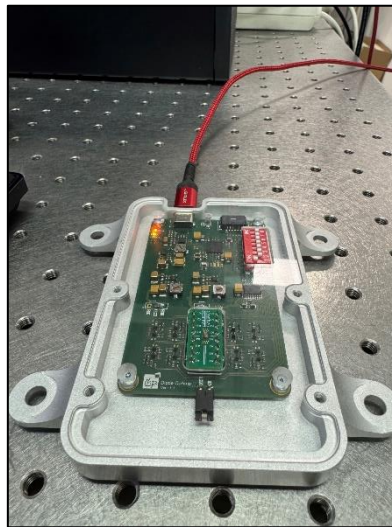


## Sachbericht

**Verbundname:** Elektronische Nasen für das Monitoring landwirtschaftlicher Flächen basierend auf miniaturisierten Arrays von Affinitätsensoren

**Akronym:** AgriNose

**Titel des Teilvorhabens:** Sensorentwicklung – AgriNose-BTU



**Zuwendungsempfänger**  
BTU Cottbus-Senftenberg

**Förderkennzeichen (FKZ)**  
03WIR3013A

**Laufzeit des Vorhabens**

01.01.2022 bis 31.12.2024

**Projektleitung**

Prof. Dr. Inga Anita Fischer

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

# Kurzbericht und eingehende Darstellung

## Inhaltsverzeichnis:

### 1. Übersicht

- 1.1. Aufgabenstellung
- 1.2. Anknüpfung an den wissenschaftlichen und technischen Stand
- 1.3. Ablauf des Vorhabens
- 1.4. Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit anderen Stellen
- 1.5. Projektstruktur
- 1.6. Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden
- 1.7. Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

### 2. Eingehende Darstellung

- 2.1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele
- 2.2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises
- 2.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit
- 2.4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans
- 2.5. Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen
- 2.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

## **1. Übersicht**

### **1.1 Aufgabenstellung**

Die frühzeitige Erkennung von Pflanzenkrankheiten mit möglichst kostengünstigen Nachweisverfahren und möglichst schon vor dem Auftreten optischer Symptome ist von hoher Bedeutung für den Pflanzenschutz und kann deutliche Einsparungen im Einsatz von Pflanzenschutzmitteln bewirken. Ziel unseres Gesamtvorhabens war die Entwicklung einer elektronischen Nase zur Diagnose von Pflanzenkrankheiten speziell im Winterroggen über Änderungen in den Emissionen von leichtflüchtigen organischen Verbindungen (volatile organic compounds, VOCs). Die elektronische Nase sollte auf der Basis von Halbleitersensoren realisiert werden, um kostengünstige Herstellungsverfahren der Mikroelektronik nutzen zu können.

In der elektronischen Nase kommen (plasmonische) Affinitäts-Chemosensoren zum Einsatz, deren Entwicklung und Charakterisierung Gegenstand des Teilvorhabens war, über das hier berichtet wird. Hauptaufgaben innerhalb des Teilvorhabens „Sensorentwicklung“ waren (1) die Auslegung der Einzelsensoren für den Einsatz in der elektronischen Nase, (2) die Entwicklung einer problemspezifischen Oberflächenfunktionalisierung und (3) die Funktionalisierung und Charakterisierung der elektronischen Nasen.

### **1.2 Anknüpfung an den wissenschaftlichen und technischen Stand**

Zahlreiche Pflanzenkrankheiten lassen sich über Änderungen in den VOC-Emissionen, also Emissionen von leichtflüchtigen organischen Verbindungen (volatile organic compounds), der betroffenen Pflanzen nachweisen. Die Analyse von VOC-Emissionen bietet ein hohes Potential, Pflanzenkrankheiten schon vor dem Auftreten erster optischer Symptome im Pflanzenbestand zu erkennen. Obwohl das Konzept der «Elektronischen Nase» im Kontext der Erkennung von Krankheiten seit Jahrzehnten erforscht wird (Wang et al., 2014, Shehada et al., 2016, Jonsson et al., 1997; Paolesse et al., 2006; Jansen et al., 2011; Li et al., 2019) sind kommerziell verfügbare elektronische Nasen selten.

Für die Detektion von biochemischen Substanzen allgemein sind optische Sensoren aufgrund ihrer Berührungslosigkeit, ihrer kurzen Messzeiten und ihrer guten Integrierbarkeit besonders attraktiv. Diese Sensorkonzepte werden üblicherweise als Affinitäts-Chemosensoren betrieben: an der Sensoroberfläche immobilisierte Rezeptoren (Oberflächenfunktionalisierung) binden möglichst selektiv an die nachzuweisende Substanz und bewirken eine Änderung des Brechungsindex in Oberflächennähe; diese Änderung wird optisch detektiert. In bereits kommerzialisierten plasmonischen Sensorkonzepten werden bislang nur die funktionalisierten plasmonischen Strukturen Chip-basiert hergestellt (Owen, 1997). Zum Auslesen und Auswerten ist in dem Fall eine externe Einheit wie ein Spektrometer erforderlich, hier war eine On-Chip-Integrierung angestrebt.

Ein prototypisches Einzelbauelement eines optoelektronischen Sensors wurde von den Antragstellenden realisiert (Augel et al., 2018) und im Rahmen des BMFTR-Projektes „Innovationscampus Elektronik und Mikrosensorik Cottbus (iCampus)“ auf industrielle Fertigungsprozesse übertragen (Mai et al., 2024). In unserem Ansatz für einen spektrometerlosen, integrierten Sensor werden plasmonische Nanolochgitter-Strukturen mit vertikalen Ge-Photodetektoren zu Sensoren kombiniert, die Messsignale in Photostrom-Änderungen übersetzen können, die ohne aufwändige Signalverarbeitung ausgelesen werden können. Zudem haben die Antragsteller Erfahrung mit der Entwicklung von Rezeptoren für Oberflächenfunktionalisierung (Mirsky, 2011) und deren präziser Positionierung auf der Sensoroberfläche (Mirsky, 2009).

### **1.3 Ablauf des Vorhabens**

Der Projektverlauf war durch Arbeitspakete im TP 1 – Sensorentwicklung, TP 2 – Oberflächenfunktionalisierung, TP 3 – Herstellung von Sensor-Arrays und TP 5 – Aufbau und Betreiben eines Felddemonstrators vorgegeben. Hierbei wurden in TP 1 und TP 3 Arbeiten zur Auslegung der Einzelsensoren für den Einsatz in der elektronischen Nase durchgeführt, innerhalb von TP 2 wurde die Entwicklung einer problemspezifischen Oberflächenfunktionalisierung realisiert, und Arbeiten zur Funktionalisierung und Charakterisierung der elektronischen Nasen wurden innerhalb von TP 3 sowie TP 5 durchgeführt.

### **1.4 Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Erstes wichtiges Ergebnis war es, die existierende Sensorik (plasmonische Nanolochgitter-Strukturen mit vertikalen Ge-Photodetektoren) mit Oberflächenfunktionalisierung durch Polymere in Konvergenz zu bringen. Für Sensorik dieser Art wird üblicherweise Gold als metallische Schicht verwendet, für Gold existieren daher standardisierte Verfahren zur Oberflächenmodifikation. Hier im Projekt musste allerdings TiN eingesetzt werden, da Gold in den industriellen Herstellungsprozessen, wie sie für die von uns angestrebte Sensorik benötigt wurden, nicht verwendet werden kann. Innerhalb des Projektes wurde erfolgreich eine geeignete Oberflächenmodifikation für TiN entwickelt und auf die Nanolochgitter übertragen. Die Arbeiten zur Auslegung der Einzelsensoren für den Einsatz in der elektronischen Nase zeigten zudem früh ein Anforderungsprofil für die Oberflächenmodifikation auf. So erwies sich ein zu hoher Brechungsindex einer Polymerbeschichtung als nachteilig, ebenso ergaben sich hohe Anforderungen an Reproduzierbarkeit der Schichtdicke und an Glattheit der Oberfläche. Auf Seiten der Sensorik erwiesen sich der Einstrahlwinkel des Lichts, der Kollimationsgrad und die Leistung als wichtigste Stellschrauben.

Bei der Entwicklung einer problemspezifischen Oberflächenfunktionalisierung erwies sich die Tatsache, dass der Winterroggen eine resiliente Pflanze mit sehr geringen VOC-Emissionen ist, als hinderlich. Zwar wurden durch den Projektpartner ATB potenzielle Marker-VOCs identifiziert, allerdings erst nach Anpassung der Methodik; eine Anpassung der Polymere an die krankheitsspezifischen VOCs konnte zeitlich nicht mehr erfolgen. Daher wurde die Erprobung des Sensorkonzeptes zur Detektion von Gasen unter Laborbedingungen durchgeführt, gleichzeitig wurde dem Projektpartner ATB ein kommerzieller Metalloxid Gassensor (BME680, Bosch) zur Verfügung gestellt, um die Einbindung in ein Monitoring-Konzept zu testen. Wir konnten die generelle Eignung unseres Sensorkonzeptes zum Einsatz in Gas-Sensorik demonstrieren, gleichzeitig zeigte sich auch der Nutzen und die Notwendigkeit eines solchen Sensors für ein Monitoringkonzept: die Sensitivität des kommerziellen Gassensors BME680 reichte für die zuverlässige Identifikation von Krankheits-Markern nicht aus.

Innerhalb des Projektes konnten also die Tragfähigkeit des Konzeptes einer elektronischen Nase auf der Basis von optoelektronischer Sensorik in Kombination mit einer Polymer-Oberflächenfunktionalisierung gezeigt werden. Dieses Konzept stieß bei Konferenzen auf sehr großes Interesse und führte auch zu einer Zusammenarbeit mit weiteren Stellen (FU Berlin sowie Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie Greifswald), um die Möglichkeiten der Oberflächenfunktionalisierung um Metal-Organic-Frameworks und plasma-basierte Polymerabscheidung ergänzen zu können. Eine Fortführung der Arbeiten auf der Basis weiterer Projektanträge ist geplant und in Vorbereitung.

## Literaturverzeichnis

- Augel, L., Kawaguchi, Y., Bechler, S., Körner, R., Schulze, J., Uchida, H., Fischer, I.A., 2018. Integrated Collinear Refractive Index Sensor with Ge PIN Photodiodes. *ACS Photonics* 5, 4586–4593. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b01067>
- Jansen, R.M.C., Wildt, J., Kappers, I.F., Bouwmeester, H.J., Hofstee, J.W., van Henten, E.J., 2011. Detection of Diseased Plants by Analysis of Volatile Organic Compound Emission. *Annu. Rev. Phytopathol.* 49, 157–174. <https://doi.org/10.1146/annurev-phyto-072910-095227>
- Jonsson, A., Winqvist, F., Schnürer, J., Sundgren, H., Lundström, I., 1997. Electronic nose for microbial quality classification of grains. *Int. J. Food Microbiol.* 35, 187–193. [https://doi.org/10.1016/S0168-1605\(96\)01218-4](https://doi.org/10.1016/S0168-1605(96)01218-4)
- Li, Z., Paul, R., Ba Tis, T., Saville, A.C., Hansel, J.C., Yu, T., Ristaino, J.B., Wei, Q., 2019. Non-invasive plant disease diagnostics enabled by smartphone-based fingerprinting of leaf volatiles. *Nat. Plants* 5, 856–866. <https://doi.org/10.1038/s41477-019-0476-y>
- Mai, C., Peczek, A., Kroh, A., Jose, J., Reiter, S., Wenger, C., Fischer, I. A., Towards a CMOS compatible refractive index sensor: cointegration of TiN nanohole arrays and Ge photodetectors in a 200 mm wafer silicon technology, *Optics Express* 32 (17), 29099-29111 (2024)
- Mirsky, V., 2011. Artificial Receptors for Chemical Sensors. Wiley-VCH.
- Mirsky, V.M., 2009. Combinatorial Development of Chemosensitive Conductive Polymers, in: Potyrailo, R.A., Mirsky, V.M. (Eds.), *Combinatorial Methods for Chemical and Biological Sensors, Integrated Analytical Systems*. Springer, New York, NY, pp. 315–330. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-73713-3\\_13](https://doi.org/10.1007/978-0-387-73713-3_13)
- Owen, V., 1997. Real-time optical immunosensors — A commercial reality. *Biosens. Bioelectron.* 12, i–ii. [https://doi.org/10.1016/0956-5663\(96\)89090-7](https://doi.org/10.1016/0956-5663(96)89090-7)
- Paolesse, R., Alimelli, A., Martinelli, E., Di Natale, C., D'Amico, A., D'Egidio, M. G., Fanelli, C., 2006. Detection of fungal contamination of cereal grain samples by an electronic nose. *Sens. Actuators B Chem.* 119(2), 425–430. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.12.047>
- Shehada, N., Cancilla, J.C., Torrecilla, J.S., Pariente, E.S., Brönstrup, G., Christiansen, S., Johnson, D.W., Leja, M., Davies, M.P.A., Liran, O., Peled, N., Haick, H., 2016. Silicon Nanowire Sensors Enable Diagnosis of Patients via Exhaled Breath. *ACS Nano* 10, 7047–7057. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03127>
- Wang, B., Cancilla, J.C., Torrecilla, J.S., Haick, H., 2014. Artificial Sensing Intelligence with Silicon Nanowires for Ultrasensitive Detection in the Gas Phase. *Nano Lett.* 14, 933–938. <https://doi.org/10.1021/nl404335p>

## 1.5. Projektstruktur

Im Gesamtvorhaben wurden die komplementären Möglichkeiten der beteiligten Partner bezüglich anwendungsorientierter Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Agrartechnik (ATB – Leibniz-Institut für Agrartechnik und Bioökonomie, Dr. Michael Schirrmann und Prof. Dr. Cornelia Weltzien), der Forschung und Entwicklung zu siliziumbasierten Systemen (IHP – Leibniz Institut für innovative Mikroelektronik, Prof. Dr. Christian Wenger), und der Entwicklung passender Algorithmen für Maschinelles Lernen zum Einsatz in mobiler Messtechnik (Photonics Insights GmbH, Daniel Heltzel, André Sprenger) mit der Expertise der beteiligten Fachgebiete der BTU Cottbus-Senftenberg kombiniert, um die Forschungsergebnisse zu realisieren.

Am Teilvorhaben waren die folgenden zwei Lehrstühle und Fachgebiete der BTU Cottbus-Senftenberg beteiligt.

- Fachgebiet Experimentalphysik und Funktionale Materialien (BTU-EFM) der Fakultät 1 MINT - Mathematik, Informatik, Physik, Elektro- und Informationstechnik, Prof. Dr. Inga Anita Fischer,
- Fachgebiet Nanobiotechnologie (BTU-NBT) der Fakultät Umwelt und Naturwissenschaften, Prof. Dr. Vladimir Mirsky

Das Fachgebiet BTU-EFM befasst sich mit der simulationsbasierten Auslegung, Herstellung und Charakterisierung von optoelektronischen Bauelementen und Sensoren auf der Basis der CMOS-kompatiblen Halbleiter Si, Ge und Sn. Thematischer Schwerpunkt ist die Entwicklung innovativer optoelektronischer Bauelemente (wie z. B. Sensoren, integrierte Lichtquellen oder Biosensoren). Es besteht eine enge Vernetzung zum Projektpartner IHP – Leibniz Institut für innovative Mikroelektronik, die über das AgriNose-Projekt hinausgeht. Insbesondere sind BTU-EFM und IHP Projektpartner im BMFTR-Projekt „Innovationscampus Elektronik und Mikrosensorik Cottbus (iCampus)“, ein Projekt innerhalb des Programms der Sofortmaßnahmen zum Strukturwandel. Innerhalb des iCampus-Projekts wurde die prinzipielle Entwicklung von mit industriellen Prozessen herstellbaren On-Chip-Sensoren geleistet, die im AgriNose-Projekt zu Affinitäts-Chemosensoren für optoelektronische Nasen weiterentwickelt wurden. Dadurch konnte das AgriNose-Projekt von Synergien mit dem Programm der Sofortmaßnahmen zum Strukturwandel profitieren.

Das Fachgebiet BTU-NBT fokussiert sich auf die Entwicklung von neuartigen Chemo- und Biosensoren (hauptsächlich auf Basis von Oberflächenplasmonenresonanz, neuartiger Oberflächen-plasmonenresonanzmikroskopie, elektrochemischen Transduktoren und leitenden Polymeren), sensor-relevanten Oberflächentechnologien (u. a. selbstassoziierte monomolekulare Schichten, Layer-by-Layer-Beschichtung, elektrochemische Polymerisierung, kovalente Immobilisierung und elektrisch-adressierbare Immobilisierung) und Materialien (inkl. neuartige chemosensitive Materialien und redox-aktive Verbindungen mit elektrisch-steuerbarer Affinität).

Das Projekt wurde am 01.01.2022 begonnen und am 31.12.2024 planmäßig abgeschlossen. Der fachliche Austausch der Projektpartner untereinander erfolgte in regelmäßigen Projekttreffen, die einmal pro Monat per Videokonferenz abgehalten wurden. Bei diesen Abstimmungstreffen wurden aktuelle Ergebnisse diskutiert und gemeinsame nächste Schritte geplant. Es erfolgten ferner regelmäßige Treffen in Präsenz, bei denen einmal pro Jahr zusätzlich Frau Dr. Böhme als Vertreterin des Projektträgers sowie Herr Dr. Maurer als Vertreter des Bündnisses Land-Innovation-Lausitz anwesend waren. In diesem erweiterten Teilnehmerkreis berichteten alle Projektpartner über den aktuellen Stand. Es fanden zudem zwei Workshops in Präsenz statt. Gegenstand des ersten Workshops war die Festlegung der nachzuweisenden VOCs, dieser Workshop fand in der Mitte des zweiten Projektjahres statt. Gegenstand des zweiten Workshops war die Festlegung der Zielsetzung für die Integration

von AgriNose ins Monitoringsystem. Dieser Workshop fand am 11.07.2024 statt. Die zugehörigen Gesamtmeilensteine wurden, ebenso wie die Meilensteine für unser Teilvorhaben, erreicht. Datenaustausch und Datenablage erfolgten über ein Repository (BTU-Cloud), zu dem alle Projektpartner Zugang hatten. Ferner wurde über die Projektergebnisse bei den regelmäßigen Treffen aller Bündnispartner des Bündnisses Land-Innovation-Lausitz berichtet.

#### **1.6 Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden**

Im Rahmen des Projektes iCampus wurde den Projektpartnern BTU-EFM und IHP im Jahr 2024 ein europäisches Patent zum On-Chip-Brechungsindexsensor erteilt, damit basiert die Realisierung des Sensors auf Schutzrechten der Partner im Gesamtvorhaben.

#### **1.7 Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste**

Für die Forschungsaufgaben wurden Publikationen den jeweiligen Themen in einschlägigen Fachpublikationen sowie über Suchdienste wie „google scholar“ (<https://scholar.google.de>) identifiziert. Die Veröffentlichungen der Projektpartner im Teilvorhaben sind in Punkt 2.6 dieses Berichts gelistet.

## 2. Eingehende Darstellung

### 2.1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

In diesem Abschnitt werden die Projektergebnisse den geplanten Arbeitspaketen (siehe Gantt-Chart) zugeordnet, und die Zielerreichung wird diskutiert.

	BTU-EFM													
	BTU-NBT													
			2022						2023			2024		
		Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	Q12	
<b>TP1 – Sensorentwicklung</b>														
AP 1.1 Optimierung des Sensorkonzepts für oberflächennahe Brechungsindexänderungen (1)														
AP 1.2 Optimierung von Lichtquelle und Einstrahlwinkel														
AP 1.3 Optimierung des Sensorkonzepts für oberflächennahe Brechungsindexänderungen (2)														
<b>TP2 – Oberflächenfunktionalisierung</b>														
AP 2.1 Entwicklung spektroskopisches Monitoring von Adsorption auf Sensoroberfläche														
AP 2.2 Direkte Oberflächenmodifikation														
AP 2.3 Entwicklung molekularer Ankergruppen für Polymerschicht														
AP 2.4 Funktionalisierung der Polymerschicht mit Rezeptorengruppen (4-6 Typen)														
AP 2.5 Funktionalisierung der Polymerschicht mit weiteren Rezeptorengruppen (4-6 Typen)														
<b>TP3 – Herstellung von Sensor-Arrays</b>														
AP 3.2 Elektrooptische Charakterisierung der Bauelemente														
AP 3.3 Aufbau der Sensorarrays														
AP 3.4 Charakterisierung der Sensorarrays														
AP 3.5 Beschichtung von Sensorelementen mit ersten 4-6 Typen von Rezeptoren														
AP 3.6 Beschichtung von Sensorelementen mit weiteren 4-6 Typen von Rezeptoren														
<b>TP5 – Aufbau und Betreiben eines Felddemonstrators</b>														
AP 5.1 Einbringen simulierter und gemessener Sensordaten														
AP 5.2 Optimierung der Oberflächenbeschichtung														

#### 2.1.1 AP 1.1: Optimierung des Sensorkonzepts für oberflächennahe Brechungsindexänderungen Teil 1 (BTU-EFM)

**Zielsetzung:** Das Sensorbauelement soll durch Geometrieangepassung speziell für die Detektion oberflächennaher Brechungsindexänderungen optimiert werden, diese Arbeiten werden simulationsbasiert durchgeführt und dienen einer Bauelementspezifikation speziell für die hier angestrebte Messaufgabe.

**Ergebnis:** Die Anforderungen, die sich generell durch oberflächennahe Brechungsindexänderungen ergeben, wurden untersucht, eine weitergehende Bauelementspezifikation erfolgte im AP 1.3 und AP 3.2.

Die Detektion von leichtflüchtigen organischen Substanzen (VOCs) sollte im Rahmen des Vorhabens durch die Änderung des Brechungsindex von Polymeren erfolgen, mit denen die Oberflächen der TiN Nanolochgitter der angestrebten Sensoren bedeckt wurden. Die hierfür geeigneten Polymere haben zumeist einen relativ hohen Brechungsindex (laut Literatur zwischen 1,6 und 2,1), hierfür waren die Bauelemente bislang nicht ausgelegt. Daher wurden umfangreiche Simulationen zunächst auf der Basis von Literaturwerten für die verwendeten Polymere durchgeführt, um die Sensorantwort auf eine Änderung des Brechungsindex als Folge der Adsorption von Gasmolekülen im Polymer vorherzusagen und zu optimieren.

Es zeigte sich, dass ein hoher Brechungsindex die Signalstärke reduziert und damit die Empfindlichkeit des Sensors verschlechtert. Außerdem verschiebt sich der Arbeitspunkt zu größeren Wellenlängen. Hierbei muss jedoch darauf geachtet werden, dass eine Wellenlänge von 1550 nm nicht überschritten wird, da die Ge-Photodetektoren, die das optische Signal in einen Photostrom umwandeln, nur bis zu dieser Wellenlänge betrieben werden können. Ferner ist eine hohe Absorption in einer Polymerschicht von Nachteil. Diese Randbedingungen schränken die Anzahl der verwendbaren Polymere ein und flossen in die weiteren Entwicklungsaufgaben ein.

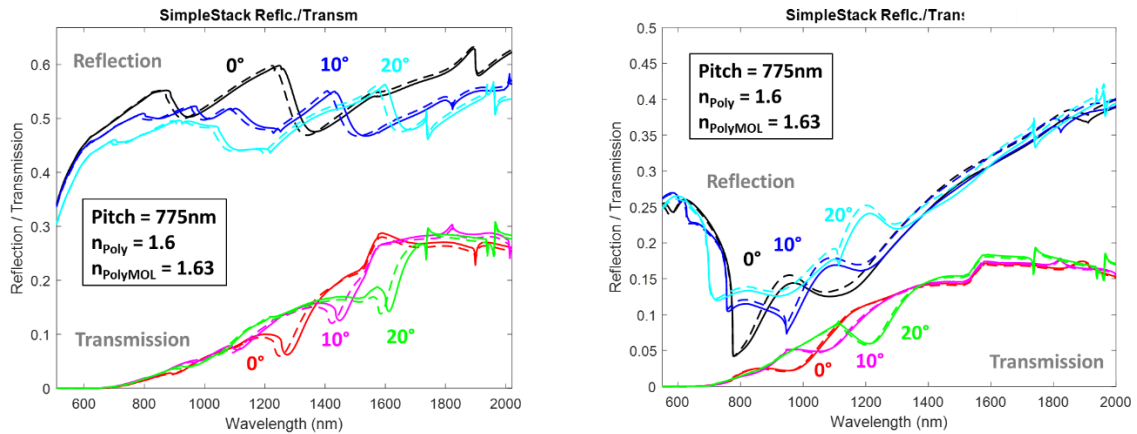


Abb. 2.1: Vergleich der erwarteten Sensoreigenschaften (Reflexions- und Transmissionsspektren) bei veränderlichem Einstrahlwinkel von einer Polymerschicht, die den gesamten Halbraum oberhalb des Nanolochgitters ausfüllt, (a) und einer Polymerschicht mit einer Dicke von 100 nm (b).

### 2.1.2 AP 1.2 Optimierung von Lichtquelle und Einstrahlwinkel (BTU-EFM)

**Zielsetzung:** Die Lichtquelle soll hier simulationsbasiert optimiert werden, unter den Randbedingungen, die durch den Markt gegeben sind.

**Ergebnis:** Aus den Mess- und Simulationsergebnissen konnten folgende Anforderungen an die Lichtquelle abgeleitet werden:

- Hoher Kollimationsgrad, da sich die optischen Eigenschaften des TiN Nanolochgitters mit dem Einstrahlwinkel stark verändern
- Wellenlänge von 1310 nm, um eine möglichst große Wellenlänge zu haben und um ausnutzen zu können, dass für diese Wellenlänge aufgrund ihrer hohen Relevanz für die Telekommunikation zahlreiche günstige Lichtquellen zur Verfügung stehen
- Leistung im Bereich von 50 mW, um geringere Signalintensität bei Verwendung von Polymeren mit hohem Brechungsindex kompensieren zu können.

In Simulationen und Experimenten wurde eine Erhöhung des Einstrahlwinkels als wichtigstes Instrument zur Verbesserung der Empfindlichkeit des Sensors identifiziert, da aber auch eine Erhöhung des Einstrahlwinkels den Arbeitspunkt zu größeren Wellenlängen verschiebt, ist dieser Mechanismus in unserem angestrebten Bauelement nur begrenzt nutzbar.

Aus der erwarteten Sensorantwort bei einer Brechungsindexänderung von 0.03 in einem Polymer mit einem Brechungsindex von  $n = 2.1$  (worst case) wurde bei einer eingestrahnten Leistung von 50 mW eine zu erwartende Änderung im Photostrom von  $I = 50 \mu\text{A}$  berechnet. Damit ist das Signal um einen Faktor 1000 höher als der Dunkelstrom der Bauelemente. Die Anforderungen an die hohe Leistung der Lichtquelle machten es schlussendlich erforderlich, eine zusätzliche Lichtquelle zu beschaffen. Diese ergänzte die bestehende Superkontinuums-Lichtquelle und ermöglichte Messungen unter Bedingungen, die einem Betrieb in einem späteren Sensorsystem ähneln.

### 2.1.3. AP 1.3 Optimierung des Sensorkonzepts für oberflächennahe Brechungsindexänderungen Teil 2 (BTU-EFM)

**Zielsetzung:** Hier sollte in einem zweiten Schritt die Geometrie des Sensorbauelements erneut angepasst werden, um etwaigen Entwicklungen in den Arbeitspaketen 2.2 und 2.3 Rechnung tragen zu können.

**Ergebnis:** Poly-N-Methylaniline (PNMA) und Polyacrylic-acid/Polyallylamine-hydrochloride (PAA/PAH) für Einsatz im Brechungsindex geeignet. Ein Pitch von 800 nm für die NHAs bietet eine Resonanz im Absorptionsspektrum der Ge-Diode bei einem 30° Einfallswinkel auch bei relativ hohem Brechungsindex.

Um im zweiten Optimierungsschritt die Geometrieparameter optimal zu wählen, wurden zunächst sechs der in AP 2.2 und 2.3 vom Projektpartner BTU-NBT untersuchten und potentiell zu verwendenden Polymere auf unstrukturierte Gold/Glas & TiN/Si Proben aufgebracht und optisch mittels Ellipsometrie vermessen. Die Ergebnisse wurden anschließend mit Software-Tools gefittet, um die optischen Eigenschaften als Brechungsindizes zu ermitteln. Es zeigten sich bei einigen der so abgeschiedenen Polymere hohe Oberflächeninhomogenitäten. Da dies zu Streuung und damit bei einem Sensorkonzept, das auf Transmission von Licht durch die Polymerschicht beruht, zu Verlust von Signalintensität führt, wurden solche Polymere nicht weiter untersucht.

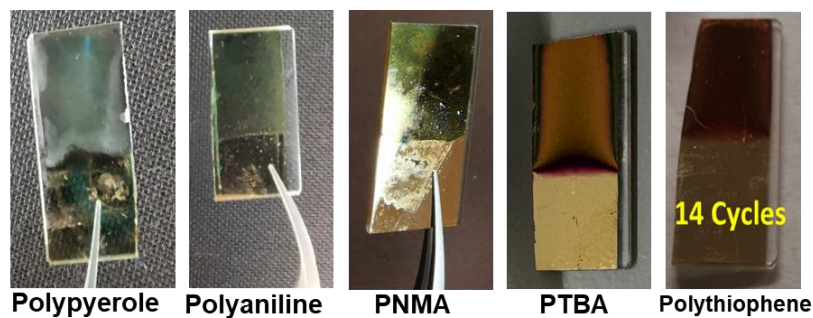


Abb. 2.2: Auswahl der zu untersuchenden Polymere

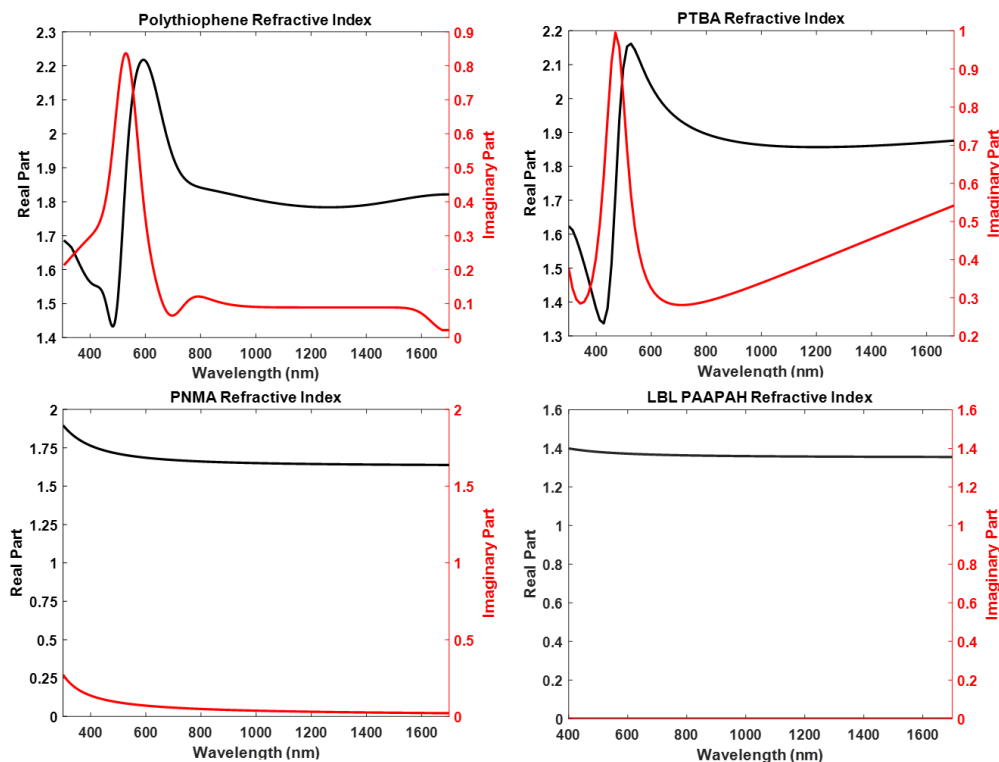


Abb. 2.3: Brechungsindizes der vermessenen Polymere

Bei den verbleibenden vier Polymeren (1) Polythiophene, (2) Poly-3-thienylboronic acid (PTBA), (3) Poly-N-Methylaniline (PNMA) und (4) Polyacrylic-acid/Polyallylamine-hydrochloride (PAA/PAH) ließ die niedrige Oberflächenrauigkeit eine Messung des

Brechungsindex mittels spektrometrischer Ellipsometrie zu. Die starke Absorption in Polythiophen- und PTBA-Schichten erschwert allerdings deren Einsatz in Kombination mit unseren optischen Sensoren deutlich, diese Polymere wurden nicht weiter untersucht. Wie in Abb. 2.4. gezeigt, führt selbst bei dem vergleichsweise wenig absorbierenden PNMA bereits eine Schichtdicke von 90 nm zu erheblicher Intensitätsminderung des Messsignals.

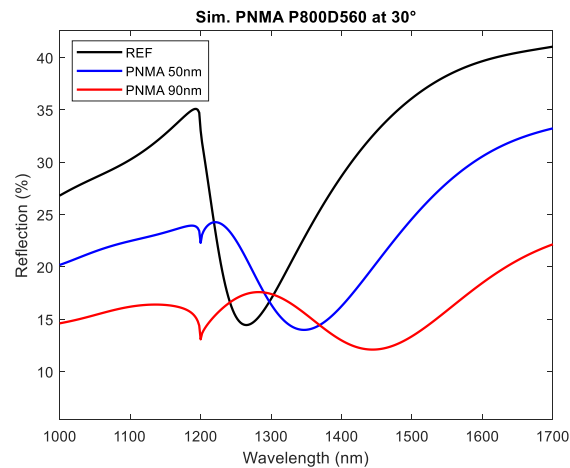


Abb. 2.4: Simulation eines TiN-NHAs mit Pitch 800nm und Lochdurchmesser 560nm. Die Kurve in schwarz zeigt die Reflektion der „Referenz“ ohne Polymerbeschichtung, in blau mit einer 50nm und in rot einer 90nm PNMA Beschichtung. Mit steigender PNMA Schicht wird die Resonanz breiter und schwächer. Die Resonanz für eine 50nm PNMA Schicht liegt bei ca. 1350nm.

Hinsichtlich der Randbedingungen durch den Brechungsindex des Polymers, des Einstrahlwinkels zur Verbesserung der Steilheit der Resonanz und der Wellenlänge bei der die Messung im fertigen Sensor stattfinden soll, wurde die zur untersuchende Pitchgröße auf 800 nm und der Lochdurchmesser auf 560 nm eingeschränkt.

#### 2.1.4. AP 2.1 Entwicklung spektroskopisches Monitoring der Adsorption auf Sensoroberfläche (BTU-NBT)

**Zielsetzung:** Es wird eine Methode entwickelt, um die Bildung von Polymerschichten auf der Metalloberfläche von Nanolochgittern elektrochemisch und durch die Verschiebung der plasmonischen Bande dieser Schicht mit Nano-Löchern zu kontrollieren

**Ergebnis:** Die Oberflächenmodifizierung durch elektrochemische Polymerisation kann durch elektrochemischen Techniken quantitativ überwacht werden kann.

Die Abscheidung der Rezeptorschichten erfolgte durch zwei grundlegende Techniken: (i) elektrochemische Polymerisation, (ii) Schicht-für-Schicht-Abscheidung (layer-by-layer, LbL).

Der erste Ansatz wurde für die Abscheidung von leitfähigen Polymeren verwendet. Diese Materialien sind elektrochemisch aktiv; daher bot es sich an, elektrochemische Methoden zur Überwachung der Ablagerung und zur Untersuchung der Menge des abgeschiedenen Polymers zu verwenden. Die Polymerabscheidung durch Anlegen wechselnder Spannung führt zur Bildung einer relativ homogenen Polymerschicht, aber man kann aus diesen Daten keine quantitative Analyse der Menge des abgeschiedenen Polymers vornehmen. In ersten Experimenten wurde die Menge des abgeschiedenen Polymers aus seiner elektrochemischen Aktivität nach Abscheidung im Elektrolyten ohne Monomere berechnet. Die Ergebnisse wurden mit der Elektronenmikroskopie verglichen. Dieser Vergleich zeigte, dass ein solcher Ansatz zu einer starken Unterschätzung der Menge des abgeschiedenen Polymers führt. Wahrscheinlich ist nicht die gesamte Menge des abgeschiedenen Polymers elektrochemisch

aktiv. Das Problem wurde durch Elektropolymerisation im potentiostatischen Modus gelöst, in diesem Fall erhält man den Wert der Gesamtladung, die für die Monomeroxidation verwendet wird. Basierend auf der Faraday-Gleichung und unter der Annahme, dass die Gesamtmenge des synthetisierten Polymers an der Oberfläche adsorbiert wird, kann man die entsprechende Polymerdicke abschätzen. Ein Vergleich mit der Elektronenmikroskopie zeigte, dass ein solcher Ansatz korrekte Daten liefert. Mit Hilfe eines solchen Monitorings wurde eine Bildung von Polymerschichten mit der erforderlichen Dicke erreicht.

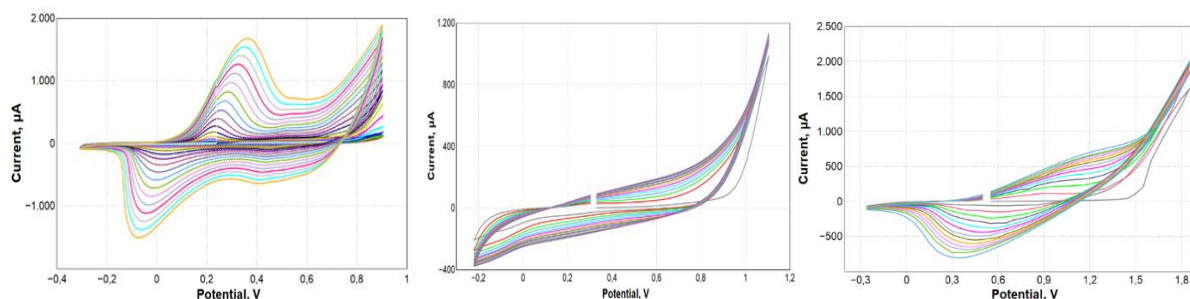
Die Überwachung der Dicke von Polymeren, die durch schichtweise Abscheidung hergestellt werden, ist eine schwierigere Aufgabe, die zusätzlich durch die Auswahl von leitenden Schichten aus TiN erschwert wurde, die eine optimale SPR-Wirkung bei Wellenlängen außerhalb des Bereichs der üblichen UV-Vis-Spektralphotometer aufweisen. Daher wurde ein elektrochemischer Ansatz zur Analyse der Oberfläche getestet. Die Aufgabe wurde durch die Abwesenheit von Literaturdaten über die Eigenschaften von TiN-Elektroden und durch das Vorhandensein einer isolierenden Schicht auf der Oberfläche erschwert.

### **2.1.5. AP 2.2 Direkte Oberflächenmodifikation durch elektrochem. Polymerisierung und Layer-by-Layer Deposition (BTU-NBT)**

**Zielstellung:** Für Sensorik dieser Art wird üblicherweise Gold als metallische Schicht verwendet, für Gold existieren standardisierte Verfahren zur Oberflächenmodifikation. Hier im Projekt muss allerdings TiN eingesetzt werden, da Gold in den industriellen Herstellungsprozessen, wie sie für die von uns angestrebte Sensorik benötigt werden, unter keinen Umständen verwendet werden kann. Daher muss eine geeignete Oberflächenmodifikation für TiN überhaupt entwickelt werden.

**Ergebnis:** Geeignete Oberflächenmodifikationen wurden entwickelt, die Ergebnisse sind Gegenstand einer Publikation ("Deposition of Polymers on Titanium Nitride Electrodes". *Coatings* 2023, 14, 215.)

Die direkte Oberflächenmodifizierung wurde mittels elektrochemischer Polymerisation und LbL-Abscheidung durchgeführt. Die Beispiele für elektrochemische Abscheidung (Polyanilin, Polypyrrol und Polythiophen) sind in Abb. 2.5 gezeigt. Diese Verbindungen stellen die Hauptklassen von leitfähigen Polymeren dar. Das Wachstum der elektrochemischen Aktivität deutet auf eine Polymerabscheidung hin. Die Entwicklung des Abscheideverfahrens erforderte eine Optimierung der elektrochemischen Bedingungen, der Elektrolyt- und Oberflächenbehandlung (AP 2.3). Nach unserem Kenntnisstand ist dies der erste Nachweis der elektrochemischen Abscheidung von Polymeren auf TiN-Elektroden.



**Abb. 2.5.** Elektrochemische Synthese von Polyanilin, Polypyrrol und Polythiophen durch Potentialzyklen. Abhängig von der Zyklusdauer und der Anzahl der Zyklen kann die benötigte Polymerdicke eingestellt werden.

Das erste Experiment mit LbL-Abscheidung hat gezeigt, dass manuell präparierte Polymerfolien, die aus 5-10 Doppelschichten bestehen, viel zu dünn für Anwendungen in den Sensoren sind. Da eine Abscheidung jeder Doppelschicht ca. 15 Minuten dauert, wurde ein

automatisches Abscheidesystem entwickelt (Abb. 2.6). Die optimierte fluidische Konfiguration schließt einen Kontakt von anionischen und kationischen Polymeren in Ventilen und Schläuchen aus (solche Kontakte führen zur Bildung von unlöslichen Verbindungen, die den Durchfluss blockieren). Das System bietet die Möglichkeit, bis zu 300 polymere Doppelschichten abzuschneiden. Weitere Tests haben jedoch ergeben, dass eine hohe Anzahl von Doppelschichten auch zu einer inhomogenen Beschichtung mit erhöhter Oberflächenrauigkeit führen kann.

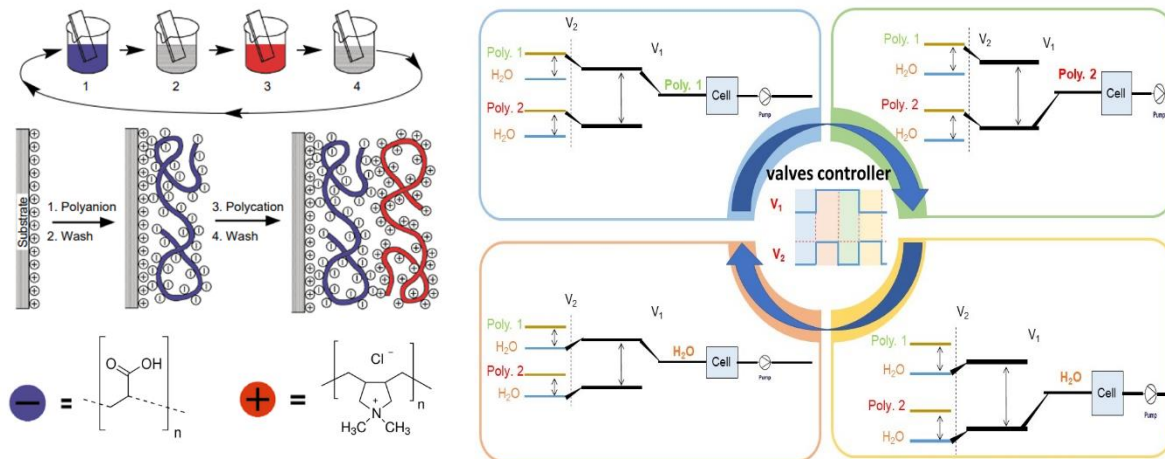


Abb. 2.6. LbL-Abscheidung im manuellen Modus (links) und ein System zur automatisierten Abscheidung in der Durchflusszelle (rechts).

### 2.1.6. AP 2.3 Entwicklung molekularer Ankergruppen für Polymerschicht (BTU-NBT)

**Zielstellung:** Für die Stabilität des Polymerfilms, der Gegenstand von AP 2.2 ist, ist eine hohe elektrische Ladung der Oberfläche erforderlich. Es ist anzunehmen, dass hierfür die Entwicklung einer kovalent immobilisierten Ankerschicht darunter notwendig ist, für die Derivate von tri-Methoxysilanen oder Phosphonaten verwendet werden können. Diese Entwicklung ist Gegenstand des Arbeitspaketes.

**Ergebnis:** Zwar sind keine Ankerschichten notwendig, die Oberfläche von TiN muss aber gereinigt werden.

Zur Verwendung im Projekt war TiN als metallische Schicht ausgewählt worden. Die Adhäsion von Polymeren an dieser Oberfläche wurde bisher nicht untersucht. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass elektrochemisch polymerisierte Materialien stabile und stark adsorbierte Filme auf dieser Verbindung bilden. Dieser Effekt wurde für alle untersuchten Polymere beobachtet, obwohl diese Polymere sehr unterschiedliche Eigenschaften im Sinne ihrer Ladung und Hydrophobie aufweisen, während die Abscheidung unter wässrigen und organischen Bedingungen durchgeführt wurde. Die starke Adhäsion verschiedener Polymere an TiN ermöglicht es also, Polymere durch Elektropolymerisation ohne Verwendung zusätzlicher Klebeschichten abzuschneiden. Um jedoch eine effektive und reproduzierbare Polymerabscheidung durch diese Verfahren zu erhalten, ist es notwendig, eine isolierende Schicht auf der Oberfläche von TiN zu entfernen. Zahlreiche Versuche, unterschiedliche Ansätze zu verwenden, haben gezeigt, dass diese Isolierschicht durch die Behandlung mit Oxalat entfernt werden kann. Dieses Verfahren wurde untersucht und optimiert (Abb. 2.7). Der Spalt zwischen Oxidations- und Reduktionsspitzen der Redox-Probe wurde als quantitative Kenngröße für die Dicke (Widerstand) der Isolierschicht verwendet.

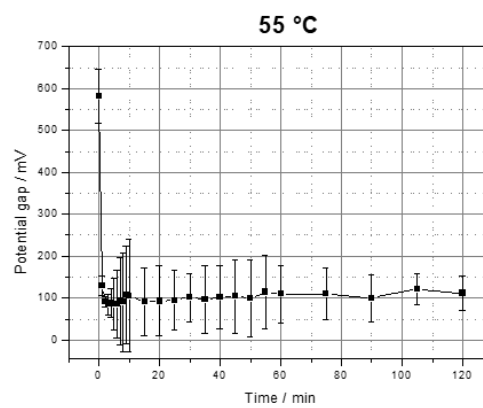
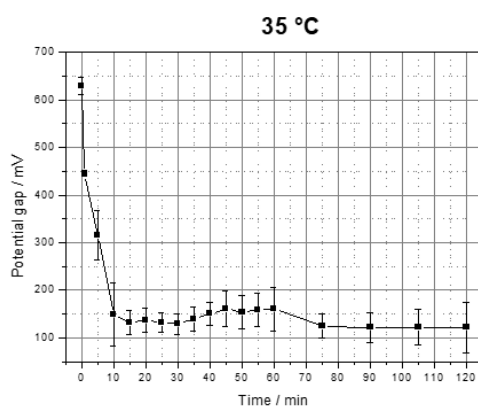
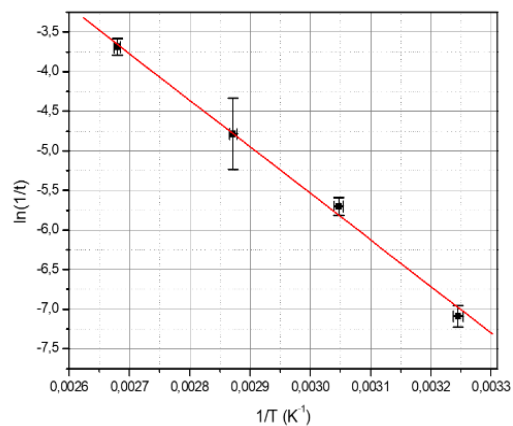
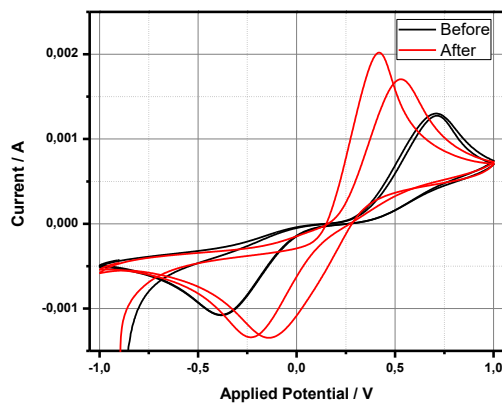


Abbildung 2.7: Zyklische Voltammetrie (oben links) der TiN-Elektrode vor (schwarze Kurven) und nach (rote Kurven) Oberflächenbehandlung in 10 mM Kaliumferro-/ferricyanid und 0,1 M KCl bei 50 mV/s (Potential angegeben vs. Ag/AgCl) und Einfluss des Oxalyten auf den Spalt zwischen Oxidations- und Reduktionspotentialspitzen bei unterschiedlichen Temperaturen (unten). Die Temperaturabhängigkeit des Behandlungsprozesses gehorcht dem Arrhenius-Diagramm.

### 2.1.7. AP 2.4 Funktionalisierung der Polymerschicht mit 4-6 Typen von Rezeptorgruppen (BTU-NBT)

**Zielstellung:** Weitere Modifikation der Polymere, um Oberflächen mit verschiedenen Rezeptor-Eigenschaften zu erhalten.

**Ergebnis:** Die Anforderungen des Sensors an die Eigenschaften der Polymere (siehe AP 1.3) machten es notwendig, hier einen Fokus auf die Optimierung der Polymere zu legen.

Strukturelle und optische Untersuchungen der in AP2.2 – AP2.3 (s.o.) entwickelten Beschichtungen hatten gezeigt, dass es notwendig ist, zusätzliche Kriterien für die Auswahl der entwickelten Rezeptorschichten einzuführen. Der Grund dafür ist, dass der optische Sensor, der auf Nanolöchern basiert, die in der dünnen leitenden Schicht angeordnet sind, stark homogene Beschichtungen mit einem betragsmäßig geringen Imaginärteil des Brechungsindex erfordert. Unter Berücksichtigung dieser Anforderungen war es notwendig, den Fokus der Arbeitspakete auf die Sensorbeschichtung zu verlagern und bereits synthetisierte Rezeptorschichten zusätzlich zu optimieren. Insbesondere betrachten wir eine elektrochemische Synthese von nichtleitenden Polymeren als einen perspektivischen Weg für diese Aufgabe, weil: (i) solche Polymere einen betragsmäßig geringen Imaginärteil des Brechungsindex haben; ii) die maximale Dicke dieser Polymere in der Regel in dem Bereich

liegt, der für den verwendeten Wandler optimal ist (einige Dutzend Nanometer); (iii) eine Erhöhung des lokalen transversalen Polymerwiderstands während einer Abscheidung ein weiteres Polymerwachstum an dieser Stelle verringert, daher wird erwartet, dass solche Schichten homogener sind.

Es wurden drei Arten von leitfähigen Polymeren und zwei Arten von LbL-abgeschiedenen Polymeren mit sehr unterschiedlichen chemischen Eigenschaften getestet. Zu den untersuchten Filmen aus leitfähigen Polymeren gehörten: Polyanilin (PANI), Polypyrrol (PPy) und Polythiophen (PTh). Es wurden zwei Arten der Polymerelektroabscheidung untersucht, um glatte, homogene Schichten mit guter Bindung an die TiN-Oberfläche zu erhalten. Die Polymerdicke wurde anhand der Faraday-Gleichung geschätzt. Die Ausbeute der elektrochemischen Reaktion wurde durch Vergleich der verbrauchten Ladung und der Oxidationsladung der abgeschiedenen Polymerschicht erhalten.

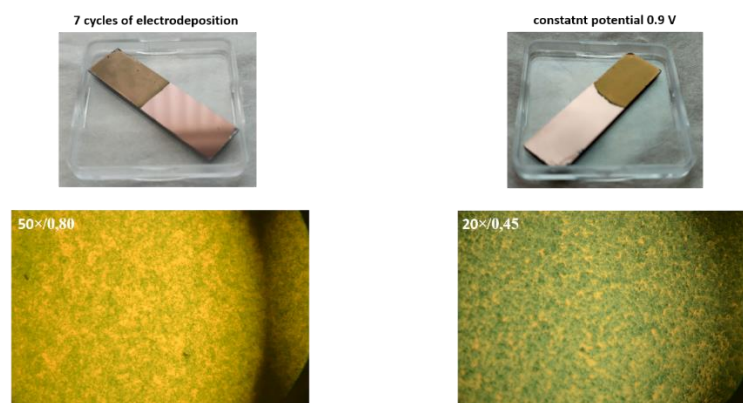


Abb. 2.8. Fotos und optische Mikroskopie von PANI-Filmen, die in potentiodynamischen und galvanostatischen Modi auf der TiN-Oberfläche abgeschieden wurden.

Die Abscheidung von PANI auf TiN führt zunächst zur Bildung von Inseln und zum weiteren Wachstum des Polymers um diese Inseln herum (Abb. 2.8). Daher kann man keine dünnen Polymerschichten abscheiden, während die Schichten mit einer minimalen Dicke, die erforderlich sind, um eine relativ homogene Schicht (in der lateralen Skala von Dutzenden von  $\mu\text{m}$ ) zu erhalten, einen so hohen Wert des Imaginärteil des Brechungsindex besitzen, dass sie in der optoelektronischen Nase keine Anwendung finden können. Daher wurde anstelle von Polyanilin sein Derivat Poly-N-Methylanilie für die weitere Verwendung ausgewählt, um das TiN-Nanoloch-Array (NHA) abzudecken (siehe AP 2.5). Dieses Polymer hat ähnliche Affinitätseigenschaften, ergibt aber dünne, glatte und homogene Filme.

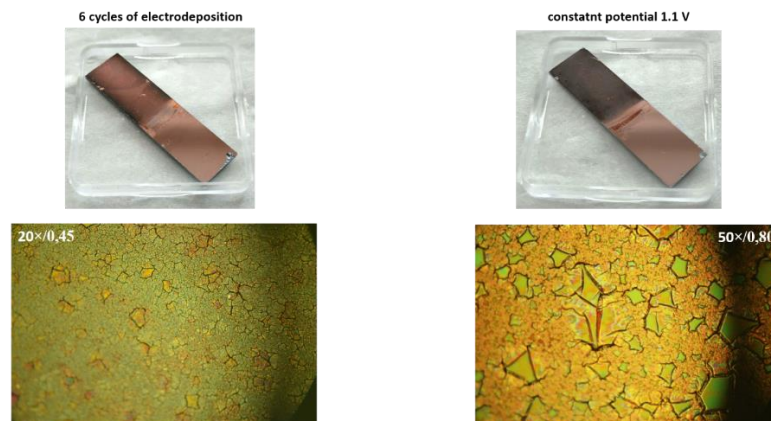


Abb. 2.9. Fotos und optische Mikroskopie von PPy-Filmen, die in potentiodynamischen und galvanostatischen Modi auf der TiN-Oberfläche abgeschieden wurden.

Die Schichten aus elektrochemisch synthetisiertem Polypyrrol weisen ebenfalls eine stark inhomogene Struktur auf (Abb. 2.9). Eine gewisse Verbesserung der Homogenität, die durch die Optimierung des elektrochemischen Abscheidungsmodus (unter Verwendung der potentiodynamischen Abscheidung anstelle der potentiostatischen) erreicht wurde, führte ebenfalls nicht zur Bildung des Polymerfilms mit geeigneten optischen und strukturellen Eigenschaften. Daher wurden diese Polymere trotz sehr vielversprechender Affinitätseigenschaften von der weiteren Untersuchung ausgeschlossen.

Die dünnen Schichten aus Polythiophen sehen sehr homogen aus (Abb. 2.10). Es wurde eine Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (bei 650 nm) von dünnen Schichten dieses Polymers durchgeführt, und es wurde ein deutlicher Resonanzpeak beobachtet (Abb. 2.11).

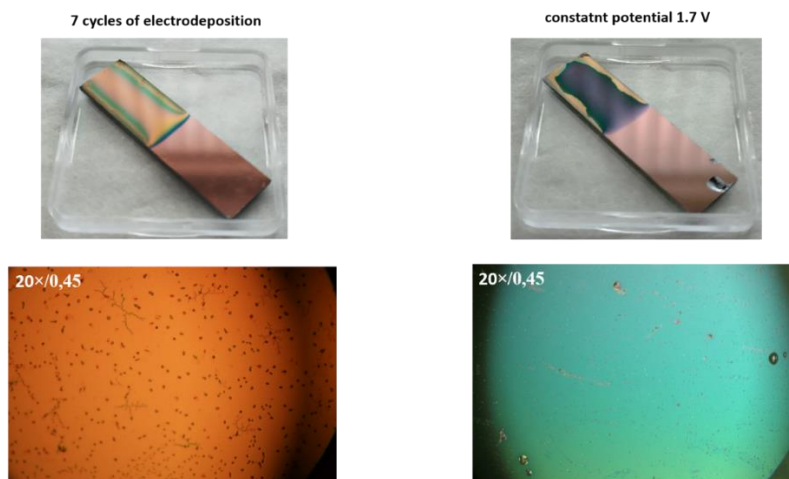


Abb. 2.10. Fotos und optische Mikroskopie von PTh-Filmen, die in potentiodynamischen und galvanostatischen Modi auf der TiN-Oberfläche abgeschieden wurden.

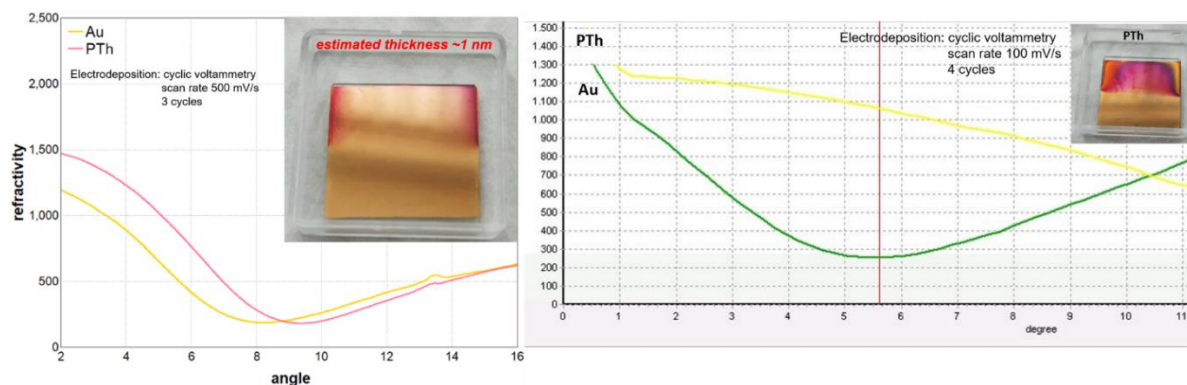


Abb. 2.11. SPR-Spektroskopie von PTh-Schichten bei 650 nm. Die dünne Schicht zeigt eine ausgeprägte Resonanz (links), die etwa 6-mal dickere Schicht (rechts) zeigt keine Resonanz.

Die LbL-Abscheidung von abwechselnden monomolekularen Schichten von entgegengesetzt geladenen Polymeren wurde manuell (Abb. 2.12) oder unter Verwendung eines automatisierten flussgesteuerten Systems, das im AP 2.2 beschrieben wurde, durchgeführt. Die Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten erfolgte elektrochemisch mittels zyklischer Voltammetrie (CV) und Impedanzspektroskopie (EIS). Die Daten für abgeschiedene Schichten aus Polyacrylsäure/Polydiallyldimethylammonium (PAA/PDDA) sind in Abb. 2.13 dargestellt. Die Ergebnisse für (PAA/PAK) sind ähnlich.

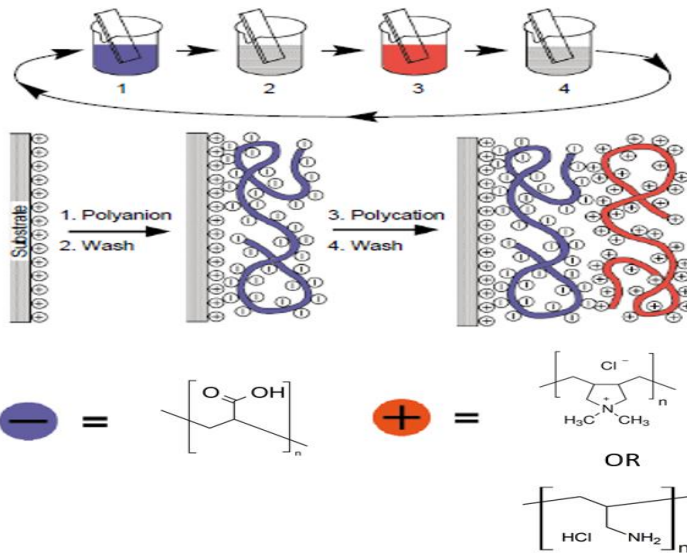


Abb. 2.12. Schema des Prozesses der Schichtabscheidung.

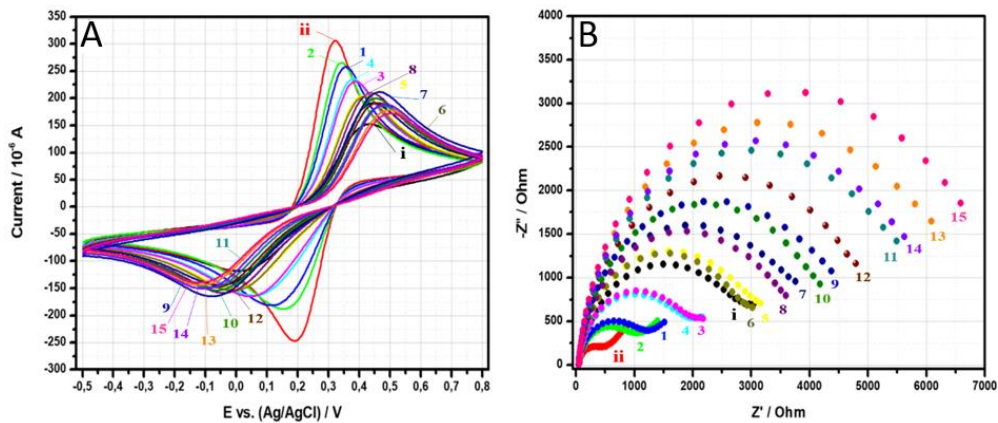


Abb. 2.13. Zyklische Voltammetrie (links) und Impedanzspektren (rechts), gemessen im Elektrolyten mit 1 M KCl, 1 mM  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 1 mM  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – mit unbehandelter TiN-Elektrode (i), nach 1 min Reinigung in 8%iger Oxalsäure (ii) und nach Abscheidung von PAA und PDDA, wobei die Zahlen die Anzahl der Polymerschichten angeben.

Die Abhängigkeiten der aus Impedanzspektren extrahierten elektrochemischen Widerstände sowie des Potential-Gaps in der zyklischen Voltammetrie von der Anzahl der Molekülschichten sind in Abb. 2.14 dargestellt. Die beobachteten systematischen Fluktuationen dieser elektrochemischen Parameter, die durch elektrostatische Beeinflussung der terminalen Polymerschichten verursacht werden, belegen Veränderungen des Ladungszeichens dieser Schichten.

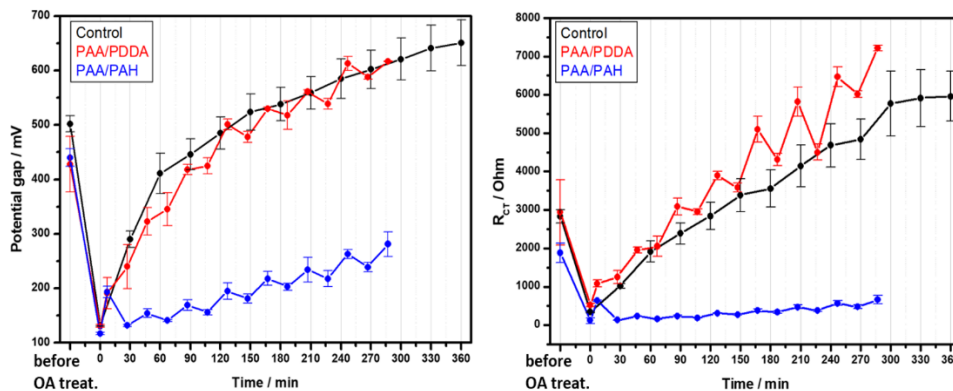


Abb. 2.14. Abhängigkeit des Potential-Gaps (links) und des Ladungsübergangswiderstands (rechts) nach 1 min Reinigung in 8%iger Oxalsäure und nach jeder Inkubation der TiN-Elektrode in der Polymerlösung. Rote Kurven entsprechen der Inkubation in PAA- und PDDA-Lösungen. Blaue Kurven entsprechen der Inkubation in PAA- und PAK-Lösungen. Die schwarzen Kurven entsprechen dem Kontrollexperiment, das die Entwicklung entsprechender elektrochemischer Parameter während der Exposition von OA-behandelten Elektroden gegenüber Luft charakterisiert

### 2.1.8. AP 2.5 Funktionalisierung der Polymerschicht mit weiteren 4-6 Typen von Rezeptorgruppen (BTU-NBT)

**Zielstellung:** Dieses Arbeitspaket beinhaltet die Präparation von komplexeren molekularen Beschichtungen. Das schließt die Modifikation mit funktionellen Gruppen ein, die bekannte Rezeptoreigenschaften besitzen.

**Ergebnis:** Identifikation von Polymeren, die den Anforderungen an Oberflächenbeschichtungen von optoelektronischen Sensoren genügen.

Die untersuchten Polymerbeschichtungen mit modifiziertem Rückgrat umfassen zwei Arten von leitfähigen Polymeren und ein LbL-abgeschiedenes Polymer. Als leitfähige Polymere wurden das PANI-Derivat Poly-N-methylanilin (PNMA) und das (PTh)-Derivat Poly-3-thienylboronsäure (PTBA) untersucht. PNMA gehört zu den bekannten Polymeren, während eine effektive elektrochemische Synthese von PTBA erstmals kürzlich vom Projektteilnehmer durchgeführt wurde. Im Gegensatz zu PANI ermöglicht PNMA wesentlich homogenere und glattere dünne Schichten (Abb. 2.15). Die PTBA-Schichten sind glatt, wenn sie insbesondere im potentiodynamischen Modus abgeschieden werden (Abb. 2.16). Diese beiden Arten von Polymerfilmen wurden auch für die weitere Abscheidung auf NHA ausgewählt.

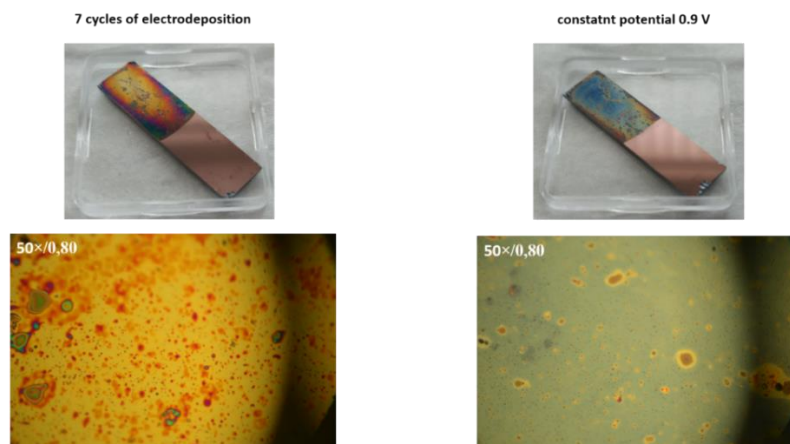


Abb. 2.15. Fotos und optische Mikroskopie von PNMA-Filmen, abgeschieden in potentiodynamischen und galvanostatischen Modi auf der TiN-Oberfläche.

Die Affinitätseigenschaften von PTBA wurden in einem anderen Projekt, in dem Polymerfilme und Polymernanopartikel verwendet wurden, gründlich charakterisiert. Es wurde eine hohe Affinität zu Diolen mit einer Bindungskonstante von  $\sim 10^3$  in wässrigen Lösungen beobachtet. Die selektive Affinität von PNMA-Folien wurde durch den Einfluss von Essig- und Ameisensäuredämpfen auf die Filmbeständigkeit nachgewiesen (Abb. 2.17).

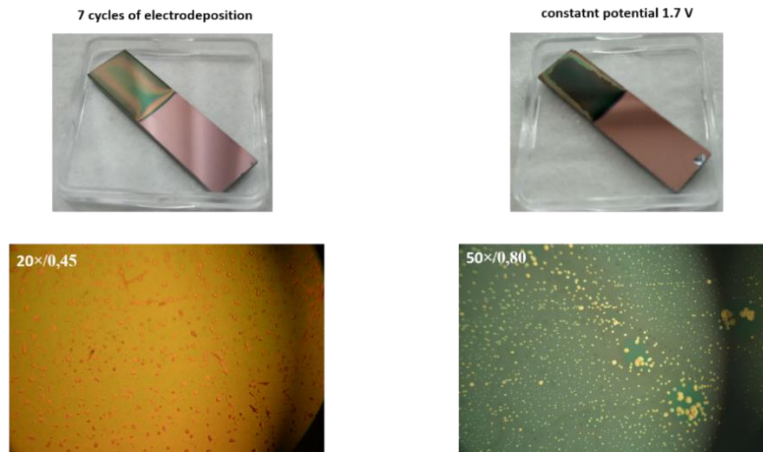


Abb. 2.16. Fotos und optische Mikroskopie von PThBA-Filmen, abgeschieden in potentiodynamischen und galvanostatischen Modi auf der TiN-Oberfläche.

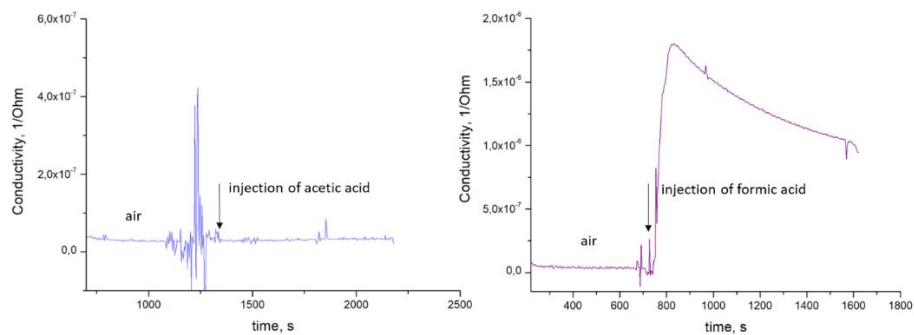
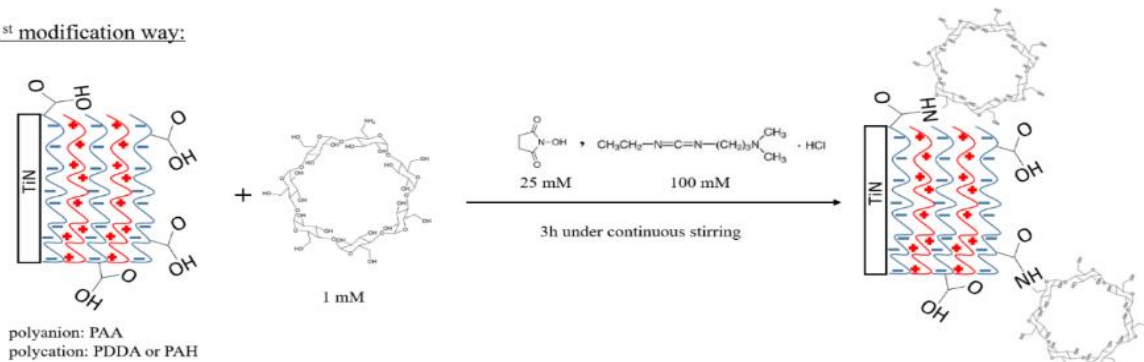


Abb. 2.17. Änderung der Leitfähigkeit nach Zugabe von Dampf aus Essigsäure (links) und Ameisensäure (rechts).

1<sup>st</sup> modification way:



2<sup>nd</sup> modification way:

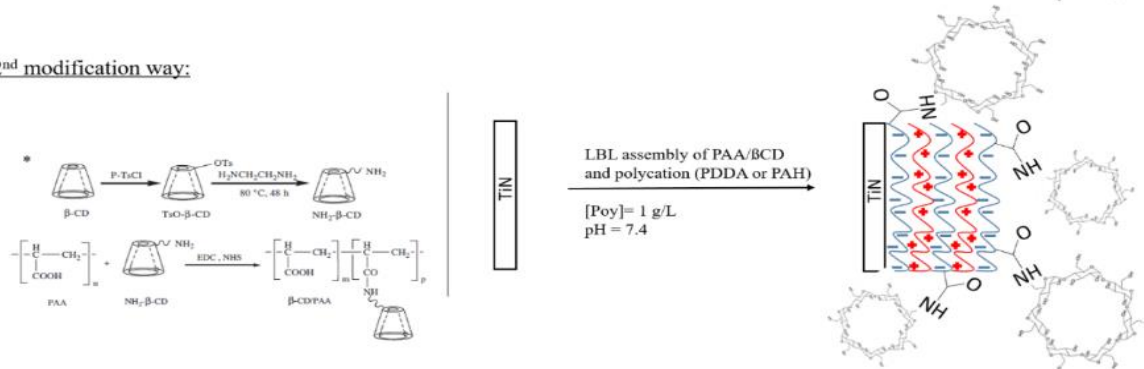


Abb. 2.18 Schematische Darstellung von zwei Strategien der βCD-Einbindung in LbL-Filme.

Einer der am häufigsten verwendeten molekularen Rezeptoren ist  $\beta$ -Cyclodextrin ( $\beta$ CD). Es wurden zwei Möglichkeiten für den Einbau in LbL-Schichten getestet: eine chemische Immobilisierung von  $\beta$ CD in bereits hergestellte Polymerfilme und eine Filmvorbereitung aus zwei Polymeren, von denen eines durch  $\beta$ CD modifiziert wurde (Abb. 2.18). Die Affinitätseigenschaften der erhaltenen Filme wurden durch Untersuchung des Einflusses von Decansäure auf ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Es wurde eine starke Bindung dieser Verbindung sowohl an  $\beta$ CD-modifizierte als auch an nicht modifizierte Filme beobachtet.

Die nach dem 1. Weg (Abb. 2.18) durchgeführte Oberflächenmodifikation wurde elektrochemisch überwacht (Abb. 2.19): Eine Erhöhung der Inkubation des durch Carbodiimid aktivierten Films mit Carboxygruppen in Gegenwart von Aminoderivat von  $\beta$ CD führt zu einer monotonen Erhöhung des Schichtwiderstandes. Dieser Effekt wurde für beide Folientypen beobachtet: PAA/PDDA und PAA/PAH.

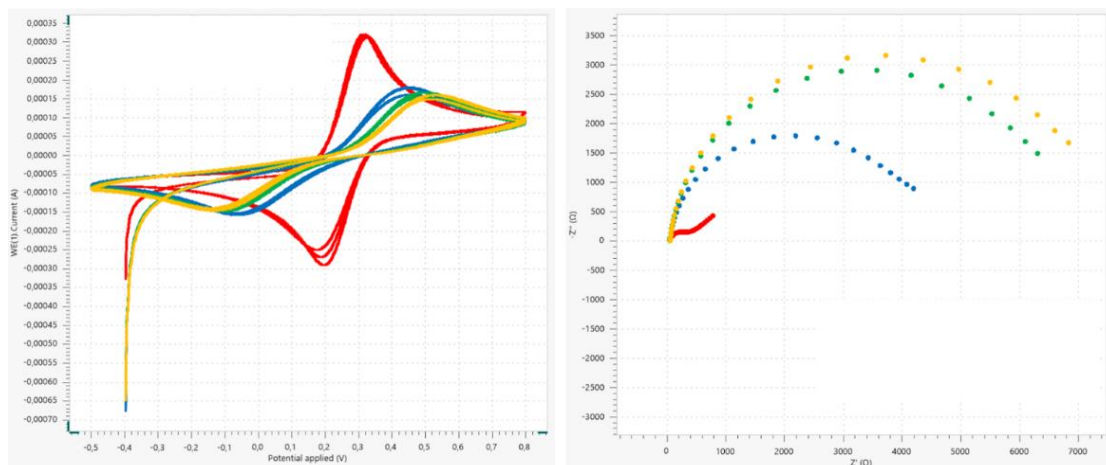


Abb. 2.19. Zyklische Voltammetrie (links) und Impedanzspektren (rechts), gemessen im Elektrolyten mit 1 M KCl, 1 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$ , 1 mM  $K_4[Fe(CN)_6]$  nach 1-minütiger Behandlung in 8%iger Oxalsäure (rote Kurve), Abscheidung von 15 Schichten PAA und PDDA (blaue Kurve), gefolgt von 30 min (grün) oder 3 h (gelb) Immobilisierung von  $\beta$ CD-COOH unter Aktivierung durch EDC/NHS.

Die Polymermodifikation durch  $\beta$ CD und eine Herstellung von LbL-Filmen aus diesem Polymer wurde ebenfalls durchgeführt.

### 2.1.9. AP 3.2 Elektrooptische Charakterisierung der Bauelemente (BTU-EFM)

**Zielstellung:** Die auf der Basis der ermittelten, optimierten Geometrie mit industriellen Fertigungsmethoden beim Projektpartner IHP gefertigten Sensorbauelemente sollen charakterisiert und hinsichtlich ihrer optoelektronischen Eigenschaften mit den Vorhersagen der Simulation abgeglichen werden. Eine geeignete Wellenlänge für den Betrieb der Sensorbauelemente wird ausgewählt.

**Ergebnis:** Festlegung der Betriebsparameter:

- 1) **Ausgewählte Polymere und deren Brechungsindizes:** PNMA ( $n \approx 1.6, k \approx 0.1$ ), LbL PAA/PAH ( $n \approx 1.35, k \approx 0.02$ )
- 2) **Geometrie des TiN-NHA:** Lochabstand  $P = 800$ , Lochdurchmesser  $D = 560\text{nm}$
- 3) **Einstrahlwinkel:** Zwischen  $20^\circ$  und  $30^\circ$
- 4) **Arbeitsbereich der Ge-Photodiode:**  $\lambda_{\text{Max}} \approx 1550\text{nm}$
- 5) **Starke kommerziell erhältliche Laser-Diode:**  $1280\text{nm} - 1320\text{nm}$

Die bisherigen Ergebnisse hatten gezeigt, dass Inhomogenitäten in der Polymeroberfläche potentiell problematisch sind. In diesem Arbeitspaket wurden daher nicht die fertigen, beschichteten Bauelemente mit einer Oberfläche von nur  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  sondern sehr großflächige TiN-NHAs ( $3 \times 3 \text{mm}^2$ ) (siehe AP 3.5) hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften in einem Spektrometer charakterisiert. Auf diesen großflächigen Strukturen konnte auch eine detailliertere Charakterisierung der Oberflächenmorphologie mittels Rasterkraftmikroskopie erfolgen. Es wurde in diesem Arbeitspaket also der Einfluss ausgewählter Polymere auf die plasmonische Resonanz des TiN-NHAs experimentell untersucht und mit Simulationsergebnissen verglichen. Der Nachweis von Resonanzverschiebungen auf TiN-NHA Proben dient als Verifikation, um im späteren Sensor die Änderung des Photostroms zu realisieren. Für die unterschiedlichen Polymere ergaben sich folgende Ergebnisse:

- **PNMA:** Simulation und Experiment zeigen ähnliche Resonanzverläufe, unterscheiden sich aber von der Verschiebung. → Inhomogenitäten in der Polymerschicht auf den TiN-NHAs
- **PAA/PAH:** Dickere Schichten, die mit dem automatisierten System abgeschieden wurden, waren inhomogen. Es wurde für weitere Versuche wieder auf manuelle Abscheidung übergewechselt. Beste Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment.

Die Messergebnisse zeigten jedoch deutlich die prinzipielle Eignung der verwendeten Polymere für den Einsatz in optoelektronischen Nasen und bildeten die Grundlage für eine weiterführende Charakterisierung im AP 3.4

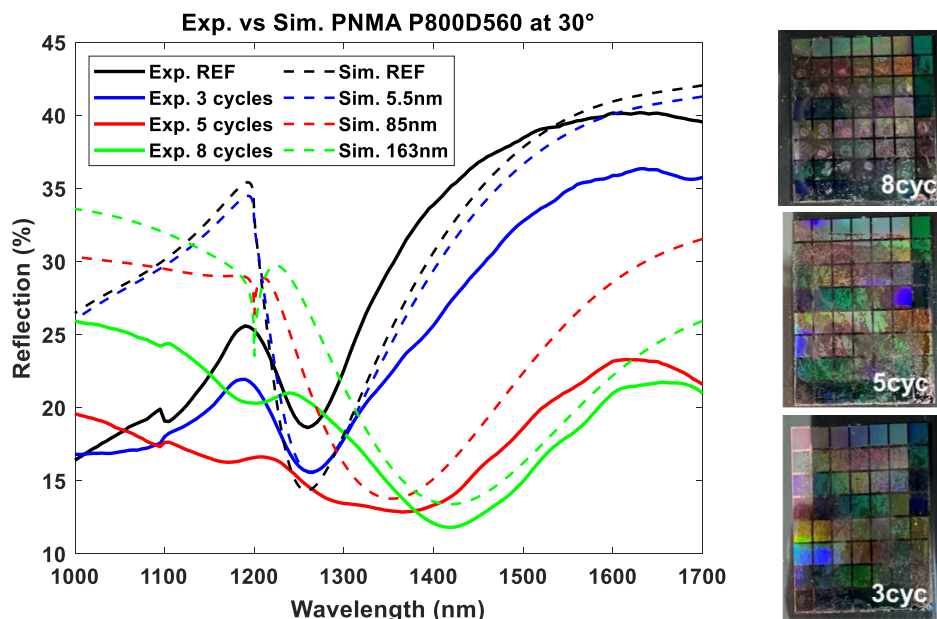


Abb. 2.20: Gemessene und simulierte Reflexion der TiN-NHA mit PNMA. In schwarz jeweils die Referenz ohne Polymerbeschichtung. Mit größer werdender Dicke des Polymers verschiebt sich die Resonanz (Minimum der Reflexion) weiter ins Infrarote. Durch Inhomogenitäten in der Polymerschicht (siehe auch die Photos der beschichteten Proben) ergeben sich mit zunehmender Schichtdicke auch zunehmende Abweichungen zwischen Simulation und Experiment.

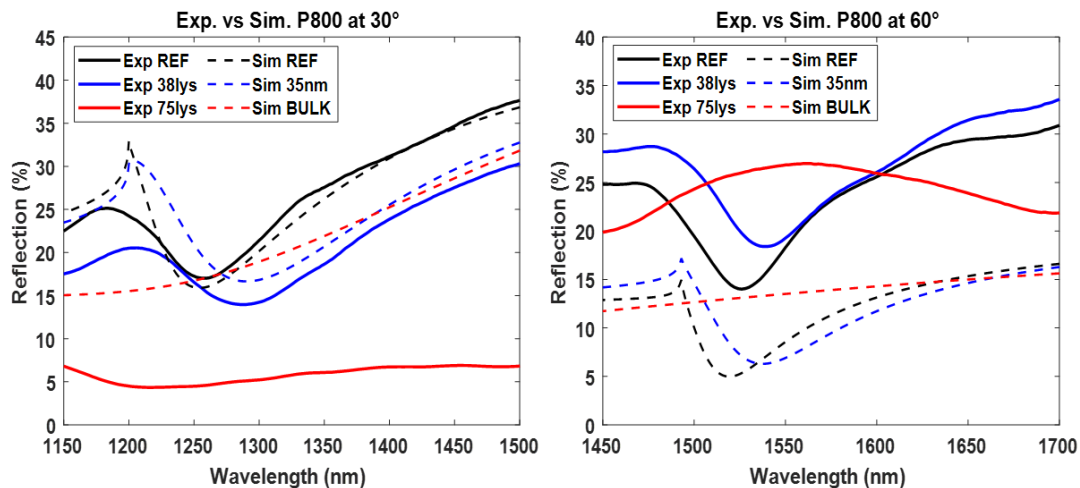


Abb. 2.21: Gemessene und simulierte Reflektion der TiN-NHAs mit PAA/PAH „Layer-by-Layer“ beschichtet. Die hier vermessenen Proben wurden von Hand beschichtet. Es zeigt sich gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation besonders hinsichtlich der spektralen Position des Minimums der Reflexion und seiner spektralen Form.

### 2.1.10. AP 3.3 Aufbau der Sensorarrays (BTU-EFM)

**Zielstellung:** Zusammensetzung der einzelnen Sensorbauelemente zu einem Sensorarray. Der Aufbau der Sensorarrays beinhaltet auch den Aufbau der Lichtquelle, deren Optimierung Ergebnis von AP 1.2 ist.

**Ergebnis:** Messaufbau, der eine simultane optoelektronische Charakterisierung von 7 Bauelementen ermöglicht.

Zur Charakterisierung der elektronischen Nase ist es insbesondere wichtig, mehrere Bauelemente gleichzeitig mit einer Lichtquelle beleuchten zu können. Hierzu wurde das Licht einer Lichtquelle geeignet kollimiert und es wurden sieben Bauelemente parallel hinsichtlich ihres Photostroms vermessen. Eine genaue Schilderung des kompakten Aufbaus findet sich im Sachbericht des Projektpartners IHP (Abbildung 5, Sachbericht IHP)

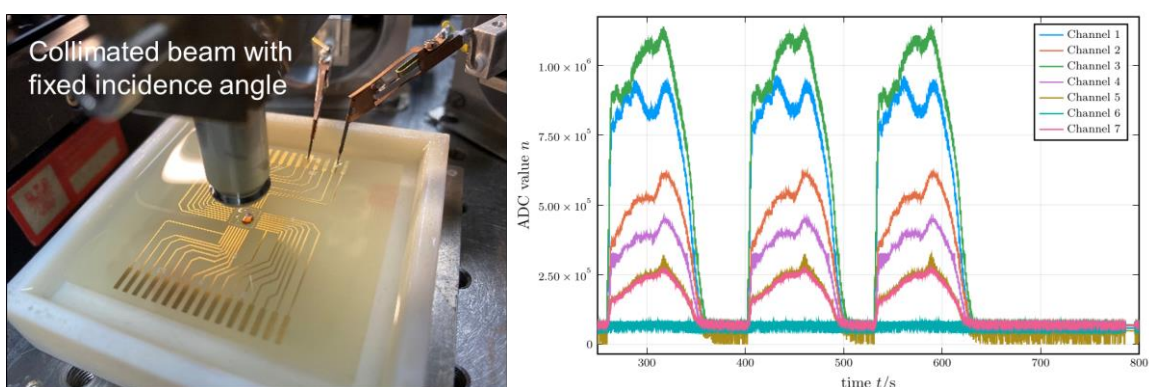


Abb. 2.22: Messaufbau (links) mit Kollimator zur Beleuchtung von 7 Bauelementen gleichzeitig unter definiertem und verstellbarem Einfallswinkel und mit definierter Polarisation. Ein Messergebnis mit Photoströmen von sieben Bauelementen (Channel 1 – 7) ist rechts beispielhaft gezeigt.

### 2.1.11. AP 3.4 Charakterisierung der Sensorarrays (BTU-EFM)

**Zielstellung:** Die Sensorarrays werden optoelektronisch charakterisiert, um die prinzipielle Funktionsweise zu überprüfen. Hierzu werden Photostrom und optische Empfindlichkeiten der einzelnen Bauelemente gemessen, das Signal-Rausch-Verhältnis wird überprüft.

**Ergebnis:** Eine umfassende Charakterisierung von den Sensoren zeigte eine große Homogenität der optoelektronischen Eigenschaften über den gesamten Wafer. Eine Abschätzung auf der Basis der gemessenen Daten ergab, dass Brechungsindexänderungen  $> 2 \cdot 10^{-5}$  prinzipiell messbar sein müssten. Dies ist Gegenstand einer Veröffentlichung, die gerade in Vorbereitung ist. Zusätzlich führten wir erfolgreich Untersuchungen an den funktionalisierten TiN-NHAs durch, um deren Einsatz in der Gas-Sensorik prinzipiell zu testen.

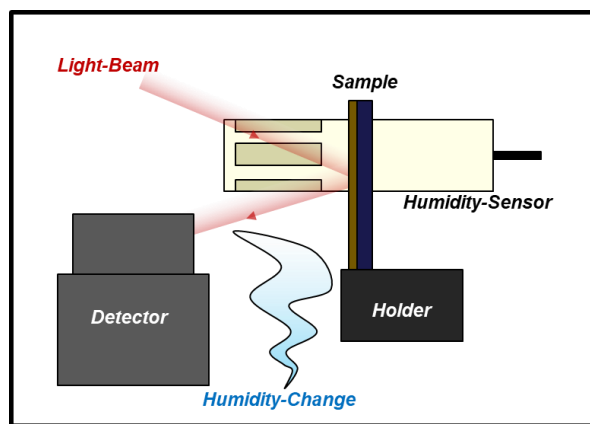
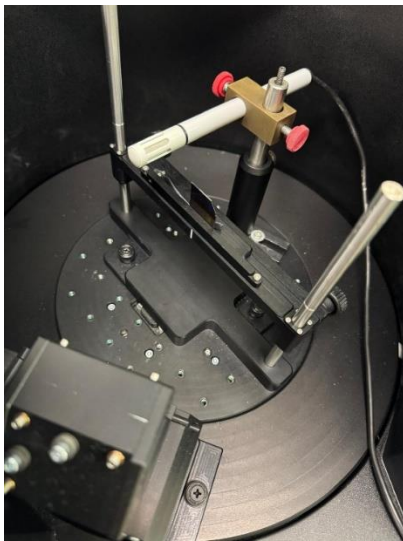


Abb. 2.23: Messaufbau für die Charakterisierung der Sensor-Eigenschaften für den Nachweis von Änderungen der relativen Luftfeuchtigkeit.

Mit PAA/PAH beschichtete TiN Nanolochgitter wurden eingesetzt, um Änderungen der Luftfeuchtigkeit optisch zu messen. Dieses Anwendungsszenario hatte den Vorteil, dass eine solche Messung direkt im Probenraum des empfindlichen Spektrometers durchgeführt werden konnte. Der Messaufbau ist in Abbildung 2.23 dargestellt. Hier wird die Probe in der Mitte des Halters platziert und von hinten fixiert. Das Licht trifft in einem bestimmten Winkel auf die Probe und die Reflexion wird gemessen. Ein externer Feuchte- und Temperatursensor (ALMEMO® 2890-9, Fa. AHLBORN) wurde neben der Probe platziert, um die relative Feuchte und die Lufttemperatur in der Messapparatur beim Einbringen des Wasserdampfes und während der Wartezeit, bis die Feuchte wieder auf den Ausgangswert gesunken war, zu verfolgen. In 11 Messzyklen wurde zunächst Wasserdampf über ein Becherglas in den Probenraum eingebracht, und das Reflexionsspektrum wurde aufgenommen. Danach wurde der Becher entfernt. Während einer 10 minütigen Wartezeit sank der Wert für die relative Feuchte wieder auf den Ausgangswert.

Abbildung 2.24 zeigt die einzelnen Messpunkte der Resonanzeinbruchsstelle nach jedem Schritt als Zyklus zwischen den getrockneten und den wasserdampfexponierten Messungen. Die Einwirkung von Wasserdampf auf eine unbeschichtete Referenzprobe hat keinen signifikanten Einfluss auf die Resonanzdip-Position, was ein Indikator für die Unempfindlichkeit der TiN-NHA-Oberfläche gegenüber der Luftfeuchtigkeit ist. Zusätzlich wird der vom externen Sensor erfasste Wert der relativen Luftfeuchtigkeit für jeden Messpunkt in der Grafik angezeigt. Aufgrund der Befestigungsmethode der Probe am Halter ist eine leichte Drift der Resonanz zu beobachten. Die Probe kippt mit der Zeit durch den Druck des Halters auf die Probe leicht, bis sie ihren Endpunkt erreicht, der durch die Sättigung der Verschiebung

angezeigt wird. Die Gesamtverschiebung beträgt hier 0,86 nm, vom ersten Messpunkt 1 bis zum letzten Messpunkt 11.

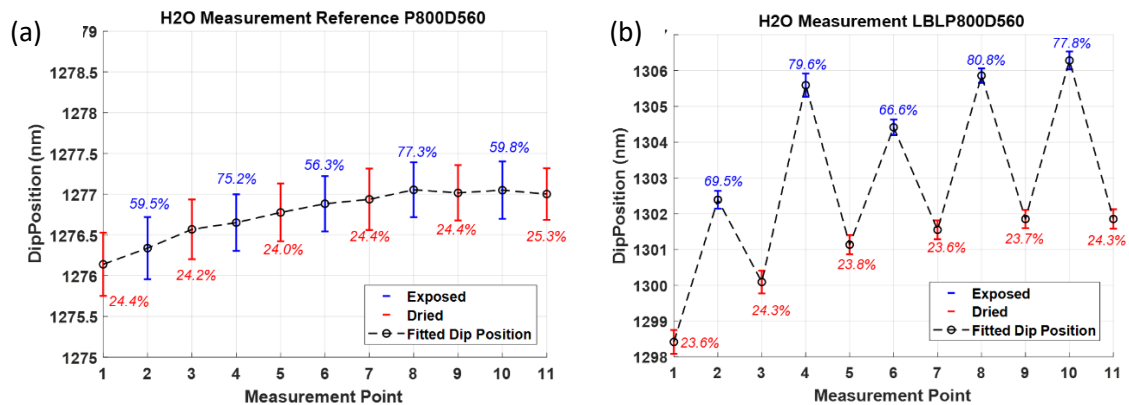


Abb. 2.24: Spektrale Position des Reflexionsminimums als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit (in Zahlenwerten angegeben) für (a) eine Referenzprobe (unbeschichtetes TiN NHA) und (b) eine mit PAA/PAH beschichtete Probe.

Für die mit PAA/PAH-bedeckte TiN-NHA-Probe ist eine deutliche Verschiebung der Resonanzdip-Position mit Änderung der relativen Feuchte sichtbar. Die Erhöhung der Luftfeuchtigkeit verschiebt die Resonanz zu höheren Wellenlängen und umgekehrt, wenn die Luftfeuchtigkeit verringert wird, verschiebt sie sich wieder zu niedrigeren Wellenlängen. Insgesamt ist auch ein Offset zu beobachten. Die Ergebnisse zeigen jedoch deutlich die Möglichkeiten auf, polymer-beschichtete Nanolochgitter für die Gassensorik einzusetzen.

### 2.1.12. AP 3.5 Beschichtung von Sensorelementen mit ersten 4-6 Typen von Rezeptoren (BTU-NBT)

**Zielstellung:** Zusammenfügung von Bauelement und Oberflächenfunktionalisierung in einem einzelnen Sensor und in Sensor-Arrays. Die Sensoren der Arrays sollen mit unterschiedlichen Oberflächenfunktionalisierungen für jedes einzelne Sensor-Bauelement hergestellt werden. Die exakte Auswahl der Beschichtungstechnologie ist sowohl von der endgültigen Struktur des Chips als auch von Ergebnissen in AP2 und AP4 abhängig.

**Ergebnis:** Aufgrund der beobachteten Schwierigkeiten bei der Erzielung von homogenen, glatten Polymeroberflächen auf unstrukturierten TiN-Oberflächen wurde hier zunächst die Beschichtung von großflächigen TiN-NHAs untersucht, um etwaige Auswirkungen der Morphologie der TiN-NHAs auf die Beschaffenheit der TiN-Oberflächen zu untersuchen.

Das Entfernen der Isolierschicht von der NHA-Oberfläche wurde getestet; Die Ergebnisse zeigen, dass die für die TiN-Schicht entwickelten und optimierten Verfahren ohne weitere Optimierung angewendet werden können.

Die galvanische Abscheidung von Poly-N-Methylanilin und Poly-3-thienylboronsäure auf der NHA-Oberfläche wurde im potentiodynamischen Modus durchgeführt. Ziel war es, mit den in AP 1.3 beschriebenen Experimenten Schichten definierter Dicke zu erhalten. Es wurden PNMA-Schichten von 50 und 100 nm (Abb. 2.25) und PTBA-Schichten von 50 nm (Abb. 2.26) erhalten. Es wurde beobachtet, dass die auf NHA abgeschiedenen Filme weniger homogen sind. Wahrscheinlich fungieren die Nanostrukturen der NHA als Kristallisations-Zentren während der Polymerabscheidung. Gleichzeitig zeigen die spektralen Messungen von NHA mit PNMA eine gut sichtbare Resonanz, so dass diese Schichten für weitere Sensoranwendungen geeignet sind.

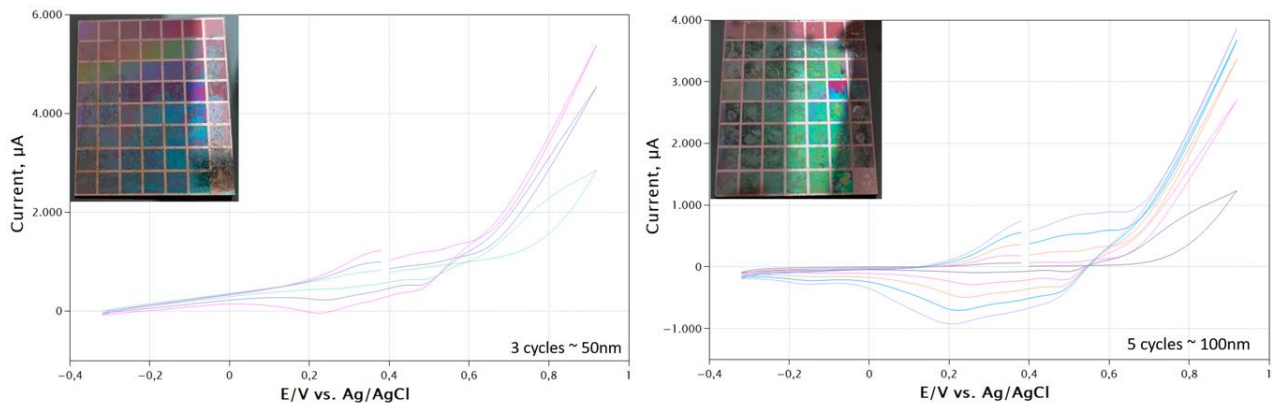


Abb. 2.25. Elektrochemische Abscheidung von PNMA auf NHA im potentiodynamischen Modus durch Anwendung von 3 (links) und 5 Zyklen (rechts).

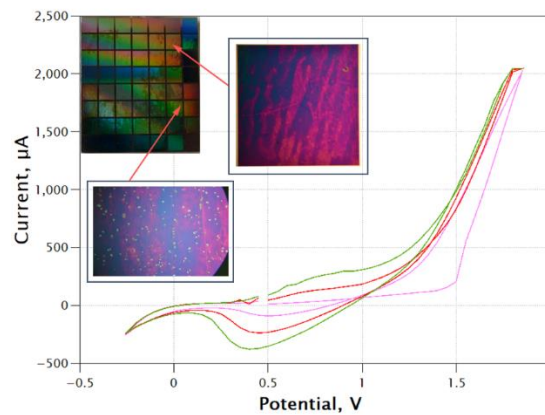


Abb. 2.26. Elektrochemische Abscheidung von PTBA auf NHA im potentiodynamischen Modus durch Anwendung von 3 Zyklen.

Die erwarteten oder bekannten Affinitätseigenschaften der ausgewählten Rezeptoren sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Polymer-Film	Rezeptor	Analyt
PNMA	-NH-	niedrig dotiert: saure Verbindungen hochdotiert: basische Verbindungen
PTBA	-B(OH) <sub>2</sub>	Diolhaltige Verbindungen
PTh	hydrophobic, aromatic	hydrophobe aromatische Verbindungen
PAA / PDDA	-COOH	aminhaltige Verbindungen
PAA / PAH	-COOH, -NH <sub>2</sub>	Verbindungen, die Carboxy- und Amingruppen enthalten
Polymere, enthaltende βCD	-βCD	aliphatische Ketten

### 2.1.13. AP 3.6 Beschichtung von Sensorelementen mit weiteren 4-6 Typen von Rezeptoren (BTU-NBT)

**Zielstellung:** Beschichtung der Sensor-Elemente Rezeptoren, die in AP 2.5 entwickelt wurden sowie Dokumentation.

**Ergebnisse:** Es wurde eine neue Beschichtungstechnologie getestet, es wurden glatte Polymerschichten mit einer Dicke im optimalen Bereich für SPR-Sensoren erhalten.

In den frühen Phasen des Projekts konzentrierte sich das Design der Polymerbeschichtung auf die elektrochemische Abscheidung von leitenden Polymeren und auf die Layer-by-Layer Abscheidung von nichtleitenden geladenen Polymeren. Der Grund dafür war, dass diese Ansätze eine gute Kontrolle über die Dicke der Polymerschicht ermöglichen. Die Projektentwicklung hat jedoch gezeigt, dass diese Ansätze einige Nachteile mit sich bringen. Beide Ansätze führen zur Bildung von Schichten mit relativ geringer lateraler Homogenität. Bei einigen Polymeren war es möglich, dieses Problem durch eine Auswahl von Abscheidungsbedingungen zu lösen, aber es erfordert eine zeitaufwändige Studie ohne Erfolgsgarantie. Ein weiteres Problem bei leitenden Polymeren war der zu hohe Imaginärteil des Brechungsindex, die zum Verschwinden der Plasmonenresonanz des Sensors führte. Daher wurde in diesem Arbeitspaket das Hauptaugenmerk auf eine weitere Klasse von Polymerbeschichtungen gelegt, die in der wissenschaftlichen Literatur bisher nur vereinzelt vorgestellt wurde (Abb. 2.27): nichtleitende elektrochemisch abgeschiedene Polymere.

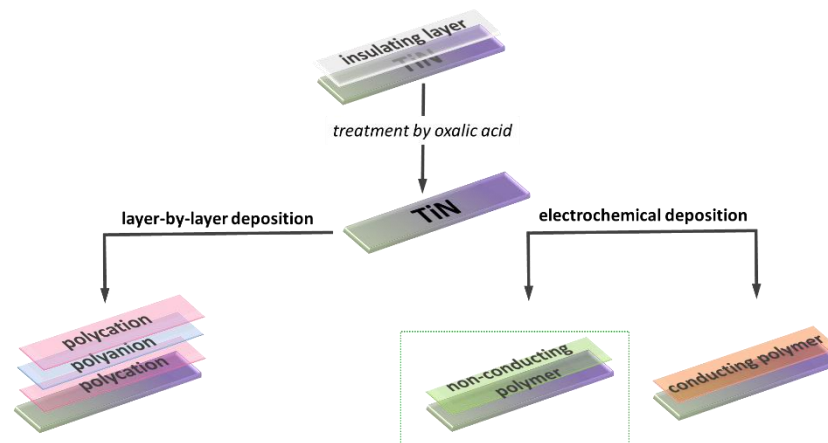


Abb. 2.27. Die Ansätze der Polymerabscheidung, die im Projekt angewendet wurden.

Die nichtleitenden elektrochemisch abgeschiedenen Polymere besitzen zwei wichtige Vorteile. Erstens haben sie aufgrund ihrer sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit einen sehr geringen Wert der imaginären Komponente des Brechungsindex. Dies ist sehr wichtig für Anwendungen in refraktometrischen Sensoren, die auf Oberflächenplasmonenresonanz basieren, einschließlich der Sensoren, die auf den Nanolöchern basieren. Zweitens führt die elektrochemische Abscheidung solcher Materialien, die durch das geformte Polymer blockiert wird, zu einer automatischen Selbstheilung der gebildeten Defekte und zur Bildung wesentlich homogenerer Polymerschichten. Der Hauptnachteil dieses Ansatzes ist die Grenze der maximal möglichen Polymerbeschichtung. Die Ergebnisse, die für einige Beispiele solcher Polymere erzielt wurden, haben jedoch gezeigt, dass die Schichtdicke im Bereich von mehreren zehn nm liegt, was für die Nanoloch-Sensoren optimal ist. Während der Projektlaufzeit wurde die Abscheidung der folgenden Polymere untersucht: Polyphenol, Polydopamin und Polydiaminophenol. Die Liste von weiteren kommerziell-erhältliche Monomeren, die sich auf solche Weise polymerisieren lassen ist relativ groß, z. B.: 4-(heptyloxhenol), 4-(methylmercapto)phenol, 4-(2-metoxyethyl)phenol, 2-(2-hydroxyethoxy)phenol, 4-(octyloxy)phenol, 2-aminomethylphenol, 3-aminomethylphenol, 2-(acetoacetyl)phenol, trans-2-ethoxy-5-(1-propenyl)phenol, 2-(benzyloxy)phenol.

#### 2.1.14. AP 5.1 Einbringen simulierter und gemessener Sensordaten (BTU-EFM)

**Zielstellung:** Es werden zu verschiedenen Zeitpunkten im Projekt Sensorkennndaten (optische Empfindlichkeiten) zur Verfügung gestellt.

**Ergebnisse:** Datenaustausch fand statt.

Da zu Projektanfang keine realen Sensordaten vorlagen, wurden diese generiert. Hierzu wurden in einer Serie von Meetings die Art der Daten (Photoströme aus einem Array von

Sensoren) und deren Änderung bei Erhalt eines Messsignals spezifiziert, die simulationsbasierten Ergebnisse wurden diskutiert. Auf dieser Basis und anhand der zu erwartenden Enddaten wurden die Messdaten zunächst künstlich generiert, um das Machine Learning System zu trainieren.



Abb. 2.28: Sensor des BME680-Entwicklungskits von Bosch Sensortec

Zur frühzeitigen Evaluation von Messdaten im Kontext der Feldversuche beschafften wir zudem das BME680-Entwicklungskit von Bosch Sensortec (Abb. 2.28), nachdem wir im Laufe des Projektes von dessen Existenz erfahren hatten. Dieses Sensorkit ermöglicht das Testen und die Entwicklung von Anwendungsfällen, die auf Temperatur, barometrischem Luftdruck, Luftfeuchtigkeit und Gassensorik basieren. Nach Angaben des Herstellers kann der BME680 Sensor Gase durch Messung ihres einzigartigen elektronischen Fingerabdrucks erkennen und somit verschiedene Gaszusammensetzungen unterscheiden. Damit schien es uns auch sinnvoll,

zu versuchen, den BME680 Sensor als kommerziellen Benchmark-Sensor im Kontext des Projektes zu evaluieren. Der Nachweis von Pflanzenkrankheiten konnte jedoch mit dem Sensor nicht erbracht werden. Grund hierfür kann auch die zu geringe Konzentration der VOCs sein, die der BME680 Sensor nicht erfassen kann.

Das BME680 Entwicklungskit kann mit der BME AI-Studio Software konfiguriert werden. Dies ermöglicht die Optimierung von Leistung, Datenrate und Stromverbrauch auf spezifische Anwendungsanforderungen. Das Entwicklungskit stellt acht BME680-Sensoren bereit und ermöglicht damit das Testen und die Datenaufnahme mit mehr als einer Konfiguration.

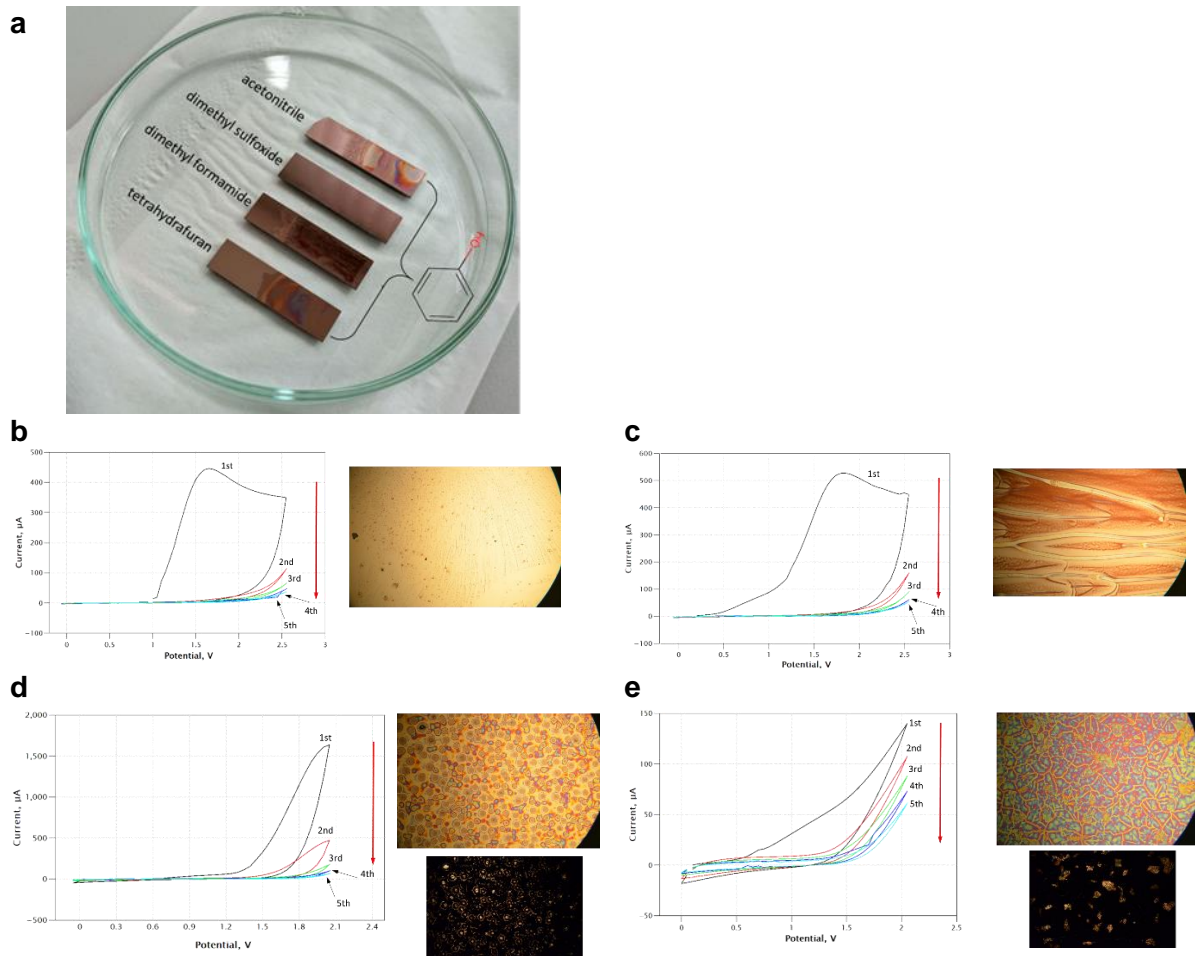
Innerhalb unseres Teilprojektes wurden Testmessungen durchgeführt, um die Funktion des Sensors zu testen. Das Entwicklungskit wurde dann dem Projektpartner ATB in Potsdam zur Verfügung gestellt, um Messungen an Pflanzen vor Ort zu machen. Die Messdaten wurden allen Projektpartnern zur Verfügung gestellt.

#### **2.1.15. AP 5.2 Optimierung der Oberflächenbeschichtung (BTU-NBT)**

**Zielstellung:** Optimierung der Oberflächenbeschichtung unter Verwendung der Rezeptorschichten, die die besten Ergebnisse hinsichtlich der notwendigen Analytik gezeigt haben, abschließende Bewertung der Abscheidemöglichkeiten für alle erforderlichen Schichten und die Entwicklung einer gemeinsamen Abscheidemethode, die eine einfache und wiederholbare Herstellung der Rezeptorschichten ermöglicht.

**Ergebnisse:** Es konnte gezeigt werden, dass die elektrochemische Abscheidung von nichtleitenden Polymeren es ermöglicht, glatte Polymerschichten mit optimaler Dicke zu erzielen.

Das Beispiel der Optimierung der Polyphenolbeschichtung ist in Abb. 2.29 dargestellt. Es zeigte sich, dass die Schichtqualität von der Art des verwendeten Lösungsmittels abhängt und die Verwendung von Dimethylsulfoxid zur Bildung sehr glatter Schichten führt. Die Dicke dieser Schicht wird aus elektrochemischen Daten auf ca. 50 nm geschätzt. Ähnliche Ergebnisse wurde für Polydopamin und Polyaminophenol bekommen.



**Abb. 2.29. Elektrochemische Abscheidung von Polyphenolen aus verschiedenen Lösungsmitteln: ein makroskopisches Foto (a) und zyklische voltammetrische Kurven während der Abscheidung mit entsprechenden Mikroskopiebildern aus Dimethylsulfoxid (b), Dimethylformamid (c), Acetonitril (d) und Tetrahydrofuran (e).**

## 2.2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Mittel wurden wie geplant ausgegeben. Die wichtigsten Positionen waren daher die Personalmittel sowie Mittel für studentische Hilfskräfte, Reisekosten sowie Kosten zur Erweiterung des Messplatzes gemäß der Erkenntnisse im Projekt. Der zahlenmäßige Nachweis wird separat übermittelt.

## 2.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

In diesem Forschungsprojekt wurden grundlegende Fragestellungen zur Entwicklung einer optoelektronischen Nase zur Diagnose von Pflanzenkrankheiten im Winterroggen noch vor Auftreten der ersten sichtbaren Veränderungen untersucht. Wie unter den obigen Punkten 2.1 und 2.2 dargestellt, wurden die Arbeiten und die finanziellen Mittel entsprechend der Arbeitspakete und an die Projektergebnisse ausgerichtet.

## 2.4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die Ergebnisse werden in Vorlesungen und in Forschungspraktikum (Nanobiotechnologie) verwendet. Im Rahmen des Projektes entstand eine Masterarbeit. Teilweise fließen die Ergebnisse in die Doktorarbeit von Frau J. Efremenko (Jan. 2025) ein.

Durch die enge Zusammenarbeit mit den Projektpartnern konnte das Know-how der Projektpartner BTU-EFM und BTU-NBT im Bereich der Entwicklung und des Einsatzes von Sensorik für Fragestellungen der Landwirtschaft entscheidend erweitert werden. Die Erfahrungen bezüglich Funktionalisierung der Sensoroberfläche und Optimierung der Sensorik für die Anwendung sollen in weiteren Projekten umgesetzt werden. Auf der Basis erster Projektergebnisse wurde im Juni 2023 ein EIC Pathfinder Antrag gestellt, der jedoch leider trotz sehr guter Score-Werte, die alle oberhalb des Grenzwertes für die Förderung lagen, nicht gefördert wurde. Im Konsortium ist eine weitere Antragstellung in Planung, um die gemeinsamen Arbeiten fortzuführen.

## **2.5. Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Trifft nicht zu

## **2.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse**

Konferenzbeiträge:

- "Towards sensing of VOCs using on-chip refractive index sensors based on plasmonic TiN nanohole arrays", Akant Sengül, Sebastian Reiter, Christian Mai, Arwa Laroussi, Julia Efremenko, Zahra Lotfi, Davide Spirito, Agnieszka Anna Corley-Wiciak, Vladimir Mirsky, Christian Wenger, Inga A. Fischer, 8th International Conference on Bio-Sensing Technology in Sevilla, Spanien, 12.04. – 15.04.2024
- "Optical investigation of Polymer-Functionalization of TiN-Nanohole-Arrays for possible Integrated Biosensor Applications", Akant Sengül, Sebastian Reiter, Zahra Lotfi, Arwa Laroussi, Julia Efremenko, Agnieszka Anna Corley-Wiciak, Vladimir Mirsky, Christian Wenger, Inga Fischer, 35th Anniversary World Congress on Biosensors, Lissabon, Portugal, 22.05.25
- "Optical investigation of Polymer-Functionalization of TiN-Nanohole-Arrays for Integrated Biosensor Applications", Akant Sengül, Sebastian Reiter, Zahra Lotfi, Arwa Laroussi, Julia Efremenko, Agnieszka Anna Corley-Wiciak, Vladimir Mirsky, Christian Wenger, Inga Anita Fischer, nanoBalkan, Tirana, Albanien, 29.09. – 03.10.25

Teil-Inhalte des Projektes waren und sind auch Gegenstand der folgenden **eingeladenen** Vorträge:

- "Integrated refractive index sensors: combining plasmonic nanostructures with group-IV devices", I. A. Fischer, W. Han, S. Reiter, J. Schlipf, C. Mai, D. Spirito, J. Jose, C. Wenger, NanoNet+ Annual Workshop 2022
- "Tuning optoelectronic devices with light-matter interactions at the nanoscale", I. A. Fischer, Seminar talk at IIT Madras, Chennai, India, 2022
- "Tuning optoelectronic devices with light-matter interactions at the nanoscale", I. A. Fischer, internes Seminar, Soitech, Frankreich (April 2023)
- "Tuning optoelectronic devices with light-matter interactions at the nanoscale", I. A. Fischer, 22nd International Workshop on the Physics of Semiconductor Devices (IWPSD), Chennai, India, Dezember 2023
- "CMOS-compatible Metasurfaces Integrated with Optoelectronic Devices: Tuning Light-matter Interaction at the Nanoscale", I. A. Fischer, Kolloquium Physik der TU Bergakademie Freiberg, Mai 2025
- "Towards a CMOS compatible refractive index sensor", I. A. Fischer, Symposium V: Integration of advanced materials on silicon: from classical to neuromorphic and quantum applications des E-MRS Fall Meetings in Warschau, September 2025

Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Fachjournalen und Tagungsbänden:

- Efremenko, Y.; Mirsky, V.M., "3-Thienylboronic Acid as a Receptor for Diol-Containing Compounds: A Study by Isothermal Titration Calorimetry". Chemosensors 2022, 10, 251.
- Efremenko, Y.; Laroussi, A.; Sengül, A.; Corley-Wiciak, A. A.; Fischer, I. A.; Mirsky, V.M., "Deposition of Polymers on Titanium Nitride Electrodes". Coatings 2023, 14, 215.
- Sengül, Akant; Reiter, Sebastian; Han, Weijia; Fischer, Inga A., Mai, Christian; Spirito, Davide; Jose, Josmy; Fursenko, Oksana; Wenger, Christian, „On-Chip-Brechungsindexsensoren auf der Grundlage plasmonischer TiN-Nanoloeh-Arrays“, Tagungsband MikroSystemTechnik Kongress 2023
- Sengül, Akant; Reiter, Sebastian; Lotfi, Zahra; Efremenko, Julia; Laroussi, Arwa; Corley-Wiciak, Agnieszka Anna; Ratzke, Markus; Mirsky, Vladimir; Wenger, Christian; Fischer, Inga Anita, „Titanium Nitride Plasmonic Nanohole Arrays for CMOS-Compatible Integrated Gas-Sensing: Influence of Polymer Functionalization on Optical Properties“ (geplante Einreichung Anfang Juli bei Optics Materials Express)

Veröffentlichungen in Vorbereitung:

- Sengül, Akant; Reiter, Sebastian; Ratzke, Markus; Wenger, Christian; Fischer, Inga Anita, "Near-Surface Refractive Index Changes in NHAs: Influence of metal material properties on sensitivity"
- Reiter, Sebastian; Sengül, Akant; Ratzke, Markus; Nitsch, Paul-Gregor; Berkmann, Fritz; Schlipf, Jon; Mai, Christian; Chavarin, Carlos A.; Wenger, Christian; Fischer, Inga A., "On-Chip Refractive Index Sensors Based on a Plasmonic Titanium Nitride Nanohole Array and a Germanium Photodetector"

### **2.6.1. Durchgeführte Aktivitäten zu Vernetzung und Öffentlichkeitsarbeit**

An Aktivitäten zur Vernetzung und Öffentlichkeitsarbeit des Bündnisses Land-Innovation-Lausitz wurde teilgenommen.

Ein Anschauungsobjekt des Sensors, basierend auf den Entwicklungen im vorliegenden Teilprojekt und auf Entwicklungen im Rahmen des Projektes „Innovationscampus Elektronik und Mikrosensorik Cottbus“ (Phase 2), wurde in der Bibliothek der BTU Cottbus-Senftenberg für die Öffentlichkeit zugänglich aufgestellt.