abhängigkeit der Laserleistung für Inselfilme und AgFON gemessen. Das Verhältnis beider Intensitäten wurde mit der Spektrometerfunktion (Kap. 3.1.2) normiert und gemäß der Formel

$$T = \frac{-h c \Delta\nu}{k \ln \left( V \left( \frac{\lambda_{AS}}{\lambda_{St}} \right)^4 \right)} \quad (4.4)$$

zur Ermittlung der rechnerischen Temperatur  $T$  der SERS-Substrate verwendet. In dieser Formel ist  $V$  das normierte Anti-Stokes/Stokes-Intensitätsverhältnis,  $\Delta\nu$  ist die Wellenzahldifferenz für die betrachtete Schwingungsbande, und  $\lambda_{AS}$  und  $\lambda_{St}$  sind die Wellenlängen der Anti-Stokes- und Stokes-Banden in diesem Experiment. Die Konstanten in der Formel sind das Plancksche Wirkungsquantum  $h$ , die Lichtgeschwindigkeit  $c$  und die Boltzmann-Konstante  $k$ . Die Intensitäten der Thiophenolbanden bei  $1001 \text{ cm}^{-1} / -1001 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1023 \text{ cm}^{-1} / -1023 \text{ cm}^{-1}$  und  $1074 \text{ cm}^{-1} / -1074 \text{ cm}^{-1}$  wurden zur Temperaturberechnung benutzt. Die für diese drei Bandenpaare ermittelten Temperaturen werden im folgenden Text in der Regel durch ihren Mittelwert repräsentiert, der als berechnete Temperatur bezeichnet wird. Die Abbildungen 4.11 und 4.12 zeigen die Leistungsabhängigkeit der für die einzelnen Bandenpaare ermittelten Temperaturen an Silberinselfilmen und AgFON.



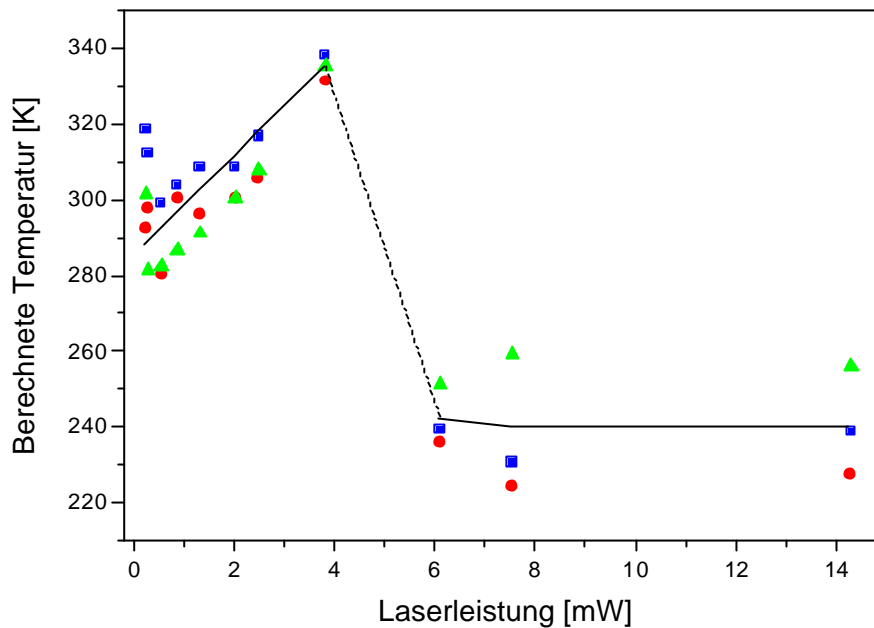


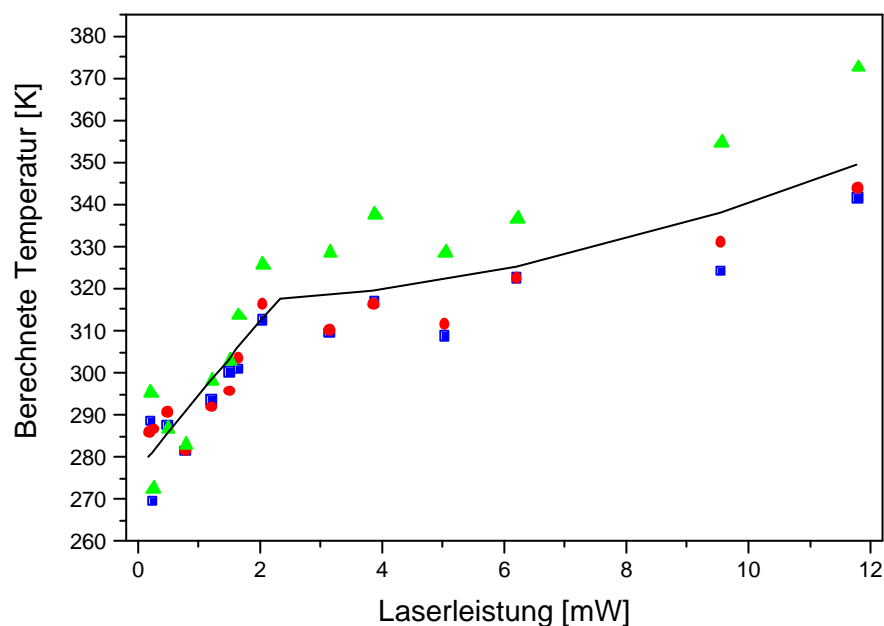
Abbildung 4.11: Berechnete Temperatur eines Silberinsfilms in Abhängigkeit von der Laserleistung. Die Temperaturen wurden aus dem Anti-Stokes/Stokes- Intensitätsverhältnis der SERS-Banden des Thiophenols bei  $1001\text{ cm}^{-1}$  (■),  $1023\text{ cm}^{-1}$  (●) und  $1074\text{ cm}^{-1}$  (▲) berechnet. Die eingezeichneten Linien dienen dem besseren Überblick.

Für Inselfilme (Abb. 4.11) lagen die aus dem Intensitätsverhältnis bei der niedrigsten Laserleistung von 0.2 mW berechneten Temperaturen bei etwa 290 K. Dieser Wert stimmt recht gut mit der Raumtemperatur während des Experiments überein, was insofern erstaunlich ist, da die Wellenlängenabhängigkeit der SERS-Verstärkung bei dieser Berechnung vernachlässigt wurde. Bei kleinen Laserleistungen wächst die berechnete Temperatur etwa proportional zur Leistung und erreicht ein Maximum von 335 K bei 4 mW. Zwischen 4 mW und 6 mW sinkt die berechnete Temperatur auf einen Wert von 240 K, der auch für höhere Laserleistungen fast konstant beibehalten wird.

Der Temperaturanstieg bei Laserleistungen unterhalb von 4 mW zeigt, daß die Probe bereits bei kleinen Leistungen deutlich aufgeheizt wird und zwar um etwa 11 K/mW. Gemäß den Daten aus der UV-VIS-Absorptions-Spektroskopie (Kap. 4.1.3) würden Temperaturerhöhungen von etwa 45 K an Inselfilmen noch keine Veränderungen der Extinktionsspektren bewirken. Die für die Temperaturberechnung benutzten Anti-Stokes- und Stokes-Intensitäten stellen jedoch Mittelwerte für den gesamten Fokusbereich auf dem Substrat dar. Da die Laserintensität im Fokus nicht gleichmäßig verteilt, sondern durch die Airy-Verteilung beschreibbar ist, liegt im Zentrum des Fokus eine etwa 4.5-mal so große

Intensität wie im Mittel vor. Daher können im Zentrum des Fokus auch deutlich höhere Temperaturen auftreten, als sie aus den mittleren Intensitäten berechnet werden. Diese zentralen Fokustemperaturen können durchaus Veränderungen in den Inselfilmen bewirken, wie sie beim Tempern beobachtet wurden.

Das plötzliche Absinken der berechneten Temperatur (Abb. 4.11) wurde etwa bei der gleichen Laserleistung beobachtet wie das steile Ansteigen der Transmission (Abb. 4.10) und wie das Ende der Proportionalität zwischen SERS-Intensitäten und Laserleistung (Abb. 4.8). Daher kann angenommen werden, daß es bei diesen Laserleistungen zu deutlichen Änderungen der optischen Parameter oder der Struktur der Inselfilme kommt. Solche stark veränderten Strukturen weisen aller Wahrscheinlichkeit nach auch eine andere Wellenlängenabhängigkeit ihrer SERS-Verstärkung auf (Kap. 4.1.3). Dadurch könnte z.B. die Stokes-Bande stärker als die Anti-Stokes-Bande verstärkt werden, wodurch die gemessenen Intensitätsverhältnisse zur Berechnung unrealistisch niedriger Temperaturen führen.



*Abbildung 4.12: Berechnete Molekültemperatur auf einem Thiophenol-beschichteten AgFON in Abhängigkeit von der Laserleistung. Die Temperaturen wurden aus dem Anti-Stokes / Stokes-SERS-Intensitätsverhältnis der Banden bei  $1001\text{ cm}^{-1}$  (■),  $1023\text{ cm}^{-1}$  (●) und  $1074\text{ cm}^{-1}$  (▲) berechnet. Die eingezeichneten Linien dienen einem besseren Überblick.*

Für AgFON (Abb. 4.12) lagen die aus dem Intensitätsverhältnis bei der niedrigsten Laserleistung berechneten Molekültemperaturen bei etwa 280 K. Dieser Wert war im Vergleich zur Raumtemperatur zu niedrig, vermutlich, weil wellenlängenabhängige SERS-

Verstärkungen das Verhältnis von Anti-Stokes- und Stokes-Intensitäten beeinflussten. Für niedrige Laserleistungen wuchs die berechnete Temperatur ungefähr proportional zur Leistung, bis sie bei 2 mW einen Wert von etwa 320 K erreichte. Für höhere Leistungen wuchs die berechnete Temperatur deutlich langsamer bis zu einem Wert von 350 K bei einer Laserleistung von 12 mW an.

Bei niedrigen Leistungen sind die berechneten Temperaturkurven für AgFON vergleichbar mit Inselfilmen. Der berechnete Temperaturanstieg mit der Laserleistung liegt bei etwa 20 K/mW und ist somit etwas größer als bei Inselfilmen. Dies könnte mit der höheren Extinktion der dickeren Silberschichten der AgFON zusammenhängen. Die Temperaturen bei Laserleistungen unterhalb von 2 mW führten anscheinend nicht zu einer Beeinträchtigung der SERS-aktiven Strukturen. Die berechneten Temperaturen beziehen sich auch hier wieder auf den ganzen Fokusbereich, so daß im Zentrum des Fokus wahrscheinlich deutlich höhere Temperaturen auftreten.

Die geringere Steigung der berechneten Temperaturkurve (Abb. 4.12) für Leistungen oberhalb von 2 mW deutet auf eine Strukturänderung hin, bei der sich die Wellenlängenabhängigkeit der SERS-Verstärkung verändert. Diese geänderte Wellenlängenabhängigkeit ist auch daran zu erkennen, daß sich die Temperaturkurven der verschiedenen Thiophenolbanden für höhere Leistungen deutlich voneinander unterscheiden (Abb. 4.12). Während die Intensitäten der drei ausgewerteten Banden für kleine Leistungen alle etwa die gleichen Temperaturen lieferten, ergaben sich für Leistungen über 2 mW höhere Temperaturen für Banden mit größerer Raman-Verschiebung. Dies deutet auf eine höhere SERS-Verstärkung bei kleineren Wellenlängen hin. In Hinblick auf die veränderten SERS-Verstärkungen scheinen die laser-induzierten Strukturveränderungen insgesamt bei AgFON weniger gravierend als bei Inselfilmen zu sein.

## 4.2 SERS-Fasersensoren mit nichtperiodisch strukturierten Endflächen

### 4.2.1 Auswahl des Fasematerials

Quarzfaseren eignen sich am besten für die Konstruktion von SERS-Fasersensoren. Im für die Raman-Streuung genutzten sichtbaren Spektralbereich weisen diese relativ preiswerten Fasern nur geringe Transmissionsverluste auf. Des Weiteren zeichnen sie sich durch eine sehr geringe Fluoreszenz aus, so daß die Detektion von Raman-Streulicht nicht beeinträchtigt wird. Faseroptische Raman-Messungen werden jedoch durch die Raman-Streuung im Quarzfasermaterial beeinträchtigt. Das so entstehende breitbandige Faser-Raman-Spektrum kann bei Raman-Messungen mit Einzel-Fasersonden das Spektrum des Analyten an der Faserendfläche überlagern. Die Intensität des Faser-Raman-Spektrums wächst dabei mit dem Lichtweg der Laserstrahlung in der Faser, d.h. mit ihrer Länge, und mit ihrer numerischen Apertur [Ma und Li (1996)]. Das Faser-Raman-Spektrum ist weitgehend unabhängig vom Mantelmaterial der Faser, sofern diese nicht extremen Biegeradien unterworfen wird.

Als Test für die Tauglichkeit der Fasern für Raman- bzw. SERS-Messungen wurden Raman-Spektren von Aceton oder Ethanol durch 10 cm lange Faserstücke verschiedenen Typs gemessen. Dieser Test wurde mit frisch gespaltenen Faserenden ohne SERS-aktive Oberflächen durchgeführt. An einem Ende der Faser wurde das Laserlicht über das Mikroskop eingekoppelt und das aus der Faser zurückkommende Streulicht detektiert. Das andere Ende der Faser befand sich in dem genannten Lösungsmittel. Die Effizienz, mit der die Faser das an ihrer Spitze angeregte Raman-Streulicht sammelt, wird im wesentlichen durch ihre numerische Apertur bestimmt. Sofern Streulichtanteile von entfernteren Bereichen der Lösung keine Rolle spielen, ist anzunehmen, daß diese Sammeleffizienz für Streulicht aus der Flüssigkeit mit jener für Streulicht von einer SERS-aktiven Schicht auf der Faserendfläche vergleichbar ist. Deshalb sollte eine für faseroptische Raman-Messungen geeignete Faser sich auch zur Konstruktion von faseroptischen SERS-Sensoren eignen.

Für alle untersuchten Quarzfasertypen waren die Spektren der Testsubstanzen eindeutig über dem Raman-Spektrum der Faser erkennbar. Daher sind alle diese Fasern in der Raman-Spektroskopie einsetzbar. Abbildung 4.13 zeigt ein durch eine HCP-MO200T-06-Quarzfaser gemessenes Ethanolpektrum. Man kann deutlich erkennen, daß das gemessene Spektrum eine Überlagerung von Quarz- und Ethanolpektrum darstellt. Letzteres ist jedoch über dem breitbandigen Quarzspektrum eindeutig zu erkennen. Glücklicherweise befinden sich die stärksten Quarzbanden im Spektralbereich unterhalb von  $600\text{ cm}^{-1}$ , so daß die meisten

charakteristischen Analytbanden, insbesondere solche im sogenannten Fingerprint-Bereich zwischen  $600$  und  $1200\text{ cm}^{-1}$ , vergleichsweise wenig überlagert werden. Die Quarzbanden beruhen z.B. auf Si-O-Si-Biegeschwingungen ( $450\text{ cm}^{-1}$ ), Si<sup>+</sup>-O-Si-Schwingungen ( $605\text{ cm}^{-1}$ ) und symmetrischen Si-O-Si-Streckschwingungen ( $800\text{ cm}^{-1}$ ) [Fuxi (1992)]. Oberhalb von  $1100\text{ cm}^{-1}$  sind keine intensiven Quarzbanden mehr zu erkennen. Mit der Ausnahme einer Quarzfaser mit extra geringem OH-Ionengehalt (UltraSil™) zeigten alle untersuchten Quarzfasertypen das gleiche Raman-Spektrum.

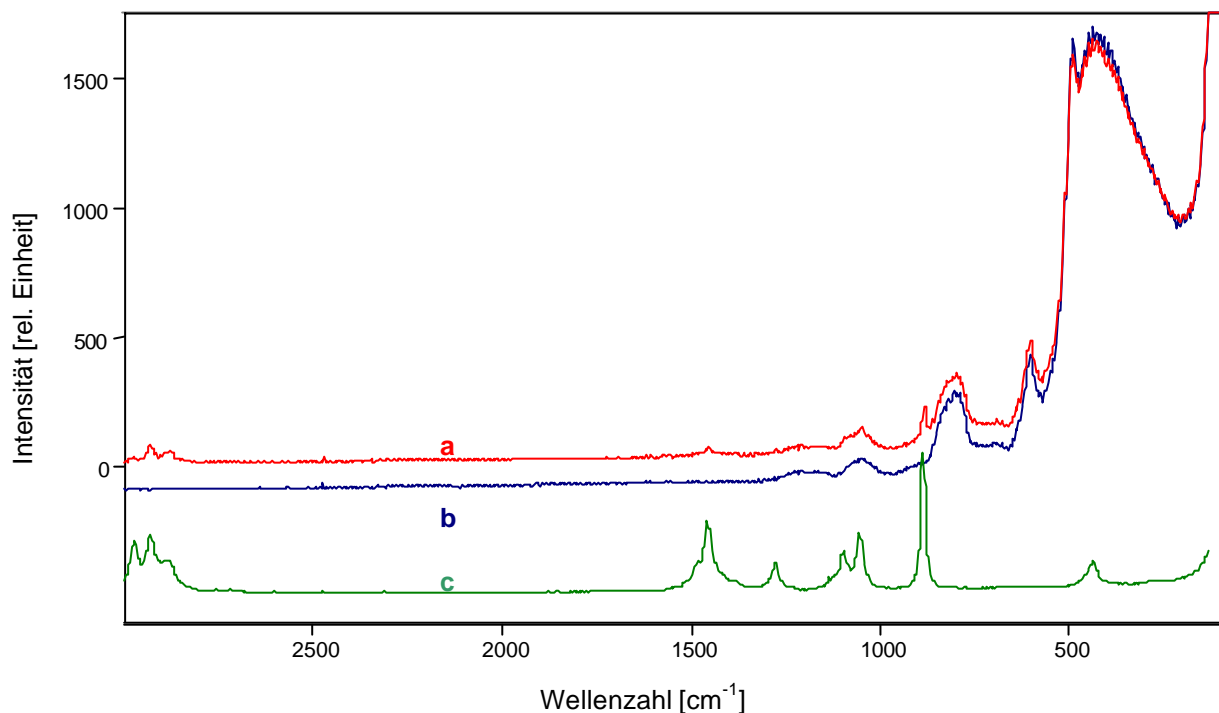


Abbildung 4.13: (a) Raman-Spektrum von Ethanol gemessen durch eine Quarzfaser (Typ HCP-MO200T-06), (b) Raman-Spektrum der gleichen Faser gemessen in Luft und (c) Raman-Spektrum von Ethanol. Spektrum b wurde zur besseren Übersicht um 100 Einheiten und Spektrum c um 500 Einheiten nach unten verschoben.

Bei der Auswertung der Testmessungen in Ethanol wurde das Verhältnis der Bandenintensitäten von Ethanol bei  $883\text{ cm}^{-1}$  und von Quarz bei  $799\text{ cm}^{-1}$  als Maß für die Eignung des Fasermaterials für SERS-Sensoren angesetzt. Dieses Verhältnis hat im Vergleich zu absoluten Intensitätswerten den Vorteil, daß es unabhängig von der Justage und Spektrometerkonfiguration bei der jeweiligen Messung ist. Mit hartem Polymer ummantelte Fasern zeigten ein leicht höheres Ethanol/Quarzbanden-Verhältnis als quarzummantelte Fasern. Die sogenannte UltraSil™-Faser zeigte ein Raman-Spektrum (Abbildung 4.14a), das

sich deutlich von dem der anderen quarzummantelten Fasern unterscheidet. Wahrscheinlich enthält sie zusätzliche Dotierungen, die den für diesen Fasertyp charakteristischen, besonders niedrigen OH-Ionengehalt ermöglichen und das Schwingungsspektrum beeinflussen. Die Intensität der durch diesen speziellen Fasertyp gemessenen Ethanolbanden war ebenfalls geringer als die durch polymerummantelte Fasern gemessenen Intensitäten. Bei Variation des Kerndurchmessers der Fasern zeigte sich ein leicht höheres Ethanol/Quarzbanden-Verhältnis für größere Faserdurchmesser (Abbildung 4.14). Vermutlich wird bei breiteren Faserendflächen Streulicht aus weiter von der Faserendfläche entfernten Bereichen des Mediums gesammelt. Die Bandenintensitäten selbst sind für Fasern mit 400  $\mu\text{m}$  Durchmesser kleiner als für solche mit 200  $\mu\text{m}$  Durchmesser, da im verwendeten Spektrometersystem nur ein begrenzter Ausschnitt der Faserendfläche ausgewertet werden kann. Dieser Ausschnitt liefert bei größeren Fasern eine geringere Intensität als bei kleinen Fasern, da sich das Raman-gestreute Licht bei der Leitung in der Faser gleichmäßig über ihren Querschnitt verteilt.

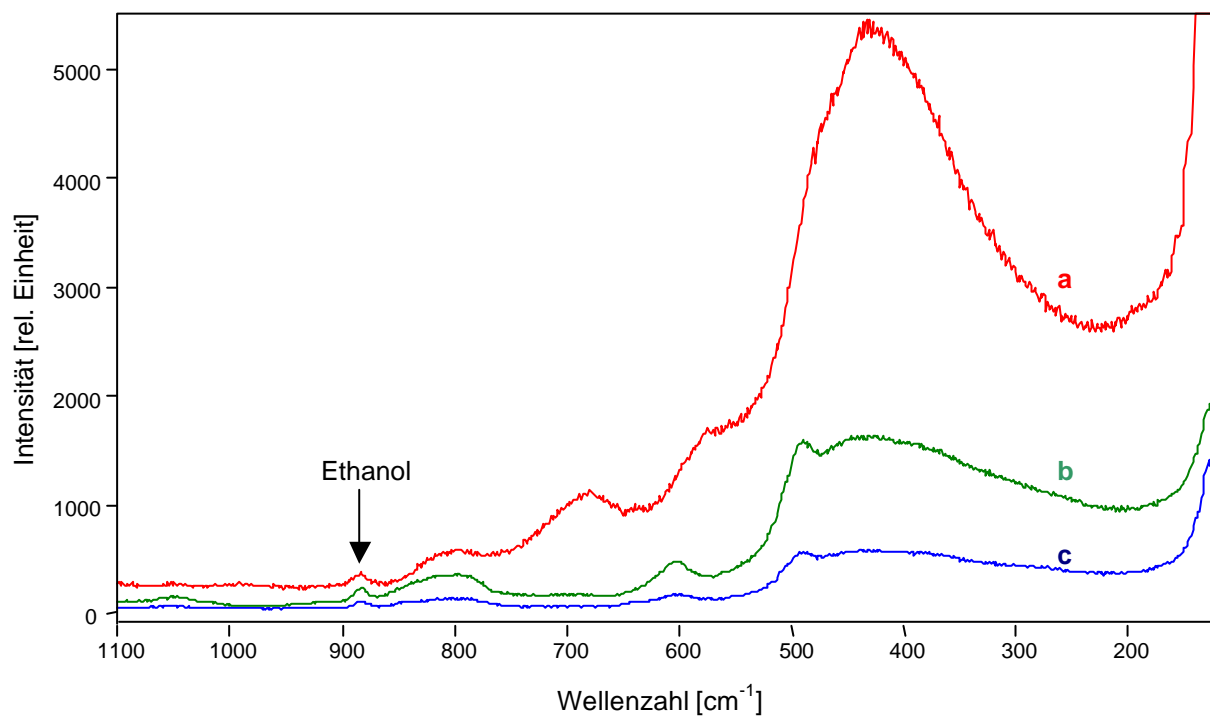


Abbildung 4.14: Raman-Spektrum von Ethanol gemessen durch 10 cm lange Quarzfasern verschiedenen Typs: die quarzummantelte UltraSil<sup>TM</sup>-Quarzfaser HCE-HB200 (a) sowie die polymerummantelten Quarzfasern HCP-MO200T-06 (b) und HCP-MO400T-08 (c).

Das Ethanol/Quarzbanden-Verhältnis schien für die untersuchten Fasertypen unabhängig von ihrer jeweiligen numerischen Apertur zu sein. Dies begründet sich darin, daß die

Sammeleffizienz für das Raman-gestreute Licht aus der Faser und aus dem Lösungsmittel gleichermaßen durch die numerische Apertur der Faser bestimmt wird. Wegen ihres hohen Ethanol/Quarzbanden-Verhältnisses, ihres relativ niedrigen Preises und ihres mit 200  $\mu\text{m}$  relativ kleinen Faserdurchmessers wurde eine polymerummantelte Quarzfaser vom Typ HCP-MO200T-06 zur Konstruktion faseroptischer SERS-Sensoren ausgewählt.

Zu den oben dargestellten Messungen durch die Fasern ist noch zu erwähnen, daß das Quarzspektrum für die Messung in Ethanol geringere Intensitäten aufweist als für Messungen in Luft. Dieser Intensitätsunterschied (vgl. Abbildung 4.13) beruht auf den unterschiedlichen Brechungsindizes der Medien an der Faserendfläche. Die Indizes bestimmen gemäß den Fresnelschen Formeln, wie stark das Laserlicht und das in der Faser Raman-gestreute Licht an der Grenzfläche zwischen Faserkern und Medium in die Faser reflektiert werden. Diese Reflexion ist um so stärker, je größer der Unterschied zwischen den Brechungsindizes des Faserkerns und des Mediums ist. Das an der Einkoppelseite gemessene Raman-Streulicht setzt sich also zusammen aus rückgestreutem und vorwärts gestreutem Raman-Licht, das entweder an der entgegengesetzten Faserendfläche reflektiert oder von dort reflektiertem Laserlicht erzeugt wurde.

Für das hier gezeigte Beispiel ergibt sich aus den Fresnelschen Formeln, daß das Raman-Spektrum des Quarzkerns einer in Ethanol ( $n_0=1.36$ ) getauchten Faser ( $n_1=1.453$ ) um 6 % schwächer ist als bei einer Messung in Luft. Dies gilt für Quarzfaserstücke mit perfekten Endflächen. Bereits geringe Unregelmäßigkeiten der Faserendflächen können zu einer Veränderung der Reflexion in der Spitze und damit zu einem größeren Einfluß des äußeren Brechungsindex führen. Die in Ethanol und Luft gemessenen Quarzfasern lieferten 4 bis 9 % Unterschied in ihren Raman-Streulicht-Intensitäten.

Saphirfasern erwiesen sich als wenig geeignet zur Verwendung in faseroptischen Raman-Sonden. Ihr Eigenspektrum (Abb. 4.15a) enthält einige scharfe Raman-Banden unterhalb von  $800\text{ cm}^{-1}$  und eine deutliche Fluoreszenz, welche das Spektrum oberhalb von  $800\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Daher würden beim Einsatz solcher Fasern bei Raman-Messungen die meisten charakteristischen Analytbanden von der Fluoreszenz der Faser überlagert. Außerdem hat die Saphirfaser mit 3 dB/m eine 500-mal höhere Dämpfung als das Quarzfasermaterial. Bei den Testmessungen konnte nur die stärkste Ethanolbande bei  $883\text{ cm}^{-1}$  durch die untersuchte Saphirfaser gemessen werden, wobei die registrierte Bandenintensität um eine Größenordnung geringer als bei der Messung durch Quarzfasern war und die Höhe der Bande ebenso groß wie das Rauschen des Spektrums war.

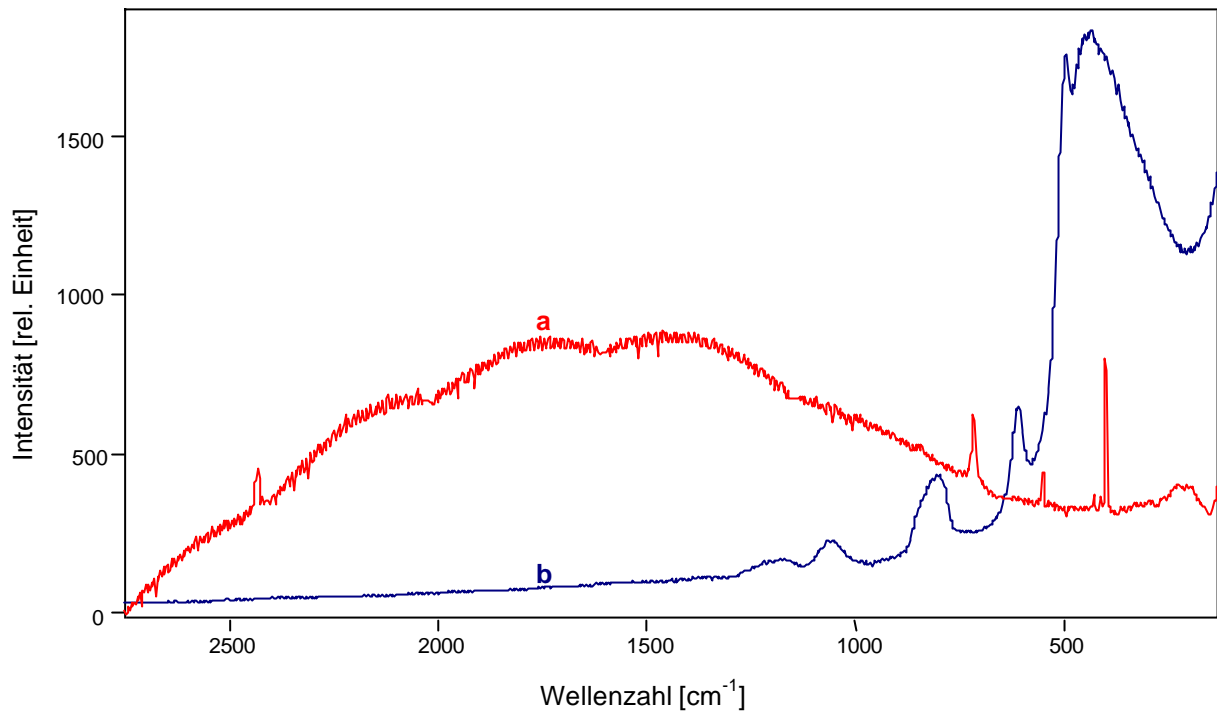


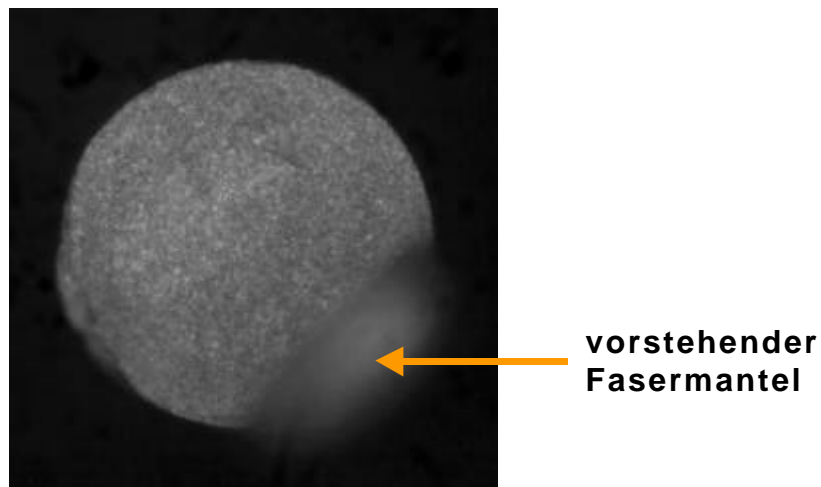
Abbildung 4.15: Raman-Spektrum einer Saphirfaser (a) und einer Quarzfaser (b).

#### 4.2.2 Lichtmikroskopische Betrachtung SERS-aktiver Faserendflächen

Vor der Verwendung der verschieden präparierten faseroptischen SERS-Sensoren wurden ihre beschichteten Endflächen lichtmikroskopisch kontrolliert. Silberinselfilm-beschichtete Faserendflächen waren wie die entsprechenden Referenzsubstrate auf Glasscheiben von einem violetten, transparenten Film bedeckt, der jedoch etwas blasser als auf den Glasscheiben war. Sofern die Faseroberfläche keine Defekte wie z.B. Zersplitterungen aufwies, wurde sie vom Inselfilm vollständig bedeckt. AgFON bildeten in der Regel eine durchgängige Bedeckung der Faserendflächen (s. Abb. 4.16). Nur gelegentlich zeigten sie schmale Risse oder Löcher, die vermutlich ebenfalls auf Oberflächendefekte zurückzuführen sind. Fasern mit unvollständiger Aluminiumoxidbeschichtung zeigten wie erwartet eine lineare Abhängigkeit zwischen der Oberflächenbedeckung und der durch die Faser gemessenen SERS-Intensität. Faserendflächen mit unvollständiger Bedeckung wurden ansonsten nicht weiter untersucht. Die Oberflächenrauigkeit der mit AgFON-beschichteten Fasern läßt sich unter dem Lichtmikroskop gut erkennen. Die Partikelbeschichtung auf der Faserendfläche scheint etwas dichter zu sein als auf einem ähnlich präparierten Glassubstrat. Glassubstrate wurden beim Aufbringen der Partikelsuspension geschleudert, damit die Suspension einen dünnen Film bildete. Dies war in dieser Form bei Fasern nicht möglich, so



daß sich nach Eintauchen in die Partikelsuspension durchaus mehrere Lagen Aluminiumoxidpartikel auf den Endflächen befinden konnten.



*Abbildung 4.16: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer polymerummantelten Quarzfaser nach Beschichtung mit Aluminiumoxid und Silber.*

AgFOS-Faserendflächen wiesen sehr unregelmäßige Strukturen mit Höhendifferenzen von bis zu 400  $\mu\text{m}$  auf.

An AgFOAR-Faserendflächen konnte man die ehemals glatte Bruchfläche noch gut erkennen. Allerdings war sie nach dem Schleifen von vielen unterschiedlich ausgeprägten Kratzern durchzogen. Die tiefen Kratzer, die auf Polierscheiben mit 30  $\mu\text{m}$  Körnung entstehen, sind häufig auch noch nach mehrstündiger Politur mit feineren Scheiben zu erkennen. Erst die Endpolitur mit der beschriebenen 1- $\mu\text{m}$ -Partikelsuspension, die einen größeren Materialabtrag als die feinkörnigen Polierscheiben aufweist, läßt diese Kratzer verschwinden.

### **4.2.3 Spektren SERS-aktiver Faserendflächen**

Spektren SERS-aktiver Faserendflächen, die durch die jeweilige Faser gemessen werden, bestehen wie faseroptisch gemessene Raman-Spektren (vgl. Kap. 4.2.1) aus einer Überlagerung des Analytspektrums und des in der Faser angeregten Quarzspektrums. Das Analytspektrum ist hierbei das oberflächenverstärkte Raman-Spektrum der an der Faserendfläche adsorbierten Substanzen. Das Raman-Spektrum des Quarzfaserkerns wird durch die SERS-aktive Beschichtung der Faserendfläche nicht beeinflusst, seine Intensität

kann jedoch durch die Reflexion an der Beschichtung verändert werden. Abbildung 4.17 zeigt das faseroptisch gemessene SERS-Spektrum des Thiophenols auf einer Inselfilm-beschichteten Faserendfläche. Alle charakteristischen SERS-Banden des Thiophenols sind schwächer als die intensivsten Raman-Banden des Quarzmaterials. Sie sind aber dennoch deutlich über diesem breitbandigen Quarz-Spektrum zu erkennen. Sogar im intensivsten Bereich des Quarzspektrums läßt sich die Thiophenol-SERS-Bande bei  $417\text{ cm}^{-1}$  klar von diesem Untergrund unterscheiden. Ein Grund für die gute Unterscheidbarkeit der Spektren liegt in den unterschiedlichen Bandenbreiten: Die schmalste Quarzbande ist mit einer Halbwertsbreite von  $23\text{ cm}^{-1}$  immer noch deutlich breiter als die breiteste SERS-Bande des Thiophenols mit einer Halbwertsbreite von  $15\text{ cm}^{-1}$ . Daher läßt sich das SERS-Spektrum des Thiophenols auch problemlos aus dem gemessenen Spektrum gewinnen, indem man das Quarz-Spektrum vom gesamten Spektrum subtrahiert (Abb. 4.17c). Das so erhaltene Differenzspektrum (Abb. 4.17c) kann allerdings u.U. als Artefakt eine Erhöhung oder Erniedrigung der Basislinie im Bereich unterhalb  $600\text{ cm}^{-1}$  aufweisen, da in diesem Bereich das Quarz-Spektrum besonders intensiv ist und somit hohe Werte voneinander subtrahiert werden müssen.

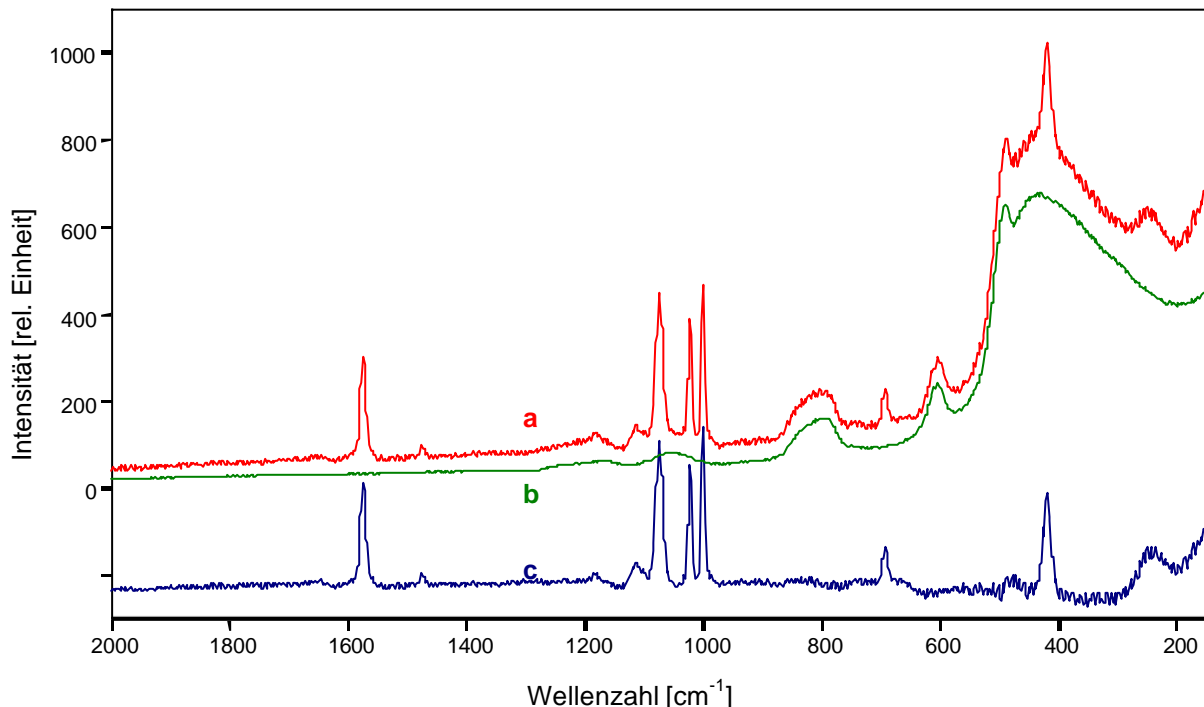


Abbildung 4.17: Durch Faser gemessenes SERS-Spektrum von Thiophenol an einer Inselfilm-beschichteten Faserendfläche (a) und Quarz-Raman-Spektrum (b). Das Differenzspektrum (c) zeigt das gemessene SERS-Spektrum nach skaliertem Subtraktion des Quarz-Spektrums (zur besseren Übersicht um 250 Einheiten nach unten verschoben).

Da das Raman-Spektrum des Faserkerns im für analytische Untersuchungen besonders wichtigen Fingerprint-Bereich zwischen  $600\text{ cm}^{-1}$  und  $1200\text{ cm}^{-1}$  relativ schwach ist und es sich aufgrund seiner breiten Banden leicht subtrahieren läßt, können faseroptischen SERS-Sensoren zur Messung vieler verschiedener organischer Substanzen eingesetzt werden. Eine in SERS-Messungen häufig untersuchte Substanz ist Kristallviolett. Abbildung 4.18 zeigt SERS-Spektren dieser Substanz, die entweder direkt auf der AgFON-Endfläche eines Fasersensors (b) oder durch die Faser hindurch (a) gemessen wurden. Auch hier sind bei der faseroptischen Messung alle charakteristischen SERS-Banden von Kristallviolett deutlich über dem Quarzspektrum erkennbar, d.h. das Raman-Spektrum des Faserkerns stört die Untersuchung dieser Substanz nicht. Die gemessenen Spektren stimmen gut mit Literaturangaben zu diesem Farbstoff überein [Tran (1984)], [Angloni et al. (1979)]. Eine weitere Testsubstanz, die über ihre Thiolgruppe in Monolagen auf Silberoberflächen chemisorbiert, ist Naphtalinthiol. Wie Abbildung 4.19 zeigt, kann auch das SERS-Spektrum dieser Substanz in einer faseroptischen Messung klar vom Quarzuntergrund unterschieden werden.

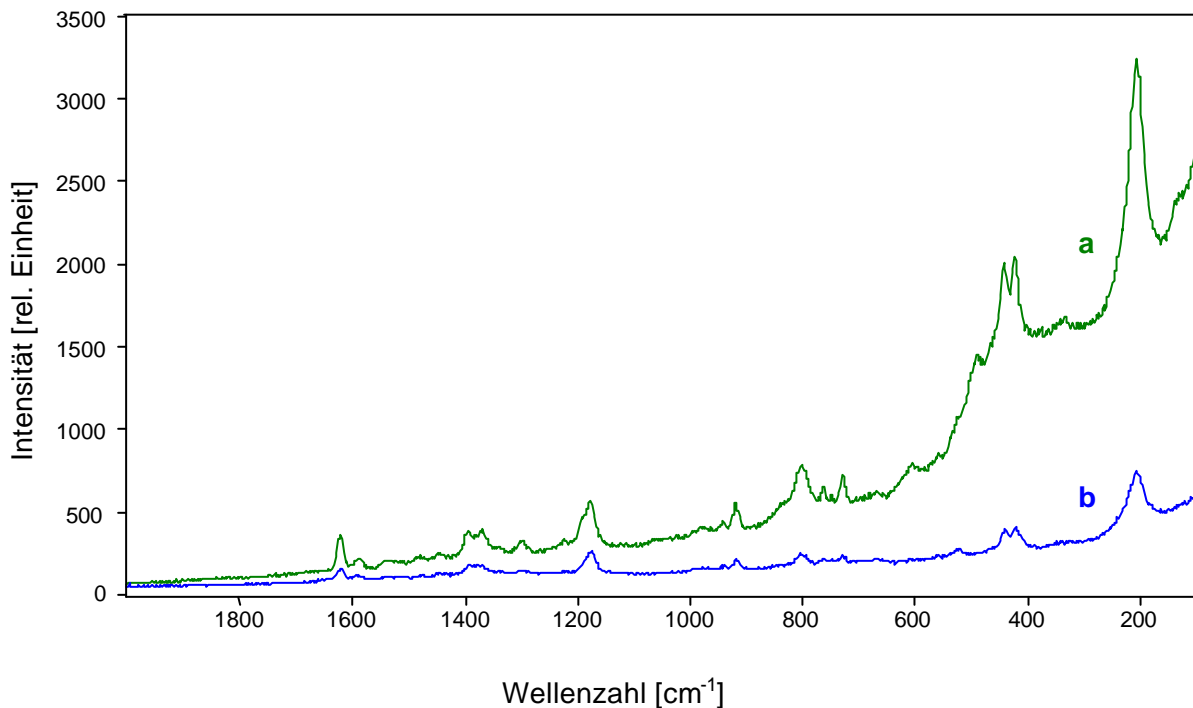


Abbildung 4.18: SERS-Spektrum von Kristallviolett auf einer mit Silberfilm über AgFON-Faserendfläche (durch die Faser gemessen) (a) und auf einem entsprechend beschichteten Glassubstrat (b).

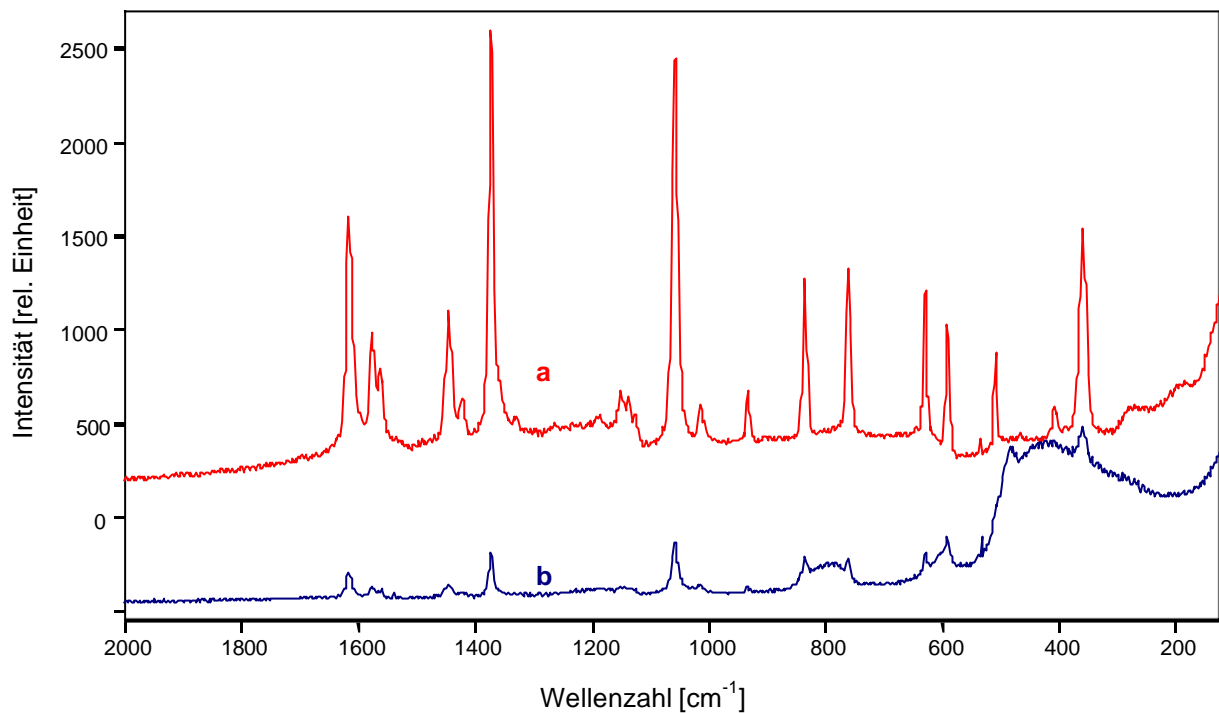


Abbildung 4.19: SERS-Spektrum von Naphtalinthiol direkt auf einer mit AgFON-Faserendfläche (a) und durch die Faser gemessen (b). Zur besseren Übersicht wurde Spektrum b um 500 Einheiten nach unten verschoben.

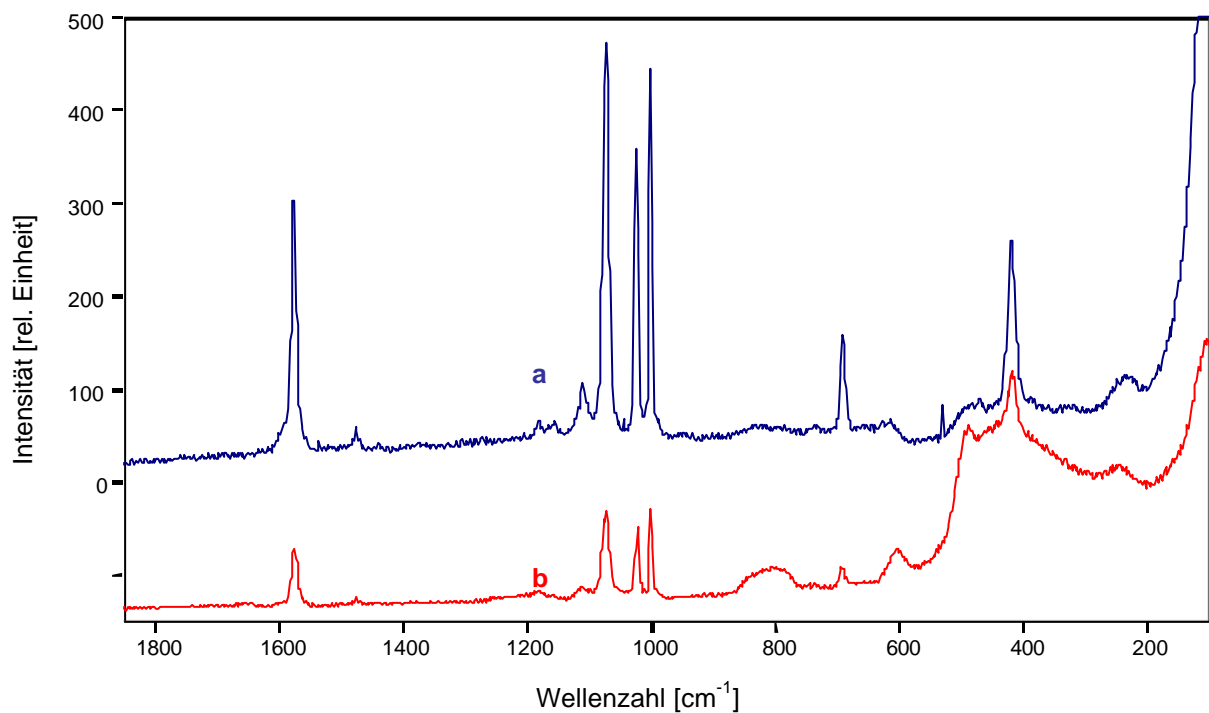


Abbildung 4.20: Thiophenolspektrum eines SERS-Fasersensors direkt auf der Inselfilm-beschichteten Endfläche (a) und durch die Faser hindurch gemessen (b). Zur besseren Übersicht wurde Spektrum b um 150 Einheiten nach unten verschoben.

Abbildung 4.20 zeigt einen Vergleich von SERS-Spektren, die in Rückstreugeometrie entweder direkt auf einer Inselfilm-beschichteten Faserendfläche oder durch die Faser hindurch gemessen wurden. Die SERS-Banden des Thiophenols sind bei der direkten Messung etwa sechsmal intensiver als bei der faseroptischen Messung.

Dieses Ergebnis ist jedoch nicht nur auf Eigenschaften des Fasersensors zurückzuführen, sondern auch auf die Eingangsoptik am Spektrometer. Diese Eingangsoptik bildet die Probe in 12-facher Vergrößerung auf den Eingangsspalt des Spektrometers ab. Im Falle der direkten Messung auf der Faserendfläche wird ein wenige  $\mu\text{m}$  durchmessender Laserfokus ausgewertet, für den bei einer Spaltbreite von  $300\ \mu\text{m}$  keine Abbildungsverluste auftreten. Bei faseroptischen Messungen verteilt sich das vom Lichtleiter geführte SERS-Licht hingegen über den gesamten Faserkerndurchmesser von  $200\ \mu\text{m}$ . Am Ort des Eingangsspaltes durchmißt das Bild dieses Faserdurchmessers  $2400\ \mu\text{m}$ , so daß es wesentlich größer als der Spalt von  $300\ \mu\text{m}$  ist. Außerdem ist die zur Detektion benutzte CCD-Kamera so eingestellt, daß nur eine Spalthöhe von  $1800\ \mu\text{m}$  ausgelesen wird. Zusammengefaßt bedeutet dies, daß nur 12 % der Bildfläche des Faserkerns mit der CCD-Kamera gemessen werden. Nimmt man eine gleichmäßige Verteilung des Streulichts über den Faserkern an, ist die aus der Faser austretende SERS-Lichtleistung in Realität 8.3-mal größer als gemessen wurde. Demzufolge sind die SERS-Lichtleistungen bei der faseroptischen Messung tatsächlich etwa 1.4-mal höher als bei der direkten Messung auf der Faserendfläche.

Dieser Vorteil der faseroptischen Messung kann nicht auf die unterschiedlichen Sammeleffizienzen der Faser und des in der direkten Messung verwendeten Mikroskopobjektivs zurückgeführt werden. Das verwendete Mikroskopobjektiv sammelt von der Probe zurückgestreutes Licht in einem Kegel mit einem Halbwinkel von  $14.5^\circ$ , und die Faser erfaßt gemäß ihrer unterschiedlichen Brechungsindizes für Kern und Mantel das an der SERS-Schicht gestreute Licht in einem halben Öffnungswinkel von  $14.8^\circ$ .

Zum Vergleich wurde Thiophenol auf Inselfilm-beschichteten Glassubstraten unter demselben Mikroskopobjektiv einmal von der Vorderseite und einmal rückseitig durch das Glassubstrat hindurch bestrahlt. Der Fokus lag in beiden Fällen auf der Inselfilm-beschichteten Seite. Diese Messungen ergaben für rückseitig bestrahlte Inselfilme ein 2.2-mal höheres SERS-Signal als bei Messungen von der Vorderseite. Solche erhöhten Intensitäten bei rückseitiger Bestrahlung wurden zuvor schon bei Glassubstraten mit unterschiedlichen SERS-aktiven Oberflächen und unterschiedlichen organischen Beschichtungen beobachtet [Jennings et al. (1984)], [Bello, Stokes und Vo-Dinh (1989)]. Für die hier verwendeten

AgFON konnte keine zusätzliche Verstärkung bei rückseitiger Einstrahlung gemessen werden. Die Ursache der Intensitätserhöhung bei rückseitiger Bestrahlung ist bisher noch nicht genau bekannt. Die elektrischen Felder und Verstärkungen an der Oberfläche hängen von der konkreten Beschichtung und den jeweiligen dielektrischen Bedingungen (Brechungsindizes etc.) ab, so daß es schwer fällt, die genaue Ursache der Intensitätserhöhung bei rückseitiger Einstrahlung zu bestimmen.

Eine solche zusätzliche SERS-Verstärkung durch rückseitige Bestrahlung liegt anscheinend auch bei den faseroptischen Messungen vor. Diese zusätzliche Verstärkung ist jedoch für Fasersensoren geringer als für Glassubstrate. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß sich die Inselfilmstrukturen auf frisch gespaltenen Quarzfaserflächen durchaus von denen auf Glasoberflächen unterscheiden und somit etwas andere SERS-Verstärkungen und Anregungscharakteristiken aufweisen können.

Die obige Abschätzung des SERS-Intensitätsverhältnisses zwischen direkten und faseroptischen Messungen an Faserendflächen gilt nur für ideale Fasersensoren, bei denen die Einkopplenseite der Faser nicht gesplittert ist und sich der Inselfilm gleichmäßig über die gesamte Faserendfläche erstreckt. Sobald z.B. auf der Inselfilm-beschichteten Endfläche eine kleine Quarzkante abgebrochen oder stehengeblieben ist, wie es beim manuellen Faserspalt häufig vorkommt, reduzieren sich die durch die Faser gemessenen SERS-Intensitäten gegenüber den direkt gemessenen. Aufsicht- und Durchsicht-Vergleiche für SERS-Messungen an anderen nichtperiodisch strukturierten Fasersensortypen werden hier nicht aufgeführt, da deren höhere Inhomogenität der SERS-Oberfläche die Messungen erheblich beeinträchtigen kann.

Bei den direkt auf der Faserendfläche gemessenen SERS-Spektren ist die Überlagerung durch das Raman-Spektrum des Faserkerns vernachlässigbar. Dieser Unterschied gegenüber faseroptischen Messungen hat mehrere Ursachen. Zum einen wird bei der faseroptischen Messung mehr Laser- und Raman-gestreutes Licht von einer Inselfilm-beschichteten Faserendfläche in die Faser reflektiert als von einer unbeschichteten Spitze. Des weiteren wird bei der direkten Messung das in die Faser eingekoppelte Laserlicht durch den Inselfilm abgeschwächt. Beide Effekte führen bei der direkten Inselfilm-Messung auf einer Quarzfaser zu vergleichsweise geringeren Raman-Streulichtintensitäten des Faserkerns. Zum anderen begünstigt die Spektrometeranordnung die Punktmessung auf der Faserendfläche, so daß das im Fokus entstehende SERS-Licht des adsorbierten Thiophenols in seiner vollen Intensität

vom Detektor erfaßt wird, während von dem über den Faserquerschnitt verteilten Raman-Licht des Faserkerns nur 12 % gemessen werden.

#### 4.2.4 Einfluß von Meßparametern auf faseroptische SERS-Messungen

Bei der Auswertung faseroptischer SERS-Messungen ist der Einfluß der experimentellen Parameter zu berücksichtigen. Hierzu zählen sowohl die Probengeometrie als auch die Einstellungen des Spektrometers. So wurde z.B. schon in Kapitel 4.2.3 darauf hingewiesen, daß bei dem hier verwendeten Raman-Spektrometersystem mit seiner 12-fach vergrößernden Eingangsoptik und einem typischen Eingangsspalt von 300  $\mu\text{m}$  nur 12 % einer 200  $\mu\text{m}$  durchmessenden Faser auf dem Detektor abgebildet werden. Wird das Verhältnis von Faserdurchmesser zu Eingangsspalt verändert, so verändern sich auch die aus der Faser gemessenen Raman- und SERS-Lichtleistungen. Abbildung 4.21 zeigt, wie die SERS-Intensität eines 200  $\mu\text{m}$  durchmessenden Fasersensors bei Vergrößerung des Eingangsspaltess zunimmt. Die Ausleuchtung des Fasersensors kann hierbei nur als annähernd homogen betrachtet werden. Inhomogenitäten in der Verteilung der Lichtleistung auf der Faser werden auf die Ebene des Eingangsspaltess mit abgebildet und führen somit zu der in Abbildung 4.21 erkennbaren Streuung der Meßwerte.

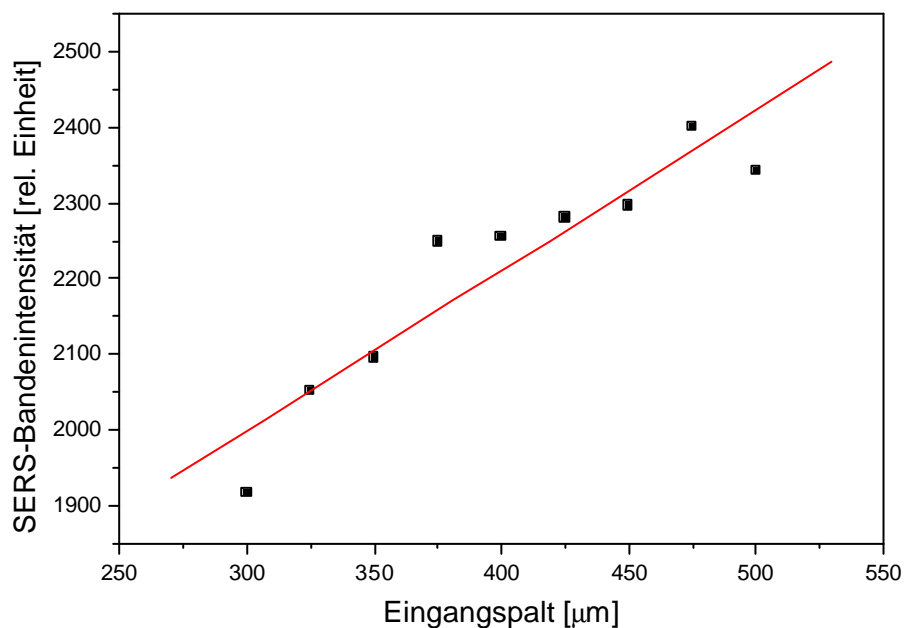


Abbildung 4.21: Intensität der Thiophenol-SERS-Bande bei  $1001\text{ cm}^{-1}$  für einen 200  $\mu\text{m}$  durchmessenden AgFOS-Fasersensor bei Vergrößerung des Spektrometer-Eingangsspaltess.

Bei der mikroskopischen Lichteinkopplung in die Fasersensoren wird im allgemeinen darauf geachtet, daß die Laserstrahlung auf die unbeschichteten Endfläche fokussiert wird. Wie empfindlich die Meßergebnisse von dieser Fokussierung abhängen, zeigt Abbildung 4.22 für 200  $\mu\text{m}$  durchmessende Fasersensoren. Ausgewertet wurden hierbei die Intensität der Raman-Banden der Fasern bei  $800\text{ cm}^{-1}$  und die der SERS-Banden des Thiophenols bei  $1001\text{ cm}^{-1}$ . Zur besseren Darstellung wurden die Bandenintensitäten bezüglich der Werte bei exakter Fokussierung auf der Endfläche normiert. Die höchsten Bandenintensitäten ergaben sich hierbei für die Fokussierung auf der Grenzfläche. Bei Abweichungen von dieser Fokussierung nahmen die Intensitäten ab, wobei sich ein glockenähnlicher, symmetrischer Intensitätsverlauf über der Defokussierung ergab. Eine Verschiebung des Fokus in das Fasermaterial hinein hatte also die gleichen Auswirkungen wie eine entsprechende Verschiebung oberhalb der Endfläche. Die Signalschwankungen im linken Teil der Kurve sind hierbei auf Schwankungen der Laserleistung zurückzuführen. Letztere begründen sich dadurch, daß bei der gewählten Laserwellenlänge des Ti:Saphirlasers die Pumpleistung relativ nahe an der Laserschwelle ist und somit nicht immer einen leistungsstabilen Betrieb des Ti:Saphirlasers gewährleistet.

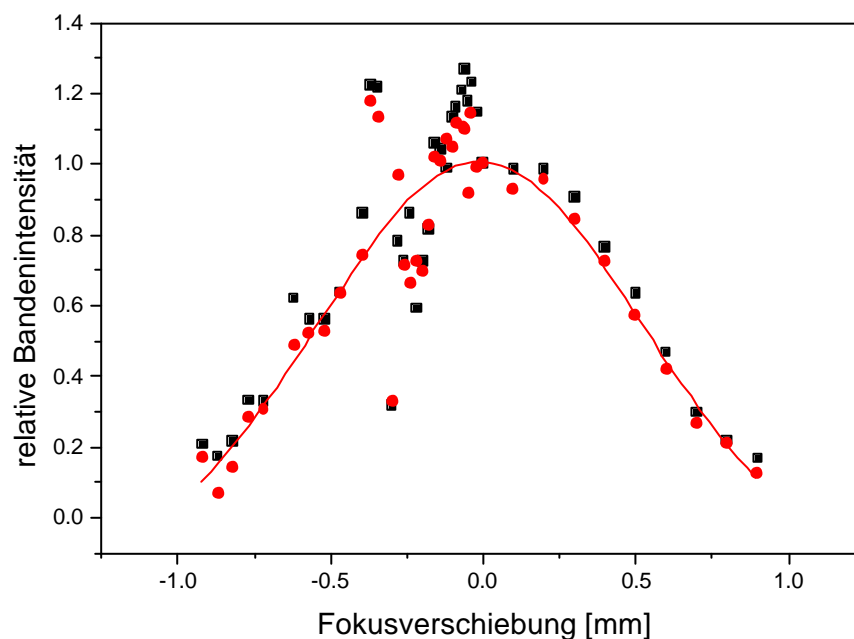


Abbildung 4.22: Intensitäten der Raman-Bande von Quarz bei  $800\text{ cm}^{-1}$  (●) und der SERS-Bande von Thiophenol bei  $1001\text{ cm}^{-1}$  (■) für 200  $\mu\text{m}$  durchmessende AgFOAR-30 $\mu\text{m}$ -Fasersensoren bei Verschiebung des Laserfokus in bezug zur Faserendfläche. Der negative Abzissenbereich steht hierbei für eine Fokusverschiebung in das Fasermaterial hinein, der positive Bereich für eine Verschiebung des Fokus von der Faser weg. Die Intensitäten wurden auf die Werte bei exakter Fokussierung normiert.



Für Abweichungen des Fokus von der Grenzfläche um bis zu 0.3 mm blieb der Intensitätsverlust unterhalb von 10 %. Man kann außerdem erkennen, daß beide Bandenintensitäten in gleicher Weise von der Fokussierung abhängen. Dies belegt, daß die Raman-Streuung des Fasermaterials aus der gesamten Faser stammt und daß der an der Grenzfläche entstehende Anteil gegenüber der Raman-Streuung in der restlichen Faser vernachlässigbar ist.

Wie bei Messungen an SERS-Substraten auf Glasscheiben hängen auch die Meßergebnisse für SERS-aktive Faserendflächen stark von der Laserleistung ab. Im Gegensatz zur direkten mikroskopischen Messung, bei der sich die Laserintensität gemäß der Airy-Funktion verteilt (Kap. 4.1.4), kann bei den hier verwendeten, faseroptischen SERS-Sensoren eine gleichmäßige Verteilung der Laserleistung über die Faserendfläche angenommen werden. Daher können die für SERS-Substrate auf Glasscheiben gemessenen Leistungsabhängigkeiten (Kap. 4.1.4) nicht einfach auf faseroptische Sensoren übertragen werden. Für den Faserkerndurchmesser von  $d = 200 \mu\text{m}$  erhält man an der Faserendfläche eine mittlere Intensität von

$$I_F = \frac{4I_0}{\pi d^2} = 3.2 \text{ W/cm}^2 \quad (4.5)$$

pro mW Laserleistung. Diese Intensität ist 560-mal niedriger als im Zentrum des Mikroskopfokus (Kap. 4.1.4).

Abbildung 4.23 zeigt die Leistungsabhängigkeit der faseroptisch gemessenen SERS-Intensität einer Inselfilm-beschichteten Faserendfläche in Luft und Ethanol. In Luft war die SERS-Intensität bis zu einem Wert von ungefähr 17 mW proportional zur Laserleistung. Bei höheren Laserleistungen wuchs die SERS-Intensität deutlich langsamer. Befand sich die SERS-aktive Faserendfläche während der Messung in Ethanol, so wurden bei gleichen Leistungen etwas kleinere SERS-Intensitäten als in Luft gemessen. Der Linearitätsbereich erstreckte sich bei der Messung in Ethanol bis zu Laserleistungen von ungefähr 20 mW, und die Abweichung von dieser Linearität war bei höheren Laserleistungen nur gering. Der größere Proportionalitätsbereich für die Messung in Ethanol kann einerseits auf eine Kühlung der SERS-aktiven Fläche durch die umgebende Flüssigkeit zurückgeführt werden. Andererseits deuten die niedrigeren SERS-Intensitäten im Proportionalitätsbereich möglicherweise auf eine geringere Verstärkung der elektromagnetischen Felder an der Silber-Ethanol-Grenzfläche hin. Kleinere elektromagnetische Feldstärken erzeugen sicher geringere photophysikalische oder photochemische Schädigungen an der Faserendfläche. Ähnliche Unterschiede wie bei dieser

Messung von Fasersensoren in Ethanol und Luft wurden zuvor bei der Messung anderer SERS-aktiver Faserendflächen in Wasser und Luft beobachtet [Mullen und Carron (1991)], d.h. auch dort erstreckte sich der beschriebene Proportionalitätsbereich bei Messungen in Wasser zu höheren Laserleistungen hin als bei Messungen in Luft.

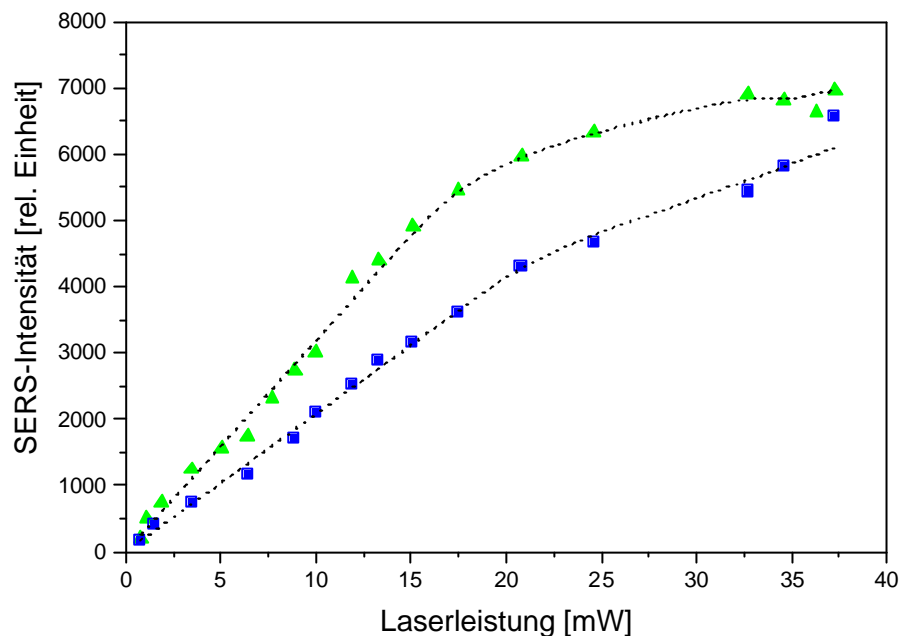


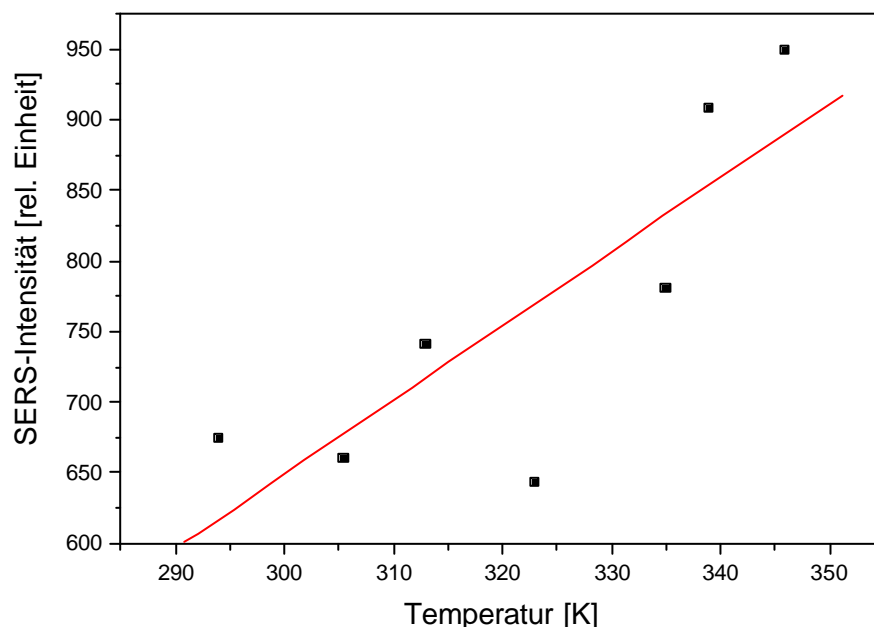
Abbildung 4.23: SERS-Intensität der Thiophenolbande bei  $1023\text{ cm}^{-1}$  gemessen durch einen faseroptischen Sensor mit Silberinselfilm-beschichteter Faserendfläche in Luft (▲) und in Ethanol (■) in Abhängigkeit von der Laserleistung.

Der Proportionalitätsbereich der SERS-Intensitäten reichte für Inselfilm-beschichtete Fasersensoren bis zu sechsmal höheren Leistungen als bei mikroskopischen Messungen an Inselfilmen auf Glasscheiben. Dies ist offensichtlich auf die niedrigeren Laserintensitäten an den Faserendflächen zurückzuführen. 17 mW als maximale Laserleistung im Proportionalitätsbereich von Inselfilm-beschichteten Fasersensoren in Luft entsprechen gemäß Gleichung 4.5 einer Laserintensität von  $54\text{ W/cm}^2$  an der Faserendfläche. Dieser Wert ist etwa 80-mal kleiner als die abgeschätzte maximal zulässige Intensität im Zentrum eines Mikroskopfokus. Dieser deutliche Unterschied beruht vermutlich darauf, daß die laserinduzierte Wärme aus einem kleinen Laserfokus sehr viel effizienter abgeführt werden kann als von der vergleichsweise großen Endfläche der Faserendfläche. Außerdem muß eine Schädigung im Zentrum des Fokus nicht zwangsläufig beobachtbare Auswirkungen auf die gemessenen SERS-Intensitäten haben, da diese zu einem großen Anteil aus äußeren Bereichen des Fokus stammen. Des weiteren ist die maximal zulässige Intensität im

Laserfokus möglicherweise zu hoch abgeschätzt worden, da eine ideale Fokussierung angenommen wurde (Kap. 4.1.4).

Faserendflächen, die mit AgFON beschichtet wurden, lassen die Anwendung höherer Laserleistungen zu als Inselfilm-beschichtete Endflächen: Die SERS-Intensitäten verliefen über den gesamten Meßbereich bis zu 37 mW proportional zur Laserleistung. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß AgFON-Beschichtungen robuster sind als Inselfilmbeschichtungen.

Inselfilm-beschichtete Fasersensoren werden auch im Proportionalitätsbereich geringfügig durch das Laserlicht verändert. Eine zeitabhängige Messung der SERS-Intensität einer solchen Faser bei 7.6 mW in Luft zeigte z.B. einen schwachen exponentiellen Abfall. Bei Ethanol-gekühlten Spitzen konnte kein solcher Intensitätsabfall bei der gleichen Laserbestrahlung beobachtet werden. Mögliche Ursachen für die erhöhte zeitliche Stabilität sind, wie bereits im Zusammenhang mit dem größeren Proportionalitätsbereich diskutiert, wieder eine Wärmeableitung durch das Ethanol und schwächere elektromagnetische Felder an der Silber/Ethanol-Grenzfläche. AgFOS-Faserendflächen, die eine ähnliche Leistungsabhängigkeit wie AgFON-Faserendflächen aufweisen, zeigten übrigens in Luft keinerlei zeitlichen Abfall der SERS-Intensitäten bei einer Laserleistung von 7.6 mW.



*Abbildung 4.24: Intensitäten der SERS-Thiophenolbande bei  $1001\text{ cm}^{-1}$  durch einen faseroptischen Sensor in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Silberinsselfilm-beschichtete Spitze des Sensors befand sich in einem temperierten Ethanolbad. Die Linie dient einem besseren Überblick.*

Bereits in Abschnitt 4.1.3 wurde dargestellt, daß sich die Extinktion von thiophenolbeschichteten Inselfilmen durch Tempern bis zu 393 K im für die SERS-Messungen relevanten Wellenlängenbereich erhöht (Abb. 4.5). Wegen des Zusammenhangs zwischen Extinktion und SERS-Verstärkung [Weitz, Garoff und Gramila (1982)] sollten leicht erwärmte Inselfilme eine höhere SERS-Verstärkung aufweisen. Dies bestätigte sich bei Messung von SERS-Intensitäten der Thiophenolbande bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  an einem Inselfilm-beschichteten Fasersensor, der sich in einem temperierten Ethanolbad befand (Abb. 4.24). Die SERS-Intensitäten wuchsen merklich mit der Temperatur im untersuchten Bereich von 294 K bis 346 K. Da während dieser Messung kein weiteres Thiophenol adsorbiert wurde, beruht die beobachtete Kurve auf einer Temperaturabhängigkeit des SERS-Effekts. Dieser Temperatureffekt ist bei quantitativen Messungen sicher zu berücksichtigen. Bei der Betrachtung von Laserleistungseffekten tritt er aber nicht in Form eines überproportionalen Anstiegs in Erscheinung, da er durch die stärkere Abhängigkeit der SERS-Intensität von der Laserleistung und der Substratschädigung bei hoher Laserleistung überdeckt wird.

#### **4.2.5 Vergleich von Präparationsmethoden für SERS-aktive Faserendflächen**

Alle fünf beschriebenen Präparationstechniken (Abschnitt 3.2.2) zur Erzeugung unregelmäßiger Metallstrukturen auf Faserendflächen lieferten SERS-aktive Faserendflächen (Abb. 4.25). In allen Fällen konnten die SERS-Spektren der an der Faserendfläche adsorbierten Testsubstanz durch die Fasern hindurch gemessen werden. Die Spektren enthielten für alle Fasersensortypen nur die Banden der Testsubstanz Thiophenol und des Fasermaterials Quarz. Auch bei Nanopartikel-enthaltenden Beschichtungen (Abb. 4.25a und d) zeigten die Spektren keine zusätzlichen Banden, die auf die Aluminiumoxid- oder Diamantpartikel zurückzuführen waren. Die Intensitäten der Quarzbanden waren für die unterschiedlich präparierten Faserendflächen ähnlich.

Die höchsten SERS-Intensitäten wurden mit AgFON- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fasensensoren gemessen. Diese Spektren waren jedoch nur wenig intensiver als die von Sensoren mit Silberinsselfilm-beschichteten oder AgFOS-Endflächen. Etwas niedrigere Intensitäten wurden mit AgFON-Diamant-Fasensensoren gemessen. AgFOAR-30 $\mu\text{m}$ -Faserendflächen lieferten in diesem Vergleich die niedrigsten SERS-Intensitäten. Goldinsselfilm-Beschichtungen lieferten für Fasensensoren übrigens etwa viermal kleinere SERS-Intensitäten als Beschichtungen mit Silberinsselfilmen.

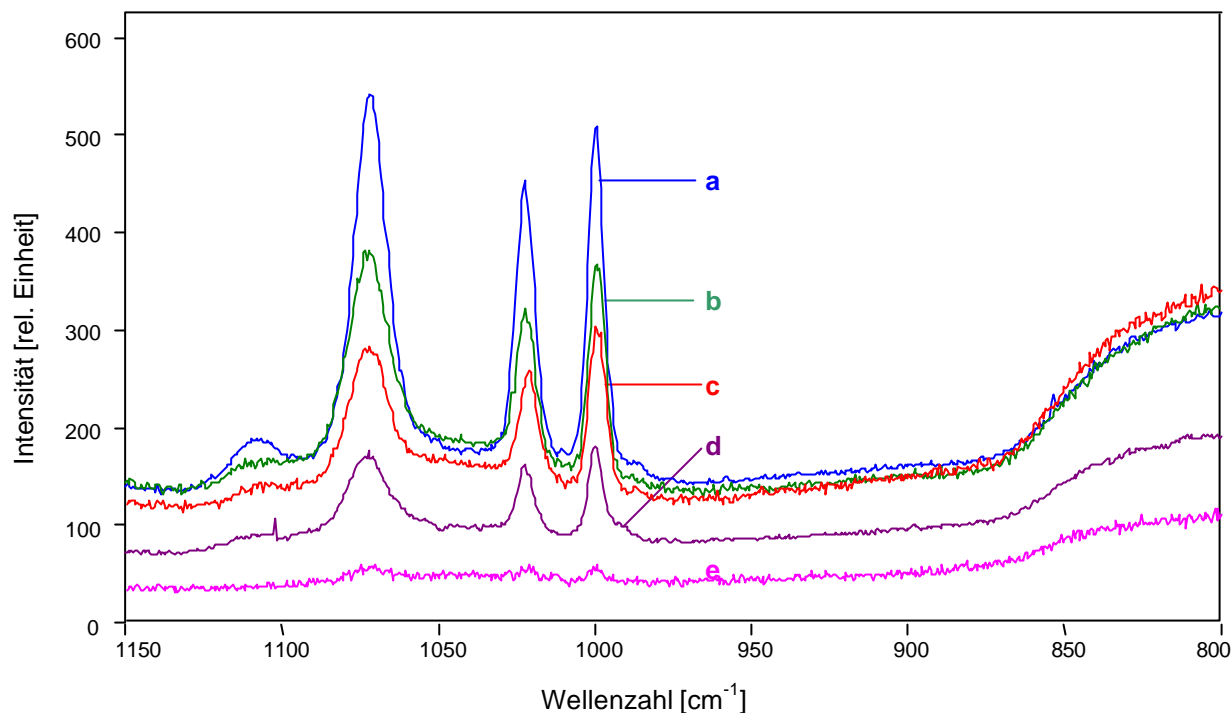


Abbildung 4.25: Faseroptisch gemessene SERS-Spektren des Thiophenols von Sensoren mit AgFON-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- (a), Inselfilm-beschichteter (b), AgFOS- (c), AgFON-Diamant- (d) und AgFOAR-30mm-Endfläche (e).

Bemerkenswert sind die Beobachtungen für AgFON-Diamant-Beschichtungen, da diese an Fasersensoren niedrigere SERS-Verstärkungen als AgFON-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beschichtungen lieferten, dies aber vorerst im Widerspruch zu Messungen an Glassubstraten steht. Auf Glassubstraten präparierte AgFON-Diamant-Beschichtungen können nämlich zu ähnlichen oder sogar besseren SERS-Verstärkungen als AgFON-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beschichtungen führen [Kostrewa et al. (1998)]. Für Beschichtungen mit AgFON ist generell bekannt, daß Mehrfachlagen der Partikel zu 1.5- bis 2-mal höheren SERS-Verstärkungen führen können als Monolagen [Stropp (2000)]. Die durch Eintauchen der Faserendflächen aufgetragenen Aluminiumoxid-Schichten werden sicherlich aus Multilagen bestehen, da die zur Beschichtung benutzte Suspension eher als Tropfen denn als dünner Film an der Spitze haften blieb. Bei der Herstellung von AgFON-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten sind die Partikelschichten dagegen monolagig, weil dort nach Schleudern die Suspension lediglich als dünner, vergleichsweise gleichmäßiger Film haften blieb. Da aufgesprühte Diamant-Partikel außerdem weniger zur Agglomeration neigen als Aluminiumoxid-Partikel [Kostrewa et al. (1998)], ist anzunehmen, daß sie auch auf der Faserendfläche lediglich in Monolagen haften bleiben. Daher erfahren AgFON-Diamant-

beschichtete Fasern im Gegensatz zu AgFON-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beschichteten Fasern keine zusätzliche Verstärkung durch diesen Multilageneffekt und liefern geringere SERS-Intensitäten.

Bei den Inselfilm-beschichteten Fasern kommt es zu einer ähnlich hohen, zusätzlichen Verstärkung durch die rückseitige Bestrahlung, die bereits in Kap. 4.2.3 beschrieben wurde. Aus diesem Grund verhalten sich die SERS-Intensitäten von Inselfilm- und AgFON-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beschichteten Faserendflächen zueinander ähnlich wie die Intensitäten, die bei direkter Bestrahlung an entsprechenden Glassubstraten gemessen wurden. An dieser Stelle sollte jedoch darauf hingewiesen werden, daß die mit Glassubstraten gewonnenen Ergebnisse nicht exakt auf die Oberflächen von Fasersensoren übertragen werden können, da die Eigenschaften der Faserendfläche sicherlich die auf ihr präparierten Strukturen beeinflussen. Im Vergleich zu den in Schmelzprozessen erzeugten Glasoberflächen der Substrate kann es bei den frisch gespaltenen Quarzflächen z.B. zu anderen Adheseigenschaften für Nanopartikel, beim Aufdampfen von Inselfilmen zu anderen Oberflächen-Mobilitäten für Silberatome (und damit zu anderen Inselfilmstrukturen) oder beim Sandstrahlen zu unterschiedlicher Materialsplitterung kommen.

Für die hier dargestellte Faserendflächengeometrie lieferten die AgFOAR-30µm-Endflächen deutlich geringere SERS-Intensitäten als die anderweitig präparierten Endflächen. Wahrscheinlich sind die durch rauhes Anschleifen erzeugten Strukturen flacher und weniger scharfkantig als bei den anderen Fasersensoroberflächen. Wurden beim rauhen Anschleifen feinere Körnungen als 30 µm verwendet, so nahmen die SERS-Intensitäten der entsprechenden Fasersensoren in Übereinstimmung mit Literaturergebnissen [Mullen und Carron (1991)] ab. Dies ist insofern erstaunlich, als daß die Abmessungen von SERS-aktiven Strukturen mit optimaler Verstärkung nach gesicherten Theorien im Submikrometerbereich liegen sollten [Moskovits (1985)].

Da Inselfilm-beschichte, AgFON-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und AgFOS-Endflächen ähnlich intensive SERS-Intensitäten liefern, können andere Aspekte bei der Auswahl der idealen Fasersensorpräparation mit in Betracht gezogen werden. Solche Aspekte sind die Reproduzierbarkeit der Präparation, die Resistenz der Beschichtung gegenüber mechanischen und chemischen Einflüssen und die Wiederverwertbarkeit der Sensoren. Diese allgemeinen Vor- und Nachteile stimmen prinzipiell mit denen der entsprechenden Glassubstratpräparationen (Tabelle 4.1) überein.

Aufgrund ihrer weitgehend maschinellen Präparation sind die Oberflächen der Inselfilm-beschichteten Fasern wesentlich homogener als die anderer Fasersensortypen. Aus diesem

Grund wurden bei direkten mikroskopischen Messungen ähnliche SERS-Intensitäten für unterschiedliche Stellen auf einer Inselfilm-beschichteten Faser festgestellt. Bei gleichmäßigen Inselfilmschichten betrug die Standardabweichung der direkt auf der Faserendfläche gemessenen Intensitäten 13 %. Im Gegensatz zu Messungen an SERS-Substraten ist bei faseroptischen Messungen, d.h. Messungen durch die Faser, eine gleichmäßig verstärkende Sensorfläche an der Faserendfläche allerdings weniger wichtig, da die gesamte Spitze gleichzeitig gemessen und somit die Verstärkung gemittelt wird. So ergaben faseroptische SERS-Messungen von Polwart et al. [Polwart et al. (2000)], daß sich auch bei einer ungleichmäßig verstärkenden SERS-aktiven Endfläche eine homogene Intensitätsverteilung auf der Auskoppelfläche ergibt.

Die maschinelle Präparation der Inselfilme auf den Faserendflächen führt zu einer hohen Reproduzierbarkeit. So ergaben sich bei faseroptischen SERS-Messungen nur 20 % Standardabweichung für die Intensitäten verschiedener Fasersensoren aus der gleichen Charge. Diese Standardabweichung ist nur halb so groß wie die entsprechenden Werte für AgFON- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - (42 %) und für AgFOS-Fasersensoren (38 %), die ihrerseits aufgrund des Mittelungseffektes bei der faseroptischen Messung bereits etwas unter denen für entsprechende Glassubstrate liegen. Für AgFON- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Faserendflächen wiesen übrigens die direkt auf der Faserendfläche gemessenen SERS-Intensitäten eine Standardabweichung von 41 % auf, was gut mit der Reproduzierbarkeit dieses Fasersensortyps übereinstimmt.

Somit war die Beschichtung mit Inselfilmen die reproduzierbarste Herstellungsmethode für faseroptische SERS-Sensoren. Die Ausbildung von Inselfilmen hängt jedoch kritisch vom Aufdampfprozeß ab. Schwankungen der Aufdampftrate oder Verschmutzungen der Faserendflächen können die Bildung der Metallinseln beeinträchtigen und somit die Oberflächenverstärkung stark reduzieren. Bei der Verwendung von Aufdampfanlagen ohne entsprechend genaue Regelungsmöglichkeiten könnten sich verschiedene Inselfilm-Chargen daher stärker in ihren SERS-Verstärkungen unterscheiden als entsprechende AgFON- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sensoren, deren Strukturen weniger kritisch von den Aufdampfparametern abhängen.

Ein Vorteil der Inselfilm-beschichteten Fasersensoren gegenüber den anderen genannten Präparationstechniken ist ihre partielle Transparenz. Diese ermöglicht die gleichzeitige Messung von SERS-Spektren der an der Faserendfläche adsorbierten Moleküle und von Raman-Banden der Umgebungsmedien. Beide Intensitäten erfahren gleichartige Transmissionsverluste in der Faser und werden von der Faser mit gleicher Effizienz gesammelt. Normiert man also die Intensitäten von SERS-Banden auf gleichzeitig gemessene Banden eines Lösungsmittels (z.B. Ethanol), so erhält man ein Maß für die Güte der SERS-

aktiven Sensorschicht. Diese normierten Intensitäten können z.B. beim Vergleich verschieden präparierter Fasersensoren verwendet werden.

Ein Nachteil Inselfilm-beschichteter Faserendflächen ist ihre Empfindlichkeit gegenüber chemischen und mechanischen Einflüssen. Inselfilme werden bereits durch leichte Berührungen beschädigt, und viele Chemikalien können in die Silber-Glas-Grenzfläche eindringen und auf diese Weise die Inseln von der Oberfläche ablösen. Bei durchgängigen Silberschichten verläuft ein solcher Ablösemechanismus vermutlich langsamer. Die Haftung der dickeren Silberschichten bei AgFON- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und AgFOS-Sensoren konnte außerdem durch eine 2 nm dicke Chromschicht verbessert werden. Da jedoch auch die Aluminiumoxid-Partikel nicht fest an der Oberfläche haften und mechanisch abgerieben werden können, sind nur die AgFOS-Fasersensoren mit ihren ins Quarzmaterial eingetragenen Strukturen in diesem Vergleich besonders robust. Die AgFOS-Fasersensoren haben den zusätzlichen Vorteil, daß sie durch Ablösen des Silbers und das Aufdampfen einer neuen Metallschicht erneuert werden können.

### **4.3 Optimierung der Geometrie von SERS-Fasersensoren**

#### **4.3.1 Winkeloptimierung für SERS-aktive Faserendflächen**

Wurden SERS-aktive Oberflächen auf schräg angeschliffenen Faserenden präpariert, so zeigten die jeweiligen SERS-Intensitäten unterschiedliche Abhängigkeiten vom Winkel der Oberflächennormalen zur Faserachse (Abb. 4.26). Bei rauh angeschliffenen Fasern und bei Fasern mit AgFON- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtungen vergrößerten sich die SERS-Intensitäten mit dem Anschleifwinkel. Für die verschiedenen Präparationsmethoden ergaben sich hierbei unterschiedliche optimale Anschleifwinkel mit ebenfalls unterschiedlichen zusätzlichen Verstärkungen der SERS-Intensitäten. Die größten Intensitäten wurden für AgFON- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -beschichtete Endflächen mit einem Winkel von  $40^\circ$  gemessen, wobei die Intensitäten dreimal so groß wie für ungewinkelte Faserendflächen waren. Für AgFOAR-Fasersensoren war der Winkeleffekt am stärksten, wobei unterschiedlich fein polierte Faserendflächen außerdem ein leicht unterschiedliches Verhalten zeigten. Für mit  $30\ \mu\text{m}$  Körnung geschliffene Faserendflächen waren die maximalen Intensitäten für Anschleifwinkel von  $60^\circ$  etwa um einen Faktor 14 größer als für ungewinkelte Endflächen. Für mit  $3\ \mu\text{m}$  Körnung polierte



Faserendflächen ergab sich ein optimaler Anschleifwinkel von  $50^\circ$ , für den die SERS-Intensitäten die Werte von ungewinkelten Endflächen sogar um einen Faktor 20 übertrafen. Für AgFOS-Fasersensoren wurden bei der hier verwendeten Herstellungsmethode keine Winkel in die Sensorspitzen mit eingearbeitet. Die SERS-Intensitäten von Inselfilm-beschichteten Fasern zeigten keine deutliche Winkelabhängigkeit. Außerdem waren die Intensitäten von Inselfilmen auf den fein polierten Faserendflächen um eine Größenordnung geringer als auf frisch gespaltenen Oberflächen. Anscheinend hinterläßt selbst eine Feinpolitur bei  $1\ \mu\text{m}$  Körnung Strukturen im Fasermaterial, welche die Ausbildung von Inselfilmen behindern. Insgesamt wurden nur Anschleifwinkel bis  $60^\circ$  untersucht, da die Konstruktion eines Faserpolierhalters für größere Winkel schwierig geworden wäre. Hierzu hätte man kleine Faserführungen unter sehr flachen Winkeln in dickes Rohmaterial bohren müssen. Außerdem sind insbesondere für Fasern mit Anschleifwinkeln über  $68^\circ$  schlechtere Sammeleffizienzen zu erwarten, da dann die Faserendfläche den Kegel schneidet, aus dem die Faser gemäß ihrer numerischen Apertur Licht sammelt.

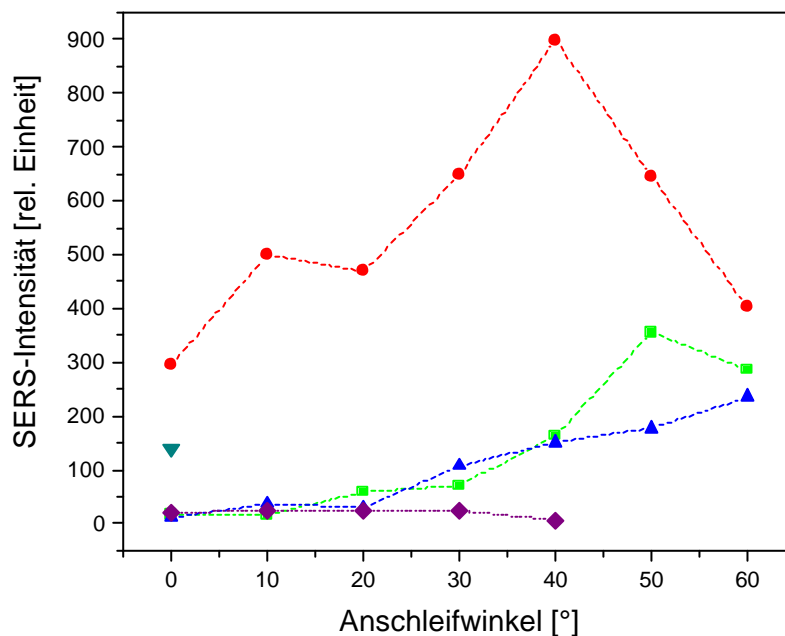


Abbildung 4.26: Winkelabhängigkeit der SERS-Intensität der Thiophenolbande bei  $1001\ \text{cm}^{-1}$  von Fasersensoren mit AgFON- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung (●), Inselfilm-beschichteter Endfläche (◆), AgFOS-Endfläche (▼) und AgFOAR-3mm- (■) und AgFOAR-30mm-Endfläche (▲). Die dargestellten Intensitäten wurden basislinienkorrigierten Spektren entnommen.

Prinzipiell kann die zusätzliche SERS-Verstärkung an gewinkelten Spitzen auf zwei verschiedene Mechanismen zurückzuführen sein: Die Anregung von Plasmon-Polaritonen

oder eine Vergrößerung der elektrischen Feldkomponente senkrecht zur Silberoberfläche. Die senkrechten Feldkomponenten liefern den Hauptbeitrag bei elektromagnetischen Verstärkungseffekten, da Felder parallel zur Oberfläche aufgrund der hohen Leitfähigkeit von Silber bei optischen Frequenzen sehr schwach sind [Creighton (1988)]. Die nanostrukturierten Silberfilme auf Faserendflächen sind zwar nicht einheitlich orientiert, es ist aber anzunehmen, daß die elektrischen Felder an gewinkelten Spitzen im Mittel stärkere senkrechte Komponenten haben als an ungewinkelten Spitzen.

Plasmon-Polaritonen können nur bei einem bestimmten Winkel in Totalreflexion angeregt werden (vgl. Kap. 2.2.1). In der Regel liefern sie daher keinen nennenswerten Beitrag zum normalen SERS-Effekt an nanostrukturierten Oberflächen. Bei Verwendung des optimalen Anregungswinkels in Totalreflexion können solche Plasmon-Polaritonen jedoch an glatten Oberflächen bis zur 1000-fachen Verstärkung von Raman-Intensitäten führen [Futamata (1995)], [Raether (1988)]. In den hier verwendeten Multimodefasern kann nur ein kleinerer Anteil der Laserstrahlung den Resonanzwinkel zur Anregung der Plasmon-Polaritonen an der Silber-beschichteten Faserendfläche treffen. Daher sollte die SERS-Verstärkung durch Anregung von Plasmon-Polaritonen deutlich geringer sein als von Futamata beschrieben [Futamata (1995)]. Möglicherweise erhöhen Plasmon-Polaritonen jedoch die Absorption der Laserstrahlung und koppeln an die lokalisierten Plasmonen in den Oberflächenstrukturen. Auf diese Weise können die Plasmon-Polaritonen dann zu der beobachteten zusätzlichen Verstärkung an gewinkelten SERS-aktiven Faserendflächen beitragen.

Aus der Dispersionsrelation für gut leitende Metallflächen (Gleichung 2.2) berechnet sich der Anregungswinkel für Oberflächenplasmonen in glatten Silberschichten auf Quarz zu  $\theta = 44.7^\circ$ . Hierbei wurden folgende Daten benutzt:  $n = 1.453$  als Brechungsindex des Ausbreitungsmediums Quarz,  $\epsilon_1 = -23.4$  als dielektrische Funktion von aufgedampftem Silber bei einer Wellenlänge von 702 nm [Johnson und Christy (1972)] und  $\epsilon_2 = 1$  als dielektrische Funktion von Luft. Gemäß der unterschiedlichen Brechungsindizes für Faserkern ( $n_1 = 1.453$ ) und Fasermantel ( $n_2 = 1.405$ ) wird die Laserstrahlung in der Faser in einem Lichtkegel mit einem Halbwinkel  $\vartheta = 15^\circ$  geführt (Gleichungen 2.4 und 2.5, Abb. 2.1). Für Fasern mit einem Anschleifwinkel  $\gamma$  (Abbildung 3.10) trifft die Laserstrahlung also in einem Winkelbereich von  $\gamma \pm 15^\circ$  auf die Faserendfläche. Dies bedeutet, daß für Fasersensoren mit Anschleifwinkel zwischen  $29.3^\circ$  und  $59.7^\circ$  der Resonanzwinkel  $\theta$  mit getroffen wird. Dies ist genau der Bereich der gemessenen optimalen Anschleifwinkel. Die Unterschiede der verschiedenen Fasersensortypen bezüglich ihres optimalen Anschleifwinkels und ihrer zusätzlichen Intensitätsverstärkung beruhen wahrscheinlich auf den unterschiedlichen Wechselwirkungen

der delokalisierten Plasmonen mit den in Oberflächenstrukturen lokalisierten Plasmonen. Vermutlich ist diese Kopplung bei unregelmäßigen Oberflächen umso effektiver, je flacher die Oberflächenstrukturen sind. Diese Theorie stimmt sehr gut mit der Beobachtung überein, daß der Winkeleffekt für die AgFOAR-3µm-Fasersensorflächen stärker ausgeprägt war als für die mit 30 µm Körnung geschliffenen Fasern. Im Vergleich zu AgFON-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beschichteten Sensorendflächen waren die Oberflächenstrukturen auf rauh geschliffenen Fasersensoren schon zuvor als flacher und weniger scharfkantig eingeschätzt worden (Kap. 4.2.5), so daß der schwächere Winkeleffekt für AgFON-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beschichtete Fasersensoren den Erwartungen entspricht. Das Fehlen eines Winkeleffektes für Inselfilm-beschichtete Faserendflächen kann anhand beider Mechanismen erklärt werden: Zum einen sind die Inseln so geformt, daß sie keine ausgeprägte Vorzugsorientierung der Silberoberfläche aufweisen und sich deshalb der Anteil der senkrechten Feldkomponenten in der gewinkelten Spitzengeometrie nicht erhöhen kann. Zum anderen können in voneinander isolierten Silberinseln keine Plasmon-Polaritonen angeregt werden.

Die Vergrößerung der Sensorfläche beim gewinkelten Anschleifen kann nicht den Hauptbeitrag zum Winkeleffekt liefern, da diese Flächenvergrößerung im betrachteten Winkelbereich erheblich kleiner als die beobachtete zusätzliche Verstärkung ist.

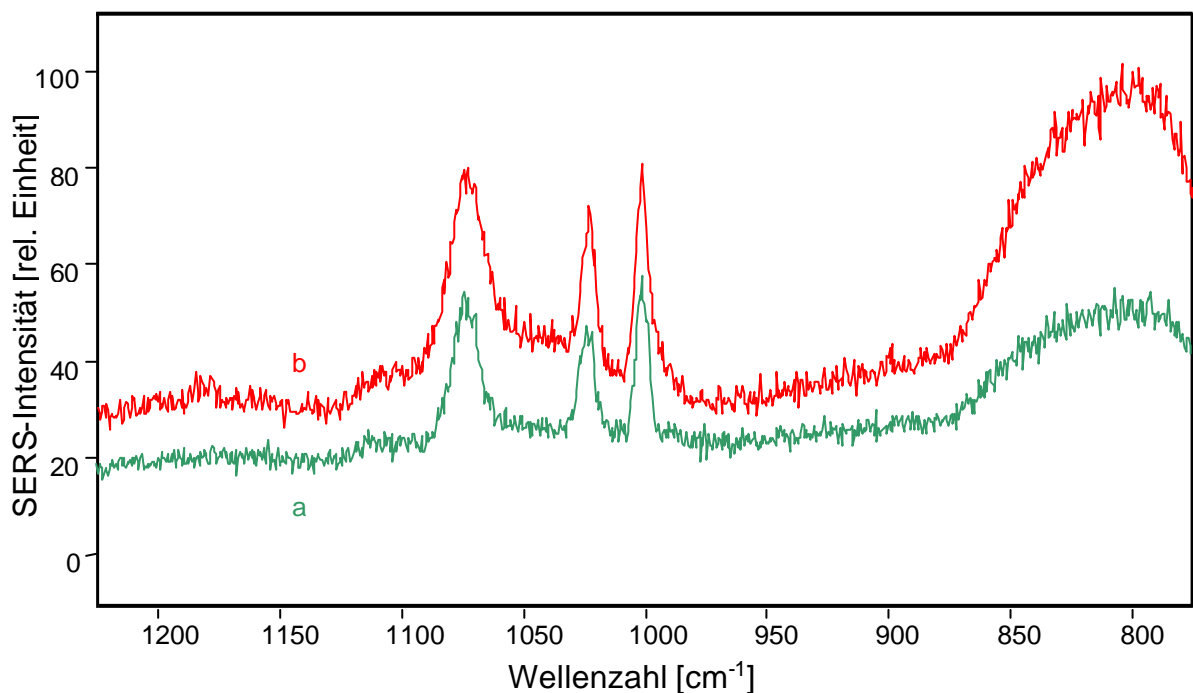


Abbildung 4.27: SERS-Spektren des Thiophenols auf einem frisch präparierten 20° AgFOAR-30mm-Fasersensor (a) und dem gleichen Sensor nach seiner Regeneration 3.5 Monate später (b).

Abbildung 4.26 zeigt auch, daß die SERS-Intensitäten von AgFOAR-Fasersensoren bei gewinkelttem Anschleifen durchaus die mit AgFOS-Fasersensoren gemessenen Intensitäten übertreffen können. Beide Fasersensortypen haben die gleichen Vorteile gegenüber Inselfilm- oder AgFON-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beschichteten Sensoren. Sie sind robust gegenüber mechanischen und chemischen Einflüssen und die SERS-aktiven Strukturen sind fest ins Quarzmaterial eingepreßt, wodurch die Sensoren einfach regenerierbar sind. Abb. 4.27 zeigt die SERS-Spektren eines solchen, rauh angeschliffenen Fasersensors, der durch Ablösen der alten Silberschicht und durch Aufdampfen einer neuen regeneriert wurde. In beiden Fällen wurden ähnlich hohe SERS-Intensitäten für Thiophenol gemessen. Die Höhe des Strahlungsuntergrundes variiert für beide Messungen leicht. Zum einen kann es bei der neuen Herstellung zu einer anderen, nie ganz auszuschließenden Verschmutzung der Sensoroberfläche gekommen sein. Zum anderen kann sich die Einkoppelseite des Fasersensors durch Luftfeuchtigkeit und andere Lagerungsbedingungen gegenüber der frisch geschnittenen Endfläche etwas verändert haben und dadurch eine intensivere Raman-Streuung des Quarzmaterials zeigen.

### 4.3.2 Abschätzung der maximalen Fasersensorklängen

Wie in Kapitel 4.2.1 gezeigt wurde, beinhalten die mit Einzelfaser-Sensoren gemessenen Spektren zwangsläufig die Raman-Banden des Faserkernmaterials. Diese können in der Regel von dem gemessenen Spektrum subtrahiert werden (Abb. 4.17). Für größere Faserlängen werden die Raman-Banden des Faserkerns jedoch so intensiv, daß sie wesentlich intensiver als die SERS-Banden der Analyte sind und die insgesamt gemessene Intensität bestimmen. Diese Gesamtintensität bestimmt das Schrotrauschen der Meßwerte, dessen Standardabweichung  $\sigma$  gemäß Gleichung 4.6 mit der Wurzel der Anzahl der gemessenen Photoelektronen zunimmt [Hill und Rogalla (1992)].

$$s = \sqrt{\frac{I_G - o}{g} + \frac{r^2}{g^2}} \quad (4.6)$$

In dieser Formel steht  $I_G$  für die gesamte Signalintensität,  $o = 19$  counts für den Analog-Digital-Konverter-Offset,  $r = 5.1 \text{ e}^-$  für das Ausleserauschen der Kamera und  $g = 12 \text{ e}^-/\text{count}$  für die Zahl der Photoelektronen pro Digitalwert des Analog/Digital-Wandlers. Die Gesamtintensität  $I_G$  ist hier die Summe der SERS-Intensität  $I_s$  von der Faserendfläche und der Raman-Intensität  $I_R$  des Fasermaterials. Das Schrotrauschen begrenzt die Auswertbarkeit der

SERS-Banden. Daher wird es hier zur Definition der maximal möglichen Faserlänge für Einzelfaser-SERS-Sensoren verwendet: Die maximale Faserlänge  $l_{\max}$  ist erreicht, wenn die faseroptisch gemessene SERS-Intensität  $I_S$  nur noch den dreifachen Wert der Standardabweichung  $\sigma$  des Rauschens hat.

Die SERS-Intensität nimmt aufgrund der Dämpfung im Fasermaterial bei zunehmender Fasersensorenlänge leicht ab. Diese gedämpfte Intensität ist gegeben durch

$$I_S = C_S I_0 \exp(-2l/L) \quad (4.7),$$

wobei  $I_0$  für die einfallende Laserintensität an der Einkoppelseite der Faser und  $l$  für die Faserlänge steht.  $L$  ist diejenige Faserlänge, für welche die Faser das geführte Licht auf  $1/e$  der ursprünglichen Intensität abschwächt, und berechnet sich zu 720 m für das hier verwendete Fasermaterial mit 6 dB/km Dämpfung (vgl. Glg. 2.8). Der Faktor 2 im Exponent der Gleichung 4.7 berücksichtigt, daß sowohl das anregende Laserlicht als auch das an der Faserendfläche entstehende SERS-Licht gedämpft werden. Der Koeffizient  $C_S$  ist ein Proportionalitätsfaktor, in den die SERS-Verstärkung an der Faserendfläche, der Raman-Streuquerschnitt des Analyten und die Sammeleffizienz der Faseroptik einfließen.

Die Raman-Intensität  $I_R$  aus dem Faserkernmaterial wächst mit zunehmender Faserlänge:

$$I_R = K_R I_0 \int_0^l \exp(-2x/L) dx = K_R I_0 \frac{L}{2} [1 - \exp(-2l/L)] \quad (4.8).$$

Der Koeffizient  $K_R$  faßt die Fasereigenschaften zusammen, die zur Zunahme der Raman-Intensität mit der Faserlänge führen. Hierin gehen insbesondere der Raman-Streuquerschnitt des Fasermaterials und die Kopplung des Raman-gestreuten Lichts in die Faser.

Bei faseroptischen Messungen werden so hohe Intensitäten registriert, daß Offset  $o$  und Ausleserauschen  $r$  der Kamera vernachlässigt werden können, so daß sich Gleichung 4.6 in folgender Weise vereinfacht:

$$s \approx \sqrt{\frac{I_R + I_S}{g}} \approx \sqrt{\frac{I_R}{g}} \quad (4.9).$$

Die zweite Näherung ist gültig für lange Fasern, da bei diesen gemäß den Gleichungen 4.7 und 4.8 die SERS-Intensität  $I_S$  klein im Vergleich zur Raman-Intensität  $I_R$  ist.

Die Grenze der faseroptischen SERS-Detektion wird nach internationalen Standards durch  $I_S = 3\sigma$  definiert. Mit dieser Bedingung und den Gleichungen 4.7 und 4.8 berechnet sich die maximal zulässige Fasersensorenlänge  $l_{\max}$  gemäß

$$\begin{aligned}
C_S I_0 \exp(-2l_{\max} / L) &= 3 \sqrt{\frac{I_R}{g}} \\
&= 3 \sqrt{\frac{K_R I_0 L}{2g} [1 - \exp(-2l_{\max} / L)]}
\end{aligned}
\tag{4.10}.$$

Diese Gleichung kann analytisch gelöst werden. Die Koeffizienten  $C_S$  und  $K_R$  wurden durch Einsetzen von Meßergebnissen für kurze Fasersensoren in Gleichung 4.7 bzw. 4.8 bestimmt.  $I_S$  wurde hierbei auf die Höhe der basislinienkorrigierten Thiophenolbande bei  $1001 \text{ cm}^{-1}$  und  $I_R$  auf die Untergrundintensität bei dieser Wellenzahl bezogen. Setzt man maximale Laserleistungen für schädigungsfreie Messungen von  $I_0 = 40 \text{ mW}$  an (vgl. Kap. 4.2.4), ergaben sich aus den gemessenen Daten folgende maximal möglichen Fasersensoren­längen: 520 m für AgFOS-Fasersensoren, 550 m für  $60^\circ$  gewinkelte AgFOAR-30 $\mu\text{m}$ -Faserendflächen und 700 m für  $40^\circ$  gewinkelte Spitzen mit AgFON- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung. Diese Abschätzung gilt jedoch nur für die hier verwendeten experimentellen Bedingungen und für Thiophenol als Analyt. Analyte mit größeren Raman-Streuquerschnitten könnten u.U. auch mit längeren Fasersensoren gemessen werden. Des weiteren können größere maximale Fasersensoren­längen durch eine bessere Kopplung zwischen Fasersensor und Spektrometer ermöglicht werden. Wie in Kapitel 4.2.3 und 4.2.4 erläutert wurde, werden bei den hier verwendeten experimentellen Bedingungen nur 12 % der Fasersendfläche auf den Detektor abgebildet. Eine bessere Kopplung könnte z.B. durch die Verwendung kleinerer Faserdurchmesser und geringerer Vergrößerungen der Eingangsoptik des Spektrometers erzielt werden. Nimmt man eine ideale Kopplung an, so ergeben sich maximale Fasersensoren­längen von 630 m für AgFOS-Fasersensoren, 710 m für  $60^\circ$  gewinkelte AgFOAR-30 $\mu\text{m}$ -Faserendflächen und 990 m für  $40^\circ$  gewinkelte Endflächen mit AgFON- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung.

### 4.3.3 Konisch geätzte Faserendflächen

Konisch-geätzte, mit Silber bedampfte Faserendflächen zeigten nach Thiophenolbeschichtung eine hohe SERS-Verstärkung (Abb. 4.28), obwohl keinerlei zusätzliche Nanostrukturen in Form von Nanopartikeln oder Schleiffrillen auf den Spitzen aufgebracht wurde. Es ist daher anzunehmen, daß die scheinbar glatten Kegelflanken Rauigkeitsstrukturen im nm-Bereich aufweisen, die bei rasterelektronenmikroskopischer Betrachtung nicht aufgelöst werden konnten, aber zu einer gewissen Verstärkung der elektromagnetischen Felder an den Oberflächen führen. Eine solche geringfügige Rauigkeit kann jedoch gemäß der Theorien

zum SERS-Effekt (Kap. 2.2) nicht alleine für die beobachtete hohe Verstärkung verantwortlich sein.

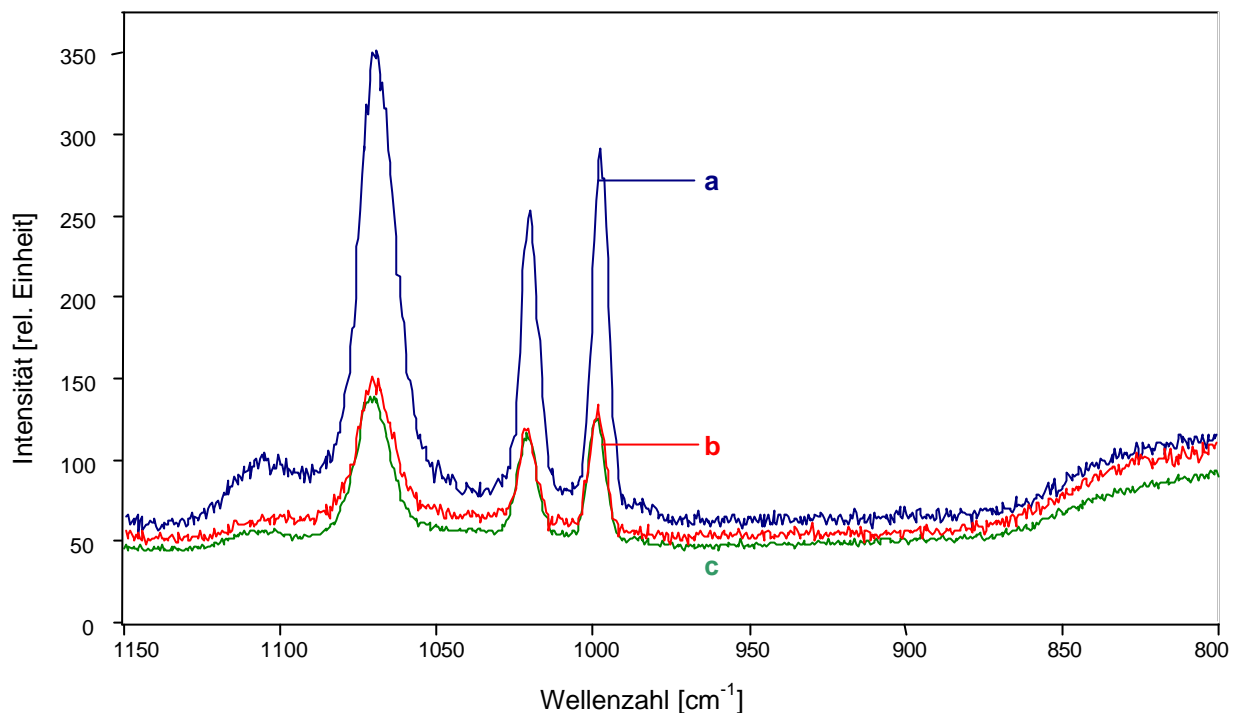


Abbildung 4.28: Faseroptisch gemessene SERS-Spektren des Thiophenols auf konischen Faserendflächen, die mit *m*-Xylol- (a) und mit iso-Octan-überzogener Flußsäure geätzt wurden (b). Zum Vergleich werden die SERS-Intensitäten einer mit 30  $\mu\text{m}$  Körnung unter  $60^\circ$  angeschliffenen Faser gezeigt (c).

Eine zusätzliche Verstärkung kann hier mehrere Ursachen haben. Einerseits könnte die SERS-Verstärkung in der äußersten Faserendfläche bei dieser Präparationsmethode besonders stark sein. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß die konischen Flanken einen starken, zusätzlichen Beitrag zur SERS-Verstärkung liefern. Zum einen wird durch sie eine größere Fläche mit adsorbierter Testsubstanz ausgeleuchtet, und zum anderen kommt es im Inneren der Faserendfläche zu einer Mehrfachreflexion (Abb. 4.29), durch die auch schwächer SERS-verstärkende Oberflächen eine signifikante Verstärkung liefern können. Als dritte Möglichkeit kommt wie bei den gewinkelten, vergleichsweise glatten Faserendflächen (Kap. 4.3.1) eine zusätzliche Verstärkung durch die Anregung von Plasmon-Polaritonen in Betracht, denn die konischen Flanken der Faserendflächen sind vergleichsweise glatt und werden aus der Faser heraus in einem viel größeren Winkelspektrum ausgeleuchtet als einfach gespaltene Faserendflächen. Dieses größere Winkelspektrum enthält sicherlich auch Bereiche, welche die Resonanzbedingung (Glg. 2.2) der Plasmon-Polaritonen-Anregung erfüllen. So wurde z.B. bei

der Plasmonen-Resonanz-Spektroskopie an vergoldeten Multimode-Faserendflächen [Obando und Booksh (1999)] gezeigt, daß es bei flachem Ansträngen der Faserendflächen zu einer Verbreiterung der Plasmon-Polaritonen-Resonanz und zu einer Verschiebung der Resonanz zu längeren Wellenlängen hin, d.h. auch in den hier verwendeten, roten Wellenlängenbereich, kommen kann. Durch einen solchen Effekt könnte es auch bei Silber-beschichteten konischen Spitzen zur Plasmon-Polaritonen-Anregung bei 702 nm kommen.

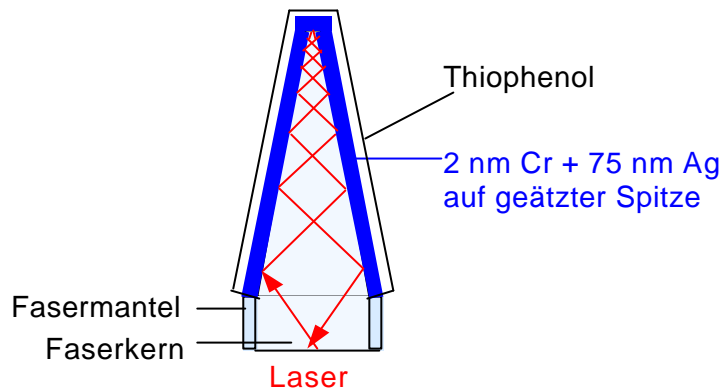


Abbildung 4.29: Interne Reflexion in einer konisch geätzten Fasersensorspitze.

Die SERS-Intensitäten der untersuchten Faserendflächen unterschieden sich für die verschiedenen organischen Lösungsmittel, die beim Ätzprozeß verwendet wurden (Abb. 4.28). Die mit *m*-Xylol behandelte Faser (Abb. 4.28, Spektrum a) lieferte ein etwa dreimal so intensives SERS-Spektrum wie die mit iso-Octan behandelte Spitze (Abb. 4.28, Spektrum b). Die Intensitäten, die mit der iso-Octan-behandelten Spitze gemessen wurden, sind ihrerseits ebenso groß wie die einer unter 60° rauh angeschliffenen Faserendfläche (Abb. 4.28, Spektrum c). Da die geätzten Fasern auf die gleiche Weise wie die schräg angeschliffenen Fasern erneuert werden können, bietet die Ätztechnik daher eine brauchbare Alternative zur Anschleiftechnik.

Laut Literaturangaben [Hoffmann et al. (1995)] entstehen bei der Verwendung von iso-Octan im Ätzprozeß Faserendflächen mit einem Konuswinkel von 40° und für *m*-Xylol Winkel von 34°. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 4.30 und 4.31) der hier geätzten Spitzen zeigten jedoch Konuswinkel von ungefähr 25° für iso-Octan- und 10° für *m*-Xylol-behandelte Spitzen. Dieses unterschiedliche Ätzverhalten ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß anderes Fasermaterial als für die zitierten Arbeiten [Hoffmann et al. (1995)] benutzt wurde. Der angegebene Trend, schmalere Spitzen bei Behandlung mit *m*-Xylol zu erzielen, wurde bestätigt.



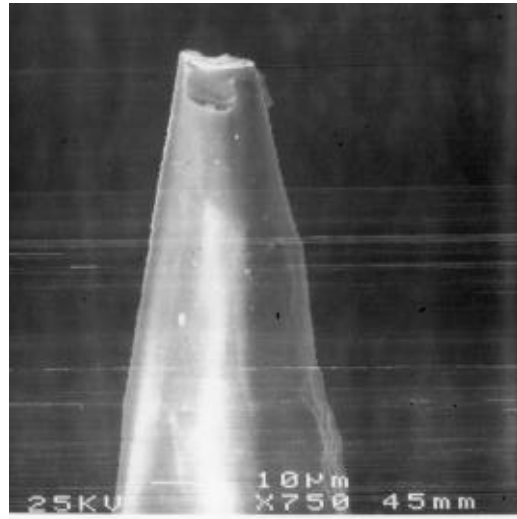


Abbildung 4.30: REM-Bild einer Quarzfaserendfläche, die mit iso-Octan-überzogener Flußsäure geätzt wurde.

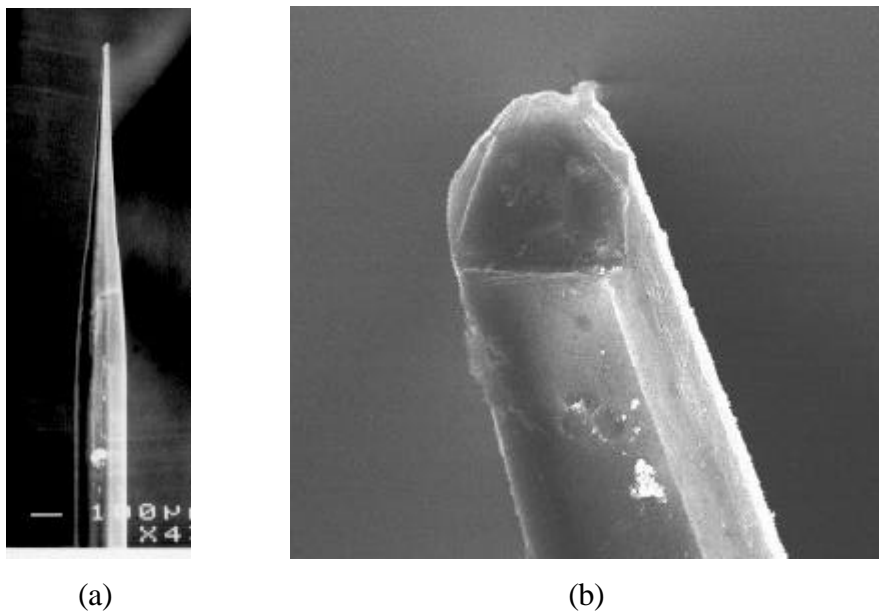


Abbildung 4.31: REM-Bilder einer Quarzfaserendfläche, die mit m-Xylol-überzogener Flußsäure geätzt wurde (in 43-facher (a) und 2000-facher Vergrößerung (b)); Spektrum b zeigt eine Aufsicht auf die um  $45^\circ$  geneigte Faserendfläche.

Berechnet man die Reflexionsgeometrien der Faserendflächen für einfallende Strahlung in einem Lichtkegel mit einem halben Öffnungswinkel von  $15^\circ$  in bezug zur Faserachse, so erhält man die folgenden Ergebnisse. Bei einer Spitze mit Konuswinkel  $25^\circ$  wird ein Lichtstrahl in der Faserendfläche 7- bis 8-mal und bei einer Spitze mit Konuswinkel  $10^\circ$  15- bis 17-mal reflektiert. Setzt man für die Flanken beider Spitzen die gleiche Rauigkeit, d.h. die gleiche Oberflächenverstärkung voraus, so ergeben sich für die mit m-Xylol geätzte

Spitze gemäß der Mehrfachreflexion doppelt so hohe SERS-Intensitäten wie für die mit iso-Octan behandelte Spitze. Die Anzahl der Reflexionen würde für schmalere Spitzen noch weiter zunehmen, so daß nach diesem Kriterium möglichst enge Konen bei SERS-aktiven Spitzen wünschenswert sind.

Da sich die gemessenen SERS-Intensitäten der unterschiedlich geätzten Faserendflächen um den Faktor 3 unterscheiden und die Mehrfachreflexionen lediglich einen Faktor 2 erklären, ist zu erwarten, daß weitere Beiträge die SERS-Verstärkung der Spitzen bestimmen. Plasmon-Polaritonen werden bei einem Reflexionswinkel von  $44.7^\circ$  angeregt (vgl. Kap. 4.3.1). Dieser Winkel wird bei den internen Reflexionen in der iso-Octan-behandelten Spitze gerade zweimal, in der m-Xylol-behandelten Spitze jedoch sogar viermal mit erfaßt. Demnach kann auch die Anregung delokalierter Plasmonen in der m-Xylol-behandelten Faserendfläche ausgeprägter sein als in der iso-Octan-behandelten Spitze. Der gesamte Beitrag der Plasmon-Polaritonen zur SERS-Verstärkung an konischen Faserendflächen kann hier nicht genauer bestimmt werden. An gewinkelten Faserendflächen (Kap. 4.3.1) hatte er sich allerdings als beträchtlich erwiesen.

Weitere Ursachen für die höheren SERS-Intensitäten an m-Xylol-behandelten Spitzen könnten sich aus der Morphologie ihrer Oberflächen ergeben. Bilder aus der Rasterelektronenmikroskopie (Abb. 4.30 und 4.31) zeigen, daß die beiden Spitzen sich deutlich voneinander unterscheiden: Zwar haben beide etwa die gleichen Abmessungen ( $15\ \mu\text{m}$  Durchmesser), aber die Form der Spitze unterscheidet sich insofern, als daß die mit iso-Octan behandelte Faser welligere Flanken hat und in einem flachen Plateau endet, während die m-Xylol-behandelte Spitze schräg ist und eine Wölbung nach innen ausweist. Diese Wölbung könnte ebenfalls zur höheren SERS-Verstärkung dieser Spitze beitragen.

#### **4.4 Sensoren mit periodischen Strukturen auf der Faserendfläche**

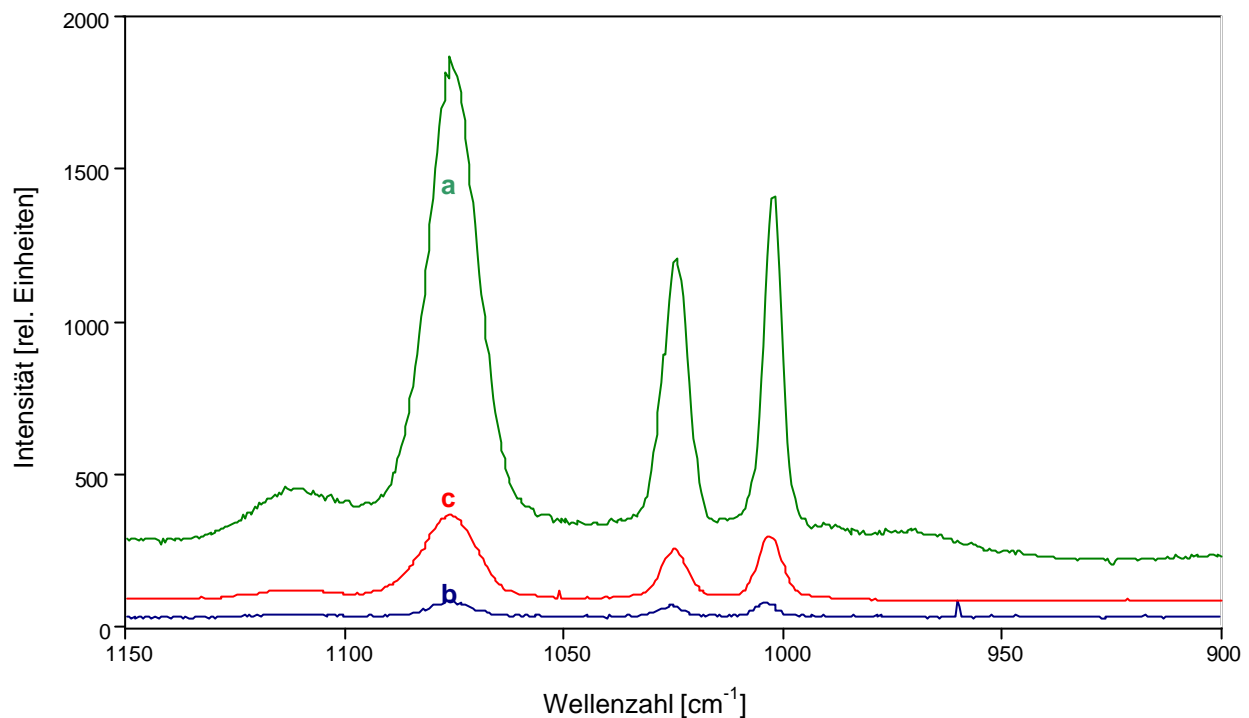
Die bisher vorgestellten Beschichtungsmethoden zur Präparation von SERS-aktiven Faserendflächen lieferten größtenteils Oberflächen mit lokalen Unterschieden in ihrer Morphologie und, abgesehen von geometrischen Änderungen der Faserendfläche, mit geringen Optimierungsmöglichkeiten. Die Elektronenstrahlolithographie bietet dagegen prinzipiell die Möglichkeit, definierte Nanostrukturen reproduzierbar zu erzeugen. Periodische Metallstrukturen wurden auf Siliziumwaveroberflächen erfolgreich hergestellt,

und ihre Parameter konnten für die Anwendung in der SERS-Spektroskopie optimiert werden [Kahl, in Vorbereitung]. Um ähnliche Strukturen auf Quarzfaserendflächen zu erzeugen, mußte jedoch zuerst das elektronenlithographische Verfahren so modifiziert werden, daß Strukturen auf Quarzunterlagen produziert werden können. Da Quarz im Gegensatz zu Silizium kaum elektrisch leitend ist und die Elektronenstrahlolithographie somit durch Aufladungseffekte behindert würde, mußten die Quarzoberfläche vor Beginn des Verfahrens mit einer leitenden Metallschicht (Aluminium) bedampft werden (vgl. Kap. 3.2.4). Diese Aluminiumschicht erforderte die Aufnahme zusätzlicher Schritte in den Lithographieprozeß: Nach der elektronenlithographischen Erzeugung der Lackmaske mußte zunächst die freiliegende Aluminiumschicht in den Öffnungen der Maske entfernt werden, bevor die Struktur in einem RIE-Ätz-Prozeß in das Quarzmaterial übertragen werden konnte. Schließlich mußten die Reste dieser Aluminiumschicht später gänzlich entfernt werden, bevor im letzten Schritt die SERS-aktive Metallschicht aufgedampft wurde.

Da für Aluminium lediglich naßchemische Ätzverfahren zur Verfügung standen, war der erste Ätzschritt für Aluminium etwas problematisch. Wirkte die Ätzlösung zu lange oder wurde sie aufgrund ihrer im Vergleich zu Wasser höheren Dichte und Viskosität nicht rasch genug aus den Lackstrukturen herausgespült, so konnte es zur Unterätzung der Lackstrukturen kommen, die sich dann ablösten. Wurde zu kurz geätzt, konnten wegen der verbleibenden dünnen Metallschicht die Lackstrukturen nicht in das Quarzmaterial übertragen werden. Bei kleinen, leicht handhabbaren Quarzscheiben gelang die elektronenstrahlolithographische Strukturierung. Allerdings waren wegen des zusätzlichen, naßchemischen Prozesses die Strukturen etwas schlechter reproduzierbar als auf Silizium.

Die Gitterstrukturen auf Quarzscheiben sahen im Lichtmikroskop zwar sehr gleichmäßig aus, lieferten jedoch örtlich variierende SERS-Verstärkungen: Innerhalb eines Gitterfeldes betrug die Standardabweichung der SERS-Intensitäten ungefähr 25 %. Die Standardabweichung für Messungen an mehreren Gittern der gleichen Charge betrug 45 %. Verglichen mit z.B. nichtperiodisch strukturierten Substraten sind diese Werte akzeptabel. Die recht großen Standardabweichungen sind eventuell jedoch nicht nur auf Strukturfehler, sondern auch auf die Messung selbst zurückzuführen. Durch den Verstärkungsmechanismus hängt die SERS-Intensität von solchen Gitterstrukturen stark von der Polarisation der einfallenden Strahlung ab [Kahl, in Vorbereitung]. So wurden an einem Gitter, dessen Linien senkrecht zum einfallenden elektrischen Feld ausgerichtet waren, etwa 30-mal höhere SERS-Intensitäten gemessen als bei der parallelen Ausrichtung seiner Linien zum elektrischen Feld (Abb. 4.32a und b). Da die Ausrichtung der Gitterlinien zum elektrischen Feld von Hand ohne exakte

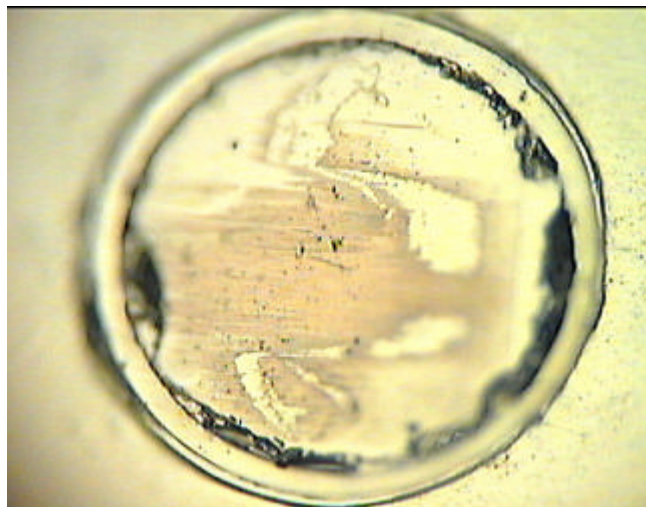
Kontrollmöglichkeit erfolgte, können Abweichungen von der optimalen Ausrichtung und dementsprechende Intensitätsvariationen nicht ausgeschlossen werden.



*Abbildung 4.32: SERS-Spektren des Thiophenols auf silberbedampften Quarzgittern mit 600 nm Periode und mit Gitterlinien senkrecht zur Polarisation der Laserstrahlung auf der Quarzscheibe (a), desgleichen mit Gitterlinien parallel zur Polarisation (b) und auf einer 20° angeschliffenen Quarzfaserendfläche mit Gitterlinien senkrecht zur Polarisation (c).*

Die elektronenstrahlolithographische Herstellung von Gitterstrukturen auf Faserendflächen stellte sich als wesentlich komplizierter heraus als die Erzeugung derartiger Strukturen auf Quarzchips. Zwar wurden die gleichen Prozessschritte benutzt, aber der deutlich größere Faserhalter war einerseits schwieriger zu handhaben als kleine Quarzscheiben und verhielt sich in den einzelnen Prozessen auch anders. Insgesamt konnten nur sehr wenige Faserendflächen mit erkennbaren periodischen Strukturen erzeugt werden. So ist es z.B. möglich, daß die Lackverteilung auf dem polierten Faserhalter sich von der Belackung der Quarzscheiben unterschied. Außerdem konnte es durch die unterschiedlichen Abriebeigenschaften der Fasern und des Faserhalters zuweilen zu Höhenunterschieden bei beiden und dadurch u.U. zu einer diskontinuierlichen Leitmetallschicht kommen. Dadurch konnten Aufladungseffekte bei der Elektronenstrahlolithographie auftreten und die Erzeugung von Lackstrukturen verhindern. Des weiteren wurde der RIE-Ätzprozeß durch die Präsenz

des metallischen Faserhalters in der Reaktionskammer gestört, so daß längere Ätzzeiten angesetzt werden mußten, um vergleichbare Äztiefen zu erreichen. Die größten Schwierigkeiten bereitete der bereits erwähnte naßchemische Prozeß vor dem RIE-Ätzen der Spitzen. Während mit kleinen Quarzchips schnell und effizient gearbeitet werden konnte, konnte der Faserhalter nicht vergleichbar gut gespült werden, so daß es meist zur Unterätzung der Lackstrukturen kam. Vermutlich fanden sich im Bereich der die Fasern haltenden Kanülen kleine Schwellen oder Haftpunkte, aufgrund derer die Ätzflüssigkeit beim Spülen zu langsam von der Oberfläche entfernt wurde.



*Abbildung 4.33: Quarzfaser (200  $\mu\text{m}$  Kerndurchmesser) mit elektronenstrahlolithographisch erzeugten Gitterstrukturen mit 600 nm Periode.*

Abbildung 4.33 zeigt eine Mikroskopaufnahme einer Quarzfaser mit lithographischen Strukturen. Obwohl etwa ein Drittel der Endfläche mit Gitterstrukturen (600 nm Periode) bedeckt ist, erkennt man deutlich die Bereiche, in denen vermutlich während des Prozesses Lackstrukturen weggerissen sind. Die intakten Gitterbereiche lieferten eine akzeptable SERS-Verstärkung (Abb. 4.32c). Verglichen mit der Verstärkung an Gittern auf Quarzchips (Abb. 4.33) war diese zwar um einen Faktor 5 geringer, aber dies könnte auf unterschiedliche Gittertiefen zurückzuführen sein, da der RIE-Ätzprozeß mit Faserhalter nicht exakt eingestellt werden konnte. Bei faseroptischer Messung (Abb. 4.34) lieferte die lithographisch strukturierte Spitze ähnlich hohe SERS-Intensitäten wie eine direkte Messung ihrer Gitterstruktur. Dies ist insofern erstaunlich, als daß die Gitterstruktur sich nicht über die gesamte Faserendfläche erstreckt und die hier verwendete experimentelle Anordnung im Hinblick auf die Streulichtsammlung weniger effizient für die faseroptische als für die direkte Messung ist (vgl. Kap. 4.2.3). Daher ist zu vermuten, daß die rückseitige Bestrahlung der

Strukturen oder die Verwendung einer 20° gewinkelten Spitze in diesem konkreten Beispiel in einer zusätzlichen Verstärkung resultieren. Entsprechende Berechnungen zur Verifizierung dieser These sowie eine Optimierung der Gitterparameter hinsichtlich der SERS-Verstärkung an der Faserendfläche sind allerdings zu zeitaufwendig, um sie im Rahmen dieser Arbeit durchzuführen.

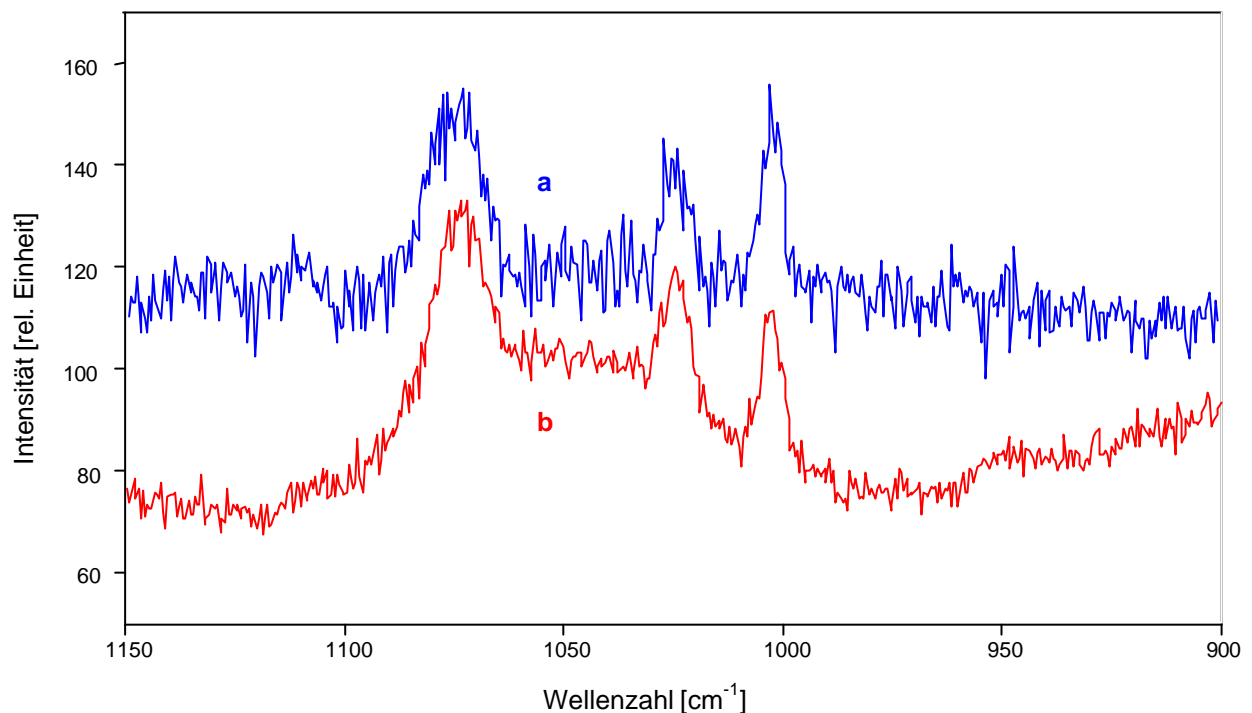


Abbildung 4.34: SERS-Spektren des Thiophenols an silberbedampften Quarzgittern mit 600 nm Periode auf einer 20° angeschliffenen Quarzfaserendfläche mit Gitterlinien senkrecht zur Polarisation der Laserstrahlung bei direkter (a) und bei faseroptischer Messung (b).

#### 4.5 Chemisch modifizierte Fasersensoren

Wie Abbildung 4.35 zeigt, konnten AgFON-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beschichtete Faserendflächen erfolgreich mit Calix[8]aren beschichtet werden. Die Beschichtung von SERS-Substraten mit Rezeptormolekülen ermöglicht die selektive Adsorption bestimmter Analytmoleküle oder Molekülgruppen und somit eine selektive SERS-Detektion dieser Verbindungen, die zudem auch meist nicht anderweitig an den Substratoberflächen adsorbieren können. Die schalenförmigen Calixaren-Moleküle können zur selektiven Adsorption kleiner, aromatischer Verbindungen aus der Gasphase oder aus wässrigen Lösungen benutzt werden [Wehling

(1997)]. Calix[8]aren wurde u.a. erfolgreich als Rezeptor für einige Nitroaromate getestet, die als Sprengstoffe verwendet werden [Kostrewa, in Vorbereitung]. Mit seiner Hilfe konnten SERS-Spektren von Verbindungen wie Atrazin, Nitroanilin, Dinitrotoluol und Pikrinsäure in wäßriger Lösung aufgenommen werden [Kostrewa, in Vorbereitung]. Dabei konnten z.B. Pikrinsäurekonzentrationen ab 250 ppb an SERS-Substraten gemessen werden [Kostrewa, in Vorbereitung].

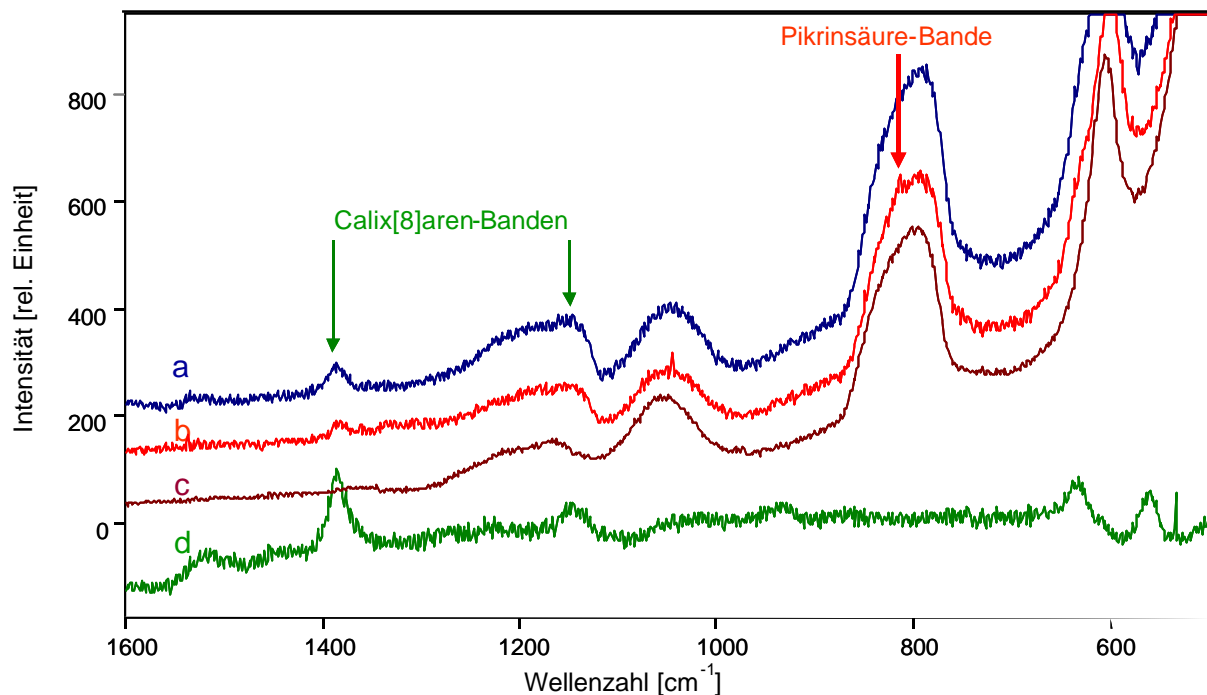


Abbildung 4.35: SERS-Spektren einer AgFON- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -beschichteten Faserendfläche nach Beschichtung mit Calix[8]aren bei faseroptischer (a) und direkter Messung (d) und bei der faseroptischen Messung einer wäßrigen, 25-ppm-Pikrinsäurelösung (b). Das Raman-Spektrum des Faserkerns (c) ist aus Referenzgründen dargestellt. Das Spektrum c wurde in dieser Darstellung um 100 Einheiten, das Spektrum d um 600 Einheiten nach unten verschoben.

Abbildung 4.35d zeigt das direkt auf der Faserendfläche gemessene SERS-Spektrum von Calix[8]aren weitgehend ohne Überlagerung durch Faser-Raman-Streulicht. Die gemessenen SERS-Banden der Calix[8]aren-Beschichtung sind weniger intensiv als unter gleichen Bedingungen gemessene Thiophenol-Beschichtungen. Nimmt man eine ähnlich dichte Beschichtung für beide Chemikalien an, so deuten die Meßergebnisse auf geringere SERS-Streuquerschnitte für chemisorbierte Calix[8]aren-Moleküle hin. Bei Messung durch die Faser (Abb. 4.35a) läßt sich daher die Calix[8]aren-Beschichtung nur an der Schwingungsbande bei

1385  $\text{cm}^{-1}$  erkennen, die sich als einzige deutlich über dem Faseruntergrund abhebt. Bei der Messung spezieller Analytmoleküle können solche Schwingungsbanden der Rezeptoren zur internen Kalibrierung der SERS-Messung benutzt werden [Hill, Wehling, Gibbs, Gutsche und Klockow (1995)]. Da nur die Bandenintensitäten adsorbierter Analytmoleküle, nicht aber die der Rezeptormoleküle von der Lösungskonzentration des Analyten abhängen, kann das Verhältnis aus beiden Intensitäten als Maß für die Konzentration der Lösung betrachtet werden. In diesem Beispiel kann also bei der faseroptischen Messung mit Calix[8]aren-beschichteten, SERS-aktiven Faserendflächen die Rezeptorbande bei 1385  $\text{cm}^{-1}$  für eine solche Kalibrierung verwendet werden. Der beschichtete Fasersensor wurde nun zur Messung einer wäßrigen Pikrinsäurelösung der Konzentration 25 ppm verwendet (Abb. 4.35b). Bei den hier verwendeten Meßbedingungen (3.5 mW, 5 x 30 s Integrationszeit) ist die intensivste SERS-Bande der Pikrinsäure bei 815  $\text{cm}^{-1}$  gerade doppelt so groß wie das Rauschen. Außerdem ist sie schwer zu erkennen, da sie sich auf der Flanke einer überlagerten Quarzbande befindet.

Bildet man das Verhältnis aus ihrer Intensität und der Intensität der Rezeptorbande, so erhält man einen Wert (1.4), der etwas kleiner ist als der für die direkte Messung einer 25-ppm-Pikrinsäurelösung an einem entsprechenden SERS-Substrat (1.8) [Kostrewa, in Vorbereitung]. Dies könnte eventuell auf unterschiedliche Reichweiten der SERS-Verstärkung bei der Anregung durch die SERS-aktive Schicht bei rückseitiger Bestrahlung und bei der direkten Bestrahlung hindeuten. Die Banden der an den Rezeptormolekülen adsorbierten Analytmoleküle werden aufgrund ihres Abstandes zum SERS-Substrat, gegeben durch die atomare Ausdehnung der Rezeptoren, schwächer verstärkt als diejenigen von direkt auf der Oberfläche chemisorbierten Molekülen.

Insgesamt weisen die geringen Intensitäten der Rezeptor- und Analytenbanden der hier vorgestellten Testmessung darauf hin, daß für empfindliche selektive SERS-Messungen mit Fasersensoren höher verstärkende Faserendflächen erforderlich sind. Für einen nachweisstarken Einsatz Calixaren-beschichteter Einzelfaser-SERS-Sensoren ist also die Entwicklung noch weiter optimierter Faserspitzen notwendig, wie sie z.B. durch eine Weiterentwicklung der in den Kapiteln 3.2.5 und 4.4 beschriebenen lithographischen Verfahren realisierbar sind.





## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Herstellungsmethoden zur Präparation von faseroptischen SERS-Sensoren entwickelt. Alle hier vorgestellten Sensoren waren Einzelfaser-SERS-Sensoren, deren Quarzfaser sowohl das für die SERS-Streuung benötigte Laserlicht als auch das an der Sensorendfläche entstehende SERS-Streulicht leitete. Die Endfläche dieser Fasern war jeweils gemäß der verschiedenen Herstellungsmethoden als SERS-aktive Oberfläche präpariert worden, so daß keinerlei Justagen für diesen SERS-Fasersensortyp anfielen.

Alle vorgestellten Faserendflächenpräparationen lieferten SERS-Fasersensoren, mit denen die nicht-resonant streuende Referenzchemikalie Thiophenol nachgewiesen werden konnte. Die einfachsten Präparationstechniken waren in diesem Zusammenhang das Aufdampfen von Silberinselfilmen auf frisch geschnittenen Faserendflächen und das Aufdampfen von Silberfilmen auf mit Aluminiumoxidpartikeln präparierten oder sandgestrahlten Faserendflächen. Alle drei Techniken lieferten preiswerte Sensoren mit ähnlich guten SERS-Verstärkungen. Die verschieden präparierten Sensoren unterschieden sich allerdings in ihrer Reproduzierbarkeit, Robustheit und Erneuerbarkeit, wodurch auch ihre jeweilige praktische Anwendbarkeit bestimmt wird.

Außer den genannten Sensoreigenschaften wurden auch Einflüsse der Meßbedingungen auf die mit den Fasersensoren gemessenen Werte untersucht. Dabei zeigte sich, daß Laserleistung und SERS-Intensität sich nur in einem begrenzten Leistungsbereich – bis 17 mW bei Inselfilm-beschichteten und bis etwa 40 mW bei mit Silberfilmen über Aluminiumoxidpartikeln beschichteten Faserendflächen – proportional zueinander verhalten. Bei höheren Leistungen kommt es in beiden Fällen anscheinend zu Veränderungen der Oberfläche, so daß quantitative Messungen mit diesen Sensoren nicht mehr möglich sind. Bei Messungen in Flüssigkeiten lagen diese Laserleistungsgrenzen etwas höher als in Luft. Umgebungstemperatur und Laserkopplung in die Faser waren bei der Messung mit SERS-Fasersensoren eher unkritische Größen. Die Art der Kopplung von Fasersensor und Spektrometer wirkte sich dagegen deutlich auf die gemessenen SERS-Intensitäten aus.

Die SERS-Verstärkung von Faserendflächen, die mit Silberfilmen über Aluminiumoxidpartikeln beschichtet waren, konnte durch Variation des Winkels an der Faserendfläche weiter optimiert werden. Von allen hier untersuchten SERS-Fasersensoren

lieferten  $40^\circ$  gewinkelte, mit Silberfilmen über Aluminiumoxidpartikeln beschichtete Faserendflächen die höchste SERS-Verstärkung. Die für diesen konkreten Sensor berechnete maximal mögliche Faserlänge betrug 700 m, wobei die maximale Faserlänge durch das Rauschen der im Quarzkern des Lichtleiters entstehenden Raman-Streuung begrenzt war. Bei einer besseren Kopplung zwischen Fasersensor und Spektrometer wären sogar Fasersensorenlängen von bis zu 990 m möglich. Diese Längenangaben gelten natürlich nur für die hier getestete Referenzchemikalie Thiophenol. Sie deuten jedoch darauf hin, daß auch für andere, eventuell etwas schwächer Raman-streuende Analyte SERS-Fasersensoren mit für industrielle Applikationen interessanten Längen realisierbar sind.

Dieser gut verstärkende SERS-Fasersensor ist allerdings nicht erneuerbar. Deshalb wurden weitere Präparationstechniken entwickelt, mit denen Faserendflächen hergestellt werden können, deren Nanostrukturen ins Fasermaterial eingegraben sind. Diese lassen sich durch Ablösen und erneutes Aufdampfen von Silberfilmen leicht regenerieren. Diese dauerhafte Strukturierung von Faserendflächen wurde durch rauhes Anschleifen der Faserendflächen, konisches Ätzen der Faserenden in Flußsäure und elektronenstrahlolithographische Gitterstrukturierung der Endflächen erreicht.

Fasersensoren mit rauh angeschliffenen und mit Silberfilmen beschichteten Endflächen konnten wiederum durch Variation ihres Endflächenwinkels optimiert werden. Der optimale Winkel hing dabei von der Körnung des Schleifmittels ab. Mit diesen gewinkelten, rauh angeschliffenen und mit Silberfilmen beschichteten Faserendflächen konnten in etwa die SERS-Intensitäten von ungewinkelten Endflächen mit Silberfilmen über Aluminiumoxidpartikeln und somit maximal denkbare Fasersensorenlängen von bis zu 550 m erreicht werden. Die SERS-Intensitäten der Sensoren, die mit Hilfe von konischem Ätzen oder Elektronenstrahlithographie hergestellt wurden, lagen etwa in derselben Größenordnung. Diese Methoden bieten jedoch ein deutlich größeres Optimierungspotential. Beim konischen Ätzen zeigte sich eine Abhängigkeit des Konuswinkels und somit auch der SERS-Verstärkung von der Grenzflächenspannung und damit von der Art der zur Überschichtung der Ätzflüssigkeit benutzten organischen Flüssigkeiten. Durch weitere Variation dieser Flüssigkeiten kann diese Präparationsmethode noch optimiert werden.

Das hier entwickelte Verfahren zur elektronenstrahlolithographischen Strukturierung von Faserendflächen steckt sozusagen noch in den „Kinderschuhen“: Der Prozeß selbst enthält noch viele Möglichkeiten zur Optimierung, z.B. bei der Wahl der leitfähigen Schicht und der damit verbundenen Ätztechniken. Die ersten mit diesem Verfahren entwickelten Fasersensoren lieferten jedoch bereits so gute Ergebnisse, daß weitere Forschung und

Entwicklung in dieser Richtung sicherlich vielversprechend sind, zumal diese Technik ein hohes Optimierungspotential durch gezielte Variation der Abmessung der Nanostrukturen verspricht.

Weiterer Forschungsbedarf besteht ebenfalls noch bei der Entwicklung von selektiv adsorbierenden SERS-Fasersensoren. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß SERS-Fasersensoren mit Rezeptormolekülen wie Okta-*tert*-butyl-oktakis-(dimethyl(thiocarbamoyl)oxy)calix[8]aren beschichtet werden können, die z.B. zur selektiven Detektion von diversen Sprengstoffen und umweltrelevanten Aromaten benutzt werden können. Es zeigte sich jedoch, daß die bisherigen SERS-Verstärkungen der SERS-Fasersensoren noch nicht ausreichen, um mit diesen Rezeptormolekülbeschichtungen eine selektive und nachweisstarke Messung zu erreichen. In dieser Hinsicht werden also noch höher verstärkende Endflächen für SERS-Fasersensoren benötigt, wie sie voraussichtlich durch elektronenstrahlolithographische Verfahren herstellbar sind.



## 6 Notationstabelle

$\varphi$	Reflexionswinkel in Lichtleiter
$\psi$	Beugungswinkel in Airyverteilung
$\theta$	Einfallswinkel bei Plasmonenanregung
$\zeta$	Strahleintrittswinkel in Lichtleiter
$\vartheta$	Winkel zwischen Strahl und Faserachse in Lichtleiter
$\alpha$	Dipolpolarisierbarkeit
$\mu$	elektrisches Dipolmoment
$\gamma$	Faseranschleifwinkel
$\sigma$	Standardabweichung des Schrotrauschens
$\lambda$	Wellenlänge
$\Delta v$	Wellenzahldifferenz für jeweils betrachtete Schwingungsbände
$\psi_0$	Beugungswinkel für Begrenzung des inneren Airy-Scheibchens
$\epsilon_1$	dielektrische Funktion des Metalls
$\epsilon_2$	dielektrische Funktion des Dielektrikums
$\lambda_{AS}$	Wellenlänge der jeweiligen Anti-Stokes-Bande
$\zeta_m$	maximaler Eintrittswinkel, unter dem die Faser einen einfallenden Strahl führt
$\omega_R$	Plasmonenresonanzfrequenz
$\lambda_{St}$	Wellenlänge der jeweiligen Stokes-Bande
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$C_S$	Proportionalitätsfaktor, in den die SERS-Verstärkung an der Faserendfläche, der Raman-Streuquerschnitt des Analyten und die Sammeleffizienz der Faseroptik einfließen
$d$	Faserkerndurchmesser
$E$	Extinktion
$\mathbf{E}$	elektrische Feldstärke
$f$	Brennweite
$g$	Zahl der Photoelektronen pro Digitalwert des Analog/Digital-Wandlers
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$I(r)$	Intensitätsverteilung in Abhängigkeit vom Radius $r$
$I_0$	einfallende Strahlungsintensität

$I_1$	auf Faser einfallende Strahlungsintensität
$I_2$	aus Faser austretende Strahlungsintensität
$I_F$	mittlere Intensität an Faserendfläche
$I_G$	gesamte Signalintensität
$I_m$	mittlere Intensität im Beugungsscheibchen
$I_R$	Raman-Intensität des Fasermaterials
$I_S$	SERS-Intensität der Faserendfläche
$I_T$	transmittierte Strahlungsintensität
$I_z$	Intensität im Zentrum des Airy-Beugungsbildes
$J_1$	erste Besselfunktion
$k$	Boltzmann-Konstante
$K_R$	Koeffizient, der die zur Zunahme der Raman-Intensität mit der Faserlänge führenden Fasereigenschaften beschreibt
$l$	Faserlänge
$L$	Faserlänge, für welche die Faser das geführte Licht auf 1/e der ursprünglichen Intensität abschwächt
$l_{max}$	maximal mögliche Faserlänge für Einzelfaser-SERS-Sensoren
$n$	Brechungsindex
$n_0$	Brechungsindex des Umgebungsmediums eines Lichtleiters
$n_1$	Brechungsindex des Faserkernmaterials
$n_2$	Brechungsindex des Fasermantelmaterials
$o$	Analog-Digital-Konverter-Offset,
$r$	Ausleserauschen der Kamera
$R$	Radius kreisförmiger Blende
$r_0$	Radius des inneren Airy-Scheibchens
$T$	Temperatur (in Kelvin)
$V$	normiertes Anti-Stokes/Stokes-Intensitätsverhältnis,
$x_{dB}$	Dezibelwert der Strahlungsdämpfung in einem Lichtleiter

### **Im Text verwendete Abkürzungen:**

AgFOAR      silver-films over abrasively roughened surfaces

AgFOAR- $x\mu\text{m}$	AgFOAR, bei denen Schleifpapier mit $x\ \mu\text{m}$ Korngröße verwendet wurde
AgFON	silver-films over nanoparticles
AgFON- $\text{Al}_2\text{O}_3$	Silberfilme über Aluminiumoxidpartikeln
AgFON-Diamant	Silberfilme über Diamantpartikeln
AgFOS	silver-films over sandblasted surface
Calix[8]aren	Okta-tert-butyl-oktakis(dimethyl(thiocarbamoyl)oxy)calix[8]aren
CCD	charge coupled device
HMDS	Hexamethyldisilazan
ISAS	Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie
N.A.	Numerische Apertur
PMMA	Polymethylmethacrylat
rel. Einheit	relative Einheit
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIE	reactive ion etching
SAM	self-assembled monolayer
SERS	surface-enhanced Raman scattering





## 7 Literaturverzeichnis

- F.J. Adrian, *J. Chem. Phys.* **77**, (1982) 5302.
- E.V. Albano, S. Daiser, G. Ertl, R. Mironda und K. Wandelt, *Phys. Rev. Lett.* **51**, (1983) 2314.
- S.M. Angel, *Spectroscopy* **2**, (1987) 38.
- L. Angloni, G. Smulevich und M.P. Marzocchi, *J. Raman Spectrosc.* **8**, (1979) 305.
- P.K. Aravind, A. Nitzan und H. Metiu, *Surface Sci.* **110**, (1981) 189.
- M.A. Arnold, *Anal. Chem.* **64**, (1992) 1015A.
- F.R. Aussenegg, A. Leitner, M.E. Lippitsch, H. Reinisch und M. Riegler, *Surface Science* **189/190**, (1987) 935.
- P.H. Avouris und J.E. Demuth, *J. Chem. Phys.* **75**, (1981) 4783.
- J.M. Bello, V.A. Narayanan, D.L. Stokes und T. Vo-Dinh, *Anal. Chem.* **62**, (1990) 2437.
- J.M. Bello, D.L. Stokes und T. Vo-Dinh, *Anal. Chem.* **61**, (1989) 1779.
- J.M. Bello und T. Vo-Dinh, *Appl. Spectrosc.* **44**, (1990) 63.
- J.G. Bergman, D.S. Chemla, P.F. Liao, A.M. Glass, A. Pinczuk, R.M. Hart und D.H. Olson, *Opt. Lett.* **6**, (1981) 33.
- C.G. Blatchford, J.R. Campbell und J.A. Creighton, *Surface Sci.* **120**, (1982) 435.
- A.D. Boardman, in *Electromagnetic Surface Modes*, A.D. Boardman (Ed.), John Wiley&Sons: New York (1982) 1.
- C.F. Bohren und D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, NewYork (1983).
- G. Boisdé und J.J. Perez, *C.R. Acad. Sci. Ser. Gen.* **5**, (1988) 303.
- M. Born und E. Wolf, *Principles of Optics*, 6th ed., Pergamon Press, Oxford (1980), Kap. 8.5, S. 392-401.
- M. Bryant und J. Pemberton, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, (1991) 3629.
- A.D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.* **12**, (1967) 107.
- A. Campion und P. Kambhampati, *Chem. Soc. Rev.* **27**, (1998) 241.
- K.T. Carron, W. Fluhr, M. Meier, A. Wokaun und H.W. Lehmann, *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, (1986) 430.
- K.T. Carron und G. Hurley, *Adv. Chem. Ser.* **236**, (1993) 393.
- G. Chumanov, K. Sokolov, B.W. Gregory und T.M. Cotton, *J. Phys. Chem.* **99**, (1995) 9466.
- T.F. Cooney, H.T. Skinner und S.M. Angel, *Appl. Spectrosc.* **50**, (1996) 836 und 849.

- J.A. Creighton, in *Spectroscopy of Surfaces*, Ed.: R.J. Clark und R.E. Hester, John Wiley & Sons: New York (1988) 37.
- J.A. Creighton, M.S. Alvarez, D.A. Weitz, S. Garoff und M.W. Kim, *J. Phys. Chem.* **87**, (1983) 4793.
- M. Czerny und V. Plettig, *Z. Physik* **63**, (1930) 590.
- M. Czerny und A.F. Turner, *Z. Physik* **61**, (1930) 792.
- N.Q. Dao, M. Jouan, N.Q. Huy und E.D. Silva, *Analisis* **21**, (1993) 219.
- J.E. Demuth und P.N. Sanda, *Phys. Rev. Lett.* **47**, (1981) 57.
- R. Dornhaus, M.B. Lomg, R.E. Benner und R.K. Chang, *Surface Sci.* **93**, (1980) 240.
- C. Douketis, Z. Wang, T.L. Haslett und M. Moskovits, *Phys. Rev. B* **51**, (1995) 11022.
- S. Efrima und H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **70**, (1979) 1602.
- G.R. Erdheim, R.L. Birke und J.R. Lombardi, *Chem. Phys. Lett.* **69**, (1980) 495.
- M. Fleischmann, P.J. Hendra und A.J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **26** (1974) 163.
- T.E. Furtak und S.H. Macomber, *Chem. Phys. Lett.* **95**, (1983) 328.
- M. Futamata, *Langmuir* **11** (1995) 3894.
- G. Fuxi, *Optical and Spectroscopic Properties of Glass*, Springer-Verlag Berlin (1992).
- F.J. García-Vidal und J.B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 1163.
- G. Gauglitz, in *Sensors Update*, Vol. **1**, Ed.: H. Baltes, W. Göpel und J. Hesse, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1996).
- J.I. Gersten, *J. Chem. Phys.* **72**, (1980) 5779.
- J.I. Gersten und A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* **73**, (1980) 3023.
- J.I. Gersten und A. Nitzan, in *Surface Enhanced Raman Scattering*, (Ed.: R.K. Chang und T.E. Furtak), Plenum Press, New York (1982) 89.
- A. Ghatak und K. Thyagarajan, *Introduction to Fiber Optics*, Cambridge University Press (1998).
- W. Glaser, *Lichtwellenleiter: Eine Einführung*, VEB Verlag Technik Berlin (1990).
- W. Göpel und K.-D. Schierbaum, in *Sensors: A Comprehensive Survey*, Vol. **2: Chemical and Biochemical Sensors, Part I**, Ed.: W. Göpel, T.A. Jones, M. Kleitz, J. Lundström und T. Seiyama, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1991).
- J.P. Goudonnet, G.M. Begun und E.T. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.* **92**, (1982) 197.
- W. Hill, V. Fallourd und D. Klockow, *J. Phys. Chem. B* **103**, (1999) 4707.
- W. Hill und D. Rogalla, *Anal. Chem.* **64** (1992), 2575.
- W. Hill, D. Rogalla und D. Klockow, *Analytical Methods and Instrumentation* **1**, (1993) 89.
- W. Hill und B. Wehling, *J. Phys. Chem.* **97** (1993), 9451.

- W. Hill, B. Wehling, C.G. Gibbs, C.D. Gutsche und D. Klockow, *Anal. Chem.* **67**, (1995) 3187.
- P. Hoffmann, B. Dutrois und R.-P. Salathé, *Ultramicroscopy* **61** (1995), 165.
- M. Inoue und K. Ohtaka, *J. Phys. Soc. Jap.* **52**, (1983) 3853.
- D.J. Jeanmaire und R.P. VanDuyne, *J. Electroanal. Chem.* **84** (1977) 1.
- C. Jennings, R. Aroca, A. Hor und R.O. Loufty, *Anal. Chem.* **56**, (1984) 2033.
- S.S. Jha, J.R. Kirtley und J.C. Tsang, *Phys. Rev. B* **22**, (1980) 3973.
- P.B. Johnson und R.W. Christy, *Phys. Rev. B* **6** (1972) 4370.
- M. Kahl, Diss., Universität Dortmund, in Vorbereitung.
- M. Kahl und E. Voges, *Physical Review B* **61** (2000), 14078.
- M. Kahl, E. Voges, S. Kostrewa, C. Viets und W. Hill, *Sensors and Actuators B* **51**, (1998) 285.
- M. Kerker, D.-S. Wang und H. Chew, *Appl. Opt.* **19**, (1980) 4159.
- F.W. King, R.P. Van Duyne und G.C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **69**, (1978) 4472.
- J.A. Koningstein, Introduction to the theory of the Raman Effect, D.Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland 1972.
- S. Kostrewa, Diss., Universität Dortmund, in Vorbereitung.
- S. Kostrewa, W. Hill und D. Klockow, *Sens. Actuators B* **51** (1998), 292.
- E. Kretschmann und H. Raether, *Z. Naturforsch.* **23a** (1968), 2135.
- S. Lecomte, P. Hildebrandt und T. Soulimane, *J. Phys. Chem. B* **103**, (1999) 10053.
- P.C. Lee und D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **86**, (1982) 3391.
- C. Le Sergent. *SPIE* **799**, (1987) 18.
- P.F. Liao, in *Surface Enhanced Raman Scattering*, ed. by R.K. Chang and T.E. Furtak, Plenum Press, New York (1982) 379.
- P.F. Liao, J.G. Bergman, D.S. Chemla, A. Wokaun, J. Melngailis, A.M. Hawryluk und N.P. Economou, *Chem. Phys. Lett.* **82**, (1981) 355.
- P.F. Liao und A. Wokaun, *J. Chem. Phys. Lett.* **76**, (1982) 751.
- N. Liver, A. Nitzan und J.I. Gersten, *Chem. Phys. Lett.* **111**, (1984) 449.
- D.A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill International Book Company, London (1977).
- J. Ma und Y.-S. Li, *Applied Optics* **35**, (1996) 2527.
- M. Mabuchi, T. Takenaka, Y. Fujiyoshi und N. Uyeda, *Surface Sci.* **119**, (1982) 150.
- H.L. MacDonald, R.C. Jorgeson, C.L. Schoen, B.F. Smith, S.S. Yee und K.I. Mullen, *SPIE* **2293**, (1994) 198.

- K. Manzel, W. Schulze und M. Moskovits, *Chem. Phys. Lett.* **85**, (1982) 183.
- J.P. Marton und J.R. Lemmon, *Phys. Rev.* **B4**, (1971) 271.
- J.C. Maxwell-Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London* **203**, (1904) 385.
- S.L. McCall und P.M. Platzman, *Phys. Rev. B* **22**, (1980) 1660.
- R.L. McCreery, M. Fleischmann und P. Hendra, *Anal. Chem.* **55**, (1983) 146.
- M.L. McGlaschen, U. Guhathakurta, K.L. Davis und M.D. Morris; *Appl. Spectrosc.* **45**, (1991) 543.
- M. Meier, A. Wokaun und P.F. Liao, *J. Opt. Soc. Am. B* **2**, (1985) 931.
- T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosaka und T. Miyashita, *Electron. Letts.* **15**, (1979) 106.
- M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **57** (1985) 783.
- M. Moskovits und D.P. DiLella, in *Surface Enhanced Raman Scattering*, (Ed.: R.K. Chang und T.E. Furtak), Plenum Press, New York (1982) 243.
- K.I. Mullen und K.T. Carron, *Anal. Chem.* **63**, (1991) 2196.
- K.I. Mullen, D. Wang, L.G. Crane und K.T. Carron, *Anal. Chem.* **64**, (1992) 930.
- C.A. Murray und S. Bodoff, *Phys. Rev. B* **32**, (1985) 671.
- M.L. Myrick und S.M. Angel, *Appl. Spectrosc.* **44**, (1990) 565.
- J. Ni, R. J. Lipert, G. B. Dawson und M.D. Porter, *Anal. Chem.* **71**, (1999) 4903.
- S. Nie und S.R. Emory, *Science* **275** (1997) 1102.
- H. Niedrig (Ed.), *Bergmann-Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik III: Optik*, 9. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin (1993), Kap. 3.8, S. 365-366.
- L.A. Obando und K.S. Booksh, *Anal. Chem.* **71** (1999), 5116.
- A. Otto, in *Polaritons*, Ed.: E. Burstein und F. de Martini, Pergamon Press, Oxford (1974), 117.
- A. Otto, J. Billman, G. Kovacs und I. Pockrand, *Surf. Sci.* **92**, (1980), L55.
- A. Otto, I. Pockrand, J. Billman und C. Pettenkofer, in *Surface Enhanced Raman Scattering*, (Ed.: R.K. Chang und T.E. Furtak), Plenum Press, New York (1982) 147.
- A. Pal, D.L. Stokes, J.P. Alarie und T. Vo-Dinh, *Anal. Chem.* **67**, (1995) 3154.
- B.N.J. Persson, *Chem. Phys. Lett.* **82**, (1981) 561.
- B. Pettinger und H. Wetzels, in *Surface Enhanced Raman Scattering*, ed. by R.K. Chang and T.E. Furtak, Plenum Press, New York (1982) 293.
- E. Polwart, R.L. Keir, C.M. Davidson, W.E. Smith und D.A. Sadler, *Appl. Spectrosc.* **54**, (2000) 522-527.
- M. Poulain, *New Glasses for Optical fibers*, Endeavour, New Ser. **11**, (1987) 25.

- H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer Verlag, Berlin (1988).
- C.V. Raman, K.S. Krishnan, *Nature*, **121**, (1928) 501.
- S.E. Roark, D.J. Semin, A. Lo, R.T. Skodje und K.L. Rowlen, *Analytica Chimica Acta* **307**, (1995) 341-353.
- A.J. Rogers, in *Sensors*, Vol. **6: Optical Sensors**, Ed. E. Wagner, R. Dändliker und K. Spenner, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1992).
- J.E. Rowe, C.V. Shank, D.A. Zwemer und C.A. Murray, *Phys. Rev. Lett.* **44**, (1980) 1770.
- C.J. Sandroff und D.R.J. Herschbach, *J. Phys. Chem.* **86**, (1982) 3277.
- J.K. Sass, H. Neff, M. Moskovits und S.J. Holloway, *J. Phys. Chem.* **85**, (1981) 621.
- V.L. Schlegel und T.M. Cotton, *Anal. Chem.* **63**, (1991) 241.
- B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim (1995), Kapitel 3.5.2, S. 137.
- S.D. Schwab und R.L. McCreery, *Anal. Chem.* **56**, (1984) 2199.
- S.D. Schwab, R.L. McCreery und F.T. Gamble, *Anal. Chem.* **58**, (1986) 2486.
- D.J. Semin und K.L. Rowlen, *Anal. Chem.* **66**, (1994) 4324.
- R.S. Sennet und G.D. Scott, *J. Opt. Soc. Am.* **40**, (1950) 203.
- V.M. Shalaev und A.K. Sarychev, *Phys. Rev. B* **57**, (1998) 13265.
- A. Smekal, *Naturwiss.*, **11**, (1923) 873.
- D.L. Stokes, J.P. Alarie und T. Vo-Dinh, *SPIE* **2504**, (1995) 552.
- J. Stropp, Diplomarbeit, Universität Erlangen (2000).
- C.D. Tran, *Anal. Chem.* **56**, (1984) 824.
- H. Ueba, in *Surface Enhanced Raman Scattering*, (Ed.: R.K. Chang und T.E. Furtak), Plenum Press, New York (1982) 173.
- A. Ulman, *An Introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, New York (1991).
- G. Varsányi, *Assignments for vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives*, vol. 1, Adam Hilger, London (1974).
- B. Vlcková, X.J. Gu, D.P. Tsai und M. Moskovits, *J. Phys. Chem.* **100**, (1996) 3169.
- F. Vögtle, *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 2: Molecular Recognition: Receptors for Molecular Guests*, Pergamon Press (1996).
- E.A. Wachter, J.W. Haas, D.R. James, R.B. Gammage, T.L. Ferrell und T. Vo-Dinh, *SPIE* **1336 Raman and Luminescence Spectroscopies in Technology II**, (1990) 259.
- G.E. Walrafen und J. Stone, *Appl. Spectrosc.* **26**, (1972) 585.

- D.-S. Wang, H. Chew und M. Kerker, *Appl. Opt.* **19**, (1980) 2256.
- D.-S. Wang und M. Kerker, *Phys. Rev. B* **24**, (1981) 1777.
- A.J. Ward und J.B. Pendry, *J. Mod. Opt.* **43**, (1996) 773.
- J.H. Weaver, C. Krafka, D.W. Lynch und E.E. Koch, *Optical Properties of Metals*, Vol. 1&2, Fachinformationszentrum, Karlsruhe (1981).
- W.H. Weber und D.L. Mills, *Phys. Rev. B* **27**, (1983) 2698.
- B. Wehling, Diss., Universität Dortmund (1997).
- B. Wehling, W. Hill und D. Klockow, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **73**, (1999) 223.
- D.A. Weitz, S. Garoff und T.J. Gramila, *Optics Lett.* **7**, (1982) 168.
- D.A. Weitz, T.J. Gramila, A.Z. Genack und J.I. Gersten, *Phys. Rev. Lett.* **45**, (1980) 355.
- K.P.J. Williams, *J. Raman Spectrosc.* **21**, (1990) 147.
- A. Wirgin und T. López-Ríos, *Opt. Commun.* **48**, (1984) 416.
- O.S. Wolfbeis, *Kontakte (Darmstadt)* **2**, (1989) 30.
- H. Yamada und Y. Yamamoto, *J. Raman Spectrosc.* **9**, (1980) 401.
- C. Yeh, *Handbook of Fiber Optics: Theory and Applications*, Academic Press, San Diego / London (1990).
- E.J. Zeman und G.C. Schatz, *J. Phys. Chem.* **91**, (1987) 634.
- C.G. Zimba und J.F. Rabolt, *Appl. Spectrosc.* **45**, (1991) 162.

## Anhang A

### Zusammenfassung der störungstheoretischen Herleitung des Raman-Effektes

Die Emission oder Absorption von Strahlung resultiert laut Quantentheorie aus dem Übergang eines Systems von einem höheren zu einem niedrigeren diskreten Energieniveau oder umgekehrt. Die Strahlungsenergie ist dabei in diskrete Photonen quantisiert. Die quantentheoretische Betrachtung von spektroskopischen Prozessen sollte daher die Strahlung und das betreffende molekulare System als eine Einheit betrachten und den Energietransfer zwischen beiden als Folge ihrer Wechselwirkung darstellen. Solch eine Analyse (wie sie z.B. von Placzek (1934, §5) dargestellt wurde) würde an dieser Stelle zu umfangreich sein, es können jedoch für viele spektroskopische Prozesse, inklusive Rayleigh- und Raman-Streuung, essentiell korrekte Aussagen aus einer teilweise klassischen Betrachtungsweise hergeleitet werden. Hierbei wird die Strahlung klassisch und als Störungsquelle in einem quantenmechanisch betrachteten molekularen System behandelt. Mit Hilfe der Quantenmechanik können dann die energetischen Übergänge des gestörten Systems und die resultierende Streuung ermittelt werden.

Die für das molekulare System charakteristische Wellenfunktion  $\Psi(q,t)$  ( $q$ : Koordinaten,  $t$  Zeit) wird im ungestörten Zustand durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$H^0 \Psi^{(0)}(q,t) = - \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi^{(0)}(q,t) \quad (A1.1)$$

Hierbei ist  $H^0$  der Energieoperator, der aus der klassischen Hamiltonfunktion entsteht, wenn alle Impulse durch ihr quantenmechanisches Analogon ersetzt werden. Diese Differentialgleichung kann durch den Ansatz der Variablen-Separation gelöst werden:  $\Psi^{(0)}(q,t) = \psi(q) \phi(t)$ .

Als allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung ergeben sich dann sämtliche Linearkombinationen von Zustandsfunktionen vom Typ

$$\Psi_k^{(0)}(q,t) = \psi_k(q) \exp\left(-\frac{2\pi i}{\hbar} W_k t\right) = \psi_k(q) \exp(-i\omega_k t) \quad (A1.2)$$

(Wellenfunktion des Systems im Zustand  $k$ , der die Energie  $W_k = \hbar\omega_k/2\pi$  mit der Eigenfrequenz  $\omega_k$  hat).

Auf dieses System falle nun eine Lichtwelle ein, deren Eigenfrequenz  $\omega_0$  von der des Systems verschieden sei. Die Zeitabhängigkeit des elektrischen Feldes der einfallenden Strahlung sei hierbei in seiner allgemeinsten Form angesetzt als

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega_0 t) + \mathbf{E}_0^* \exp(i\omega_0 t) \quad (A1.3)$$



Unter der Voraussetzung, daß die Wellenlänge der einfallenden Strahlung deutlich größer als die Größe der streuenden Moleküle ist, kann der elektrische Feldvektor  $\mathbf{E}$  als konstant an allen Stellen des Streuers angenommen werden. In diesem Fall wird das System nur durch die elektrische Dipolwechselwirkung mit der zusätzlichen Energie  $H_p$  gestört. Bei einer Variation des elektrischen Strahlungsfeldes über die Fläche des Streuers müßten zusätzliche Hamiltonoperatoren  $H_m$  für die magnetische Dipolwechselwirkung und  $H_Q$  für die elektrische Quadrupolwechselwirkung mit berücksichtigt werden. Die Wechselwirkungsenergie wird als Störung dem Hamilton-Operator hinzu addiert:

$$H = H^0 + H_p \quad \text{mit} \quad H_p = -\mathbf{P} \cdot \mathbf{E} \quad (\text{A1.4})$$

Dabei ist  $\mathbf{P}$  der permanente Dipolmoment-Operator  $\mathbf{P} = \sum_j \dot{\mathbf{a}} Q_j \mathbf{r}_j$  mit Ladungen  $Q_j$  an Position  $\mathbf{r}_j$ .

Die Schrödinger-Gleichung für das gestörte System ergibt sich hiermit zu

$$(H^0 - \mathbf{P} \times \mathbf{E}) \Psi(\mathbf{q}, t) = - \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{q}, t) \quad (\text{A1.5})$$

Betrachtet man den Fall, daß sich das ungestörte System im Zustand  $k$  befindet, und setzt man als Lösung

$$\Psi = \Psi_k^{(0)} + \Psi_k^{(1)} + \Psi_k^{(2)} + \dots \quad (\text{A1.6})$$

an, so kommt man unter Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung zu folgender Näherung der Schrödinger-Gleichung:

$$(H^0 + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}) \Psi_k^{(1)} = (\mathbf{P} \times \mathbf{E}) \Psi_k^{(0)} \quad (\text{A1.7})$$

Durch Einsetzen einer Lösung der Form

$$\Psi_k^{(1)} = \psi_k^+ \exp(-i(\omega_k + \omega_0)t) + \psi_k^- \exp(-i(\omega_k - \omega_0)t) \quad (\text{A1.8}),$$

durch Koeffizientenvergleich von Gliedern gleicher Zeitabhängigkeit und Entwicklung der Hilfsfunktionen  $\psi_k^+$  und  $\psi_k^-$  nach ungestörten Eigenfunktionen (für eine ausführlichere Herleitung siehe §3 in Placzek (1934)) erhält man als ersten Störungsterm der Wellenfunktion schließlich

$$\Psi_k^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \dot{\mathbf{a}} \sum_n \psi_n \frac{\hat{\mathbf{1}} (\mathbf{E}_0 \times \mathbf{P}_{kn})}{\hat{\mathbf{1}} (\omega_{nk} - \omega_0)} \exp(-i(\omega_k + \omega_0)t) + \frac{(\mathbf{E}_0^* \times \mathbf{P}_{kn})}{(\omega_{nk} + \omega_0)} \exp(-i(\omega_k - \omega_0)t) \ddot{\mathbf{y}}_{\mathbf{p}} \quad (\text{A1.9})$$

$$\text{mit} \quad \omega_{nk} = \omega_n - \omega_k \quad \text{und} \quad \mathbf{P}_{kn} = \int \dot{\mathbf{a}} \psi_n^* \mathbf{P} \psi_k dt = \langle \psi_n | \mathbf{P} | \psi_k \rangle \quad (\text{Dirac-Notation}) \quad (\text{A1.10}).$$

Für einen energetischen Übergang des gestörten Systems von einem Zustand mit der Wellenfunktion  $\Psi_i$  in einen anderen mit der Funktion  $\Psi_f$  kann ein elektrisches Dipol-Übergangsmoment  $[P]_{if}$  in Dirac-Notation (A1.10) definiert werden:

$$[P]_{if} = \langle \Psi_f | \mathbf{P} | \Psi_i \rangle \quad (\text{A1.11}),$$

wobei  $\Psi_f$  und  $\Psi_i$  durch eine Reihe analog zu Gleichung A1.6 dargestellt werden können. Berücksichtigt man diese Reihenentwicklungen, kann man das Übergangsmoment  $[P]_{if}$  ebenfalls als Reihe entwickeln:

$$[P]_{if} = [P^{(0)}]_{if} + [P^{(1)}]_{if} + [P^{(2)}]_{if} + \dots \quad (\text{A1.12})$$

mit

$$[P^{(0)}]_{if} = \langle \Psi_f^{(0)} | \mathbf{P} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (\text{A1.13})$$

$$[P^{(1)}]_{if} = \langle \Psi_f^{(1)} | \mathbf{P} | \Psi_i^{(0)} \rangle + \langle \Psi_f^{(0)} | \mathbf{P} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (\text{A1.14})$$

$$[P^{(2)}]_{if} = \langle \Psi_f^{(1)} | \mathbf{P} | \Psi_i^{(1)} \rangle + \langle \Psi_f^{(2)} | \mathbf{P} | \Psi_i^{(0)} \rangle + \langle \Psi_f^{(0)} | \mathbf{P} | \Psi_i^{(2)} \rangle \quad (\text{A1.15})$$

Das Übergangsmoment erster Ordnung  $[P^{(0)}]_{if}$  bezieht sich auf den Fall des direkten Übergangs zwischen ungestörten Zuständen. Bei weiterer mathematischer Betrachtung (Long (1977), Kap. 5.3, 8.3) ergibt sich, daß der Ausdruck  $[P^{(1)}]_{if}$  die Rayleigh- und Raman-Streuung liefert, während der Term  $[P^{(2)}]_{if}$  für die Hyper-Rayleigh- und Hyper-Raman-Streuung verantwortlich ist. Das gesamte Moment für einen gestörten Zustand ohne Übergang,  $[P]_{ii}$ , verursacht die kohärente Streustrahlung ohne Frequenzverschiebung (Placzek (1934)).

Für die Berechnung des Übergangsmomentes erster Ordnung  $[P^{(1)}]_{if}$  (A1.14) müssen lediglich Reihenentwicklungen für die Funktionen  $\Psi_i^{(0)}$ ,  $\Psi_f^{(0)}$  (A1.2) und  $\Psi_i^{(1)}$ ,  $\Psi_f^{(1)}$  (A1.9) und die Dirac-Notation (A1.10) eingesetzt werden. Auf diese Weise kann man das Übergangsmoment  $[P^{(1)}]_{if}$  als Reihenentwicklung von zeitunabhängigen Übergangsmomenten  $P_{if} = \langle \Psi_f | \mathbf{P} | \Psi_i \rangle$  darstellen. Nach der Kleinschen Regel (Klein (1927)) werden anschließend die komplexen Dipol-Übergangsmomente mit der klassischen Strahlung eines reellen Dipols in Zusammenhang gebracht. Anhand der zeitabhängigen Koeffizienten in der Reihe für das reale Übergangsmoment können dann einzelne Terme der Rayleigh-, Stokes-Raman- und Anti-Stokes-Raman-Streuung zugeordnet werden. Betrachtet man schließlich die einzelnen Komponenten x,y und z des Vektors  $\mathbf{E}_{im}$  für die Streuung relevanten Teil von  $[P^{(1)}]_{if}$ , so ergibt sich ein Zusammenhang  $[P^{(1)}]_{if} = [\mathbf{a}]_{if} \times \mathbf{E}$ , wobei  $[\mathbf{a}]_{if}$  ein Tensor ist, in den die verschiedenen  $[P]_{if}$  eingehen. Auf diese Weise könnte die sogenannte Übergangspolarisierbarkeit  $[\mathbf{a}]_{if}$  berechnet werden, wenn alle Energieniveaus und Wellenfunktionen des Systems bekannt wären. Die ausführlichen mathematischen Herleitungen hierzu finden sich im Lehrbuch von D.A. Long (Long (1977), Kap. 5.3).

#### Im Anhang A verwendete Literatur:

O. Klein, *ZS. f. Phys.* **41**, (1927) 407.

D.A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill International Book Company, London (1977).

G. Placzek, in *Handbuch der Radiologie* (2. Aufl.) Band VI/2, (1934) 205.



## Anhang B

### Publikationsliste der Autorin

- C. Viets und W. Hill  
Comparison of Fibre-Optic SERS Sensors with Differently Prepared Tips  
Sensors & Actuators B51 (1998), 92-99.
  
- M. Kahl, E. Voges, S. Kostrewa, C. Viets und W. Hill  
Periodically Structured Metallic Substrates for SERS  
Sensors & Actuators B51 (1998), 285-291.
  
- C. Viets und W. Hill  
Comparison of Fibre-Optic SERS Sensors with Differently Prepared Tips  
Proc. XVI<sup>th</sup> Int. Conf. on Raman Spectrosc., Cape Town, Sept. 6-11 (1998), 432-433.
  
- M. Kahl, E. Voges, S. Kostrewa, C. Viets und W. Hill  
Lithographically Structured Metallic Substrates for SERS  
Proc. XVI<sup>th</sup> Int. Conf. on Raman Spectrosc., Cape Town, Sept. 6-11 (1998), 380-381.
  
- C. Viets und W. Hill  
Single-Fibre Surface-Enhanced Raman Sensors with Angled Tips  
Journal of Raman Spectroscopy 31 (2000), 625-631.
  
- C. Viets und W. Hill  
Fibre-Optic SERS Sensors  
The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy 4 (Ed. 2) (2000), [www.ijvs.com]
  
- C. Viets, W. Hill, S. Kostrewa, M. Kahl und E. Voges  
Fibre-Optic SERS Sensors  
Proc. XVII<sup>th</sup> Int. Conf. on Raman Spectrosc., Beijing, Aug. 20-25 (2000), J. Wiley & Sons, Chichester (2000), 270-271.
  
- C. Viets, S. Kostrewa und W. Hill  
Fibre-Optic SERS Sensors  
Proc. Int. Symp. on Progress in Surface Raman Spectroscopy, Xiamen, Aug. 14-17 (2000), Xiamen University Press, 77-79.

- C. Viets und W. Hill  
Fibre-Optic SERS Sensors with Angled Tips  
Journal of Molecular Structure, in Druck.
  
- C. Viets und W. Hill  
Fibre-Optic SERS Sensors with Conically Etched Tips  
Journal of Molecular Structure, in Druck.

## **Dank**

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS) in Dortmund in der Zeit von Januar 1997 bis November 2000 durchgeführt. Dem ISAS danke ich für die Bereitstellung von Arbeitsplatz und Gerätschaften und dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie für den Großteil der Finanzierung dieser Arbeit über das Projekt 13N6886.

Als erstes möchte ich Herrn Prof. K. Niemax für die Ermöglichung dieser Arbeit danken. Herrn Prof. Dr. D. Suter danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ganz besonders danke ich Herrn Dr. W. Hill für die Korrektur des Manuskripts und für die wissenschaftliche Zusammenarbeit, ohne die diese Arbeit in dieser Form wahrscheinlich nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Dipl.-Phys. M. Kahl danke ich für die Ermöglichung der experimentellen Arbeiten unter Verwendung der Elektronenstrahlithographie sowie dem Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik der Universität Dortmund für die Möglichkeit, die dort vorhandenen Gerätschaften nutzen zu können.

Herrn Dipl.-Chem. S. Kostrewa danke ich für die Bereitstellung der Calix[8]aren-Verbindung.

Ebenfalls möchte ich mich bei den Mitarbeitern des ISAS, insbesondere denen in der Arbeitsgruppe 322, für ein gutes Arbeitsklima und für ihre Hilfsbereitschaft bedanken.

Besonders herzlich danke ich meinem Mann, Herrn Dr. J. Viets, für die kritische Durchsicht des Manuskripts und meinen Eltern für die Finanzierung meines Studiums. Außerdem möchte ich mich bei allen Familienangehörigen und Freunden für den seelischen Rückhalt bedanken, den sie mir stets geboten haben.