

**Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung
und Technologie**

Abschlußbericht

Förderkennzeichen: 13N6886

Grundlagen der lasergestützten vor-Ort Bodenanalytik

Thema: Grundlegende Untersuchungen zur Diodenlaser-Raman-Sensorik für die organische Spurenanalytik von Böden

von

W. Hill¹, S. Kostrewa¹, C. Viets¹, M. Kahl², E. Voges²

¹ Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund

² Universität Dortmund

Projektleiter: Dr. Wieland Hill

SEPTEMBER 2000

1. ZUSAMMENFASSUNG	4
2. FASEROPTISCHE SERS-SENSOREN	10
2.1 Vergleich von Präparationsmethoden für SERS-aktive Oberflächen	11
2.2 Auswahl des Fasermaterials	14
2.3 Präparation von SERS-aktiven Fasersensoren	15
2.4 SERS-Messungen	17
2.4.1 Unregelmäßig strukturierte Sensoren	17
2.4.2 Periodisch strukturierte Faserspitzen	22
3. CHEMISCHE BESCHICHTUNG VON SENSOROBERFLÄCHEN	25
3.1 Cyclodextrine	25
3.2 Calixarene	26
3.3 Charakterisierung der Beschichtungssubstanzen	29
3.3.1 Cyclodextrine	29
3.3.2 Calixarene	32
4. ANALYTISCHE ANWENDUNGEN	36
4.1 Adsorption halogener Kohlenwasserstoffe aus der Gasphase	36
4.2 Adsorption aromatischer Verbindungen	38
4.2.1 Adsorption aus der Gasphase	38
4.2.2 Adsorption aus der wässrigen Phase	42
4.3.2 Messung von BTXE-Gemischen in Bodenproben	46
5. PERIODISCH NANOSTRUKTURIERTE SUBSTRATE FÜR SERS	49
5.1 Strukturierung durch Elektronenstrahlolithografie	49
5.2 Lift-Off-Prozeß	50
5.3 RIE-Prozeß	52
5.5 Prägetechnik	54
6. SERS AN PERIODISCH STRUKTURIERTEN SUBSTRATEN	58
6.1 Experimentelles	58
6.2 Vergleich verschiedener Gittertypen	59
6.3 Optimierung von Strukturparametern der Gitter	60

7. NUMERISCHE SIMULATION VON SERS AN PERIODISCHEN STRUKTUREN	65
7.1 Grundlagen	65
7.2. Modell und Ergebnisse	66
8. PUBLIKATIONEN	69

1. Zusammenfassung

Ziel dieses Projektes war es, die Grundlagen für auf Diodenlaseranregung basierende chemo-optische SERS-Sensorelemente auf der Basis von Lichtleitern zu schaffen. Die Verwendung von Lichtleitern ermöglicht hierbei Messungen in verschiedenen Medien und an unzugänglichen Meßstellen, justagefreie Probenwechsel und Messungen entfernt vom Spektrometer ohne frei laufende Laserstrahlung.

Es wurden verschiedene Typen optischer Fasern und mehrere Präparationsmethoden für SERS-Substrate auf ihre Tauglichkeit zur Herstellung faseroptischer Sensoren untersucht. SERS-aktive Oberflächen wurden auf Faserspitzen mit entsprechend modifizierten Methoden aus der Präparation großflächiger SERS-Substrate und auch mit neuen Techniken hergestellt. Diese neuen Methoden beruhen zum einen auf Sandstrahlen der Faserspitzen und zum anderen auf Anschleifen der Spitzen unter definierten Winkeln, jeweils gefolgt vom Aufdampfen SERS-aktiver Metalle. Beide Techniken lieferten robuste, wiederverwertbare Faserspitzen mit hoher SERS-Verstärkung. Die Eignung derart erstellter Sensoren wurde mit Hilfe von Testsubstanzen überprüft, die in Monolagen auf den SERS-Substraten adsorbiert wurden. Weiterhin wurden die Fasersensoren bzgl. Signalausbeute, Stabilität und Reproduzierbarkeit sowie ihres Zusammenspiels mit einem Diodenlaser / Kompaktspektrometer-System optimiert. Hierbei wurden die Techniken zur Herstellung von SERS-aktiven Faserspitzen von Fasern mit 200 µm auf solche mit 50 µm Kerndurchmesser übertragen, deren Signale sich deutlich besser in das Kompaktspektrometersystem einkoppeln lassen.

Die Anschleifgeometrie SERS-aktiver Fasersensoren wurde auf maximale SERS-Verstärkung optimiert, so daß Fasersensorenlängen von bis einem Kilometer möglich sind. Parallel dazu wurden die Grundlagen geschaffen, mittels Elektronenstrahlolithographie reguläre Gitterstrukturen auf Quarzfaseroberflächen zu erzeugen. Des weiteren konnten SERS-Fasersensoren mit Hilfe von Fingerspleißsystemen austauschbar an die Diodenlaser/Kompaktspektrometereinheit angeschlossen werden

Parallel zur Herstellung SERS-aktiver Fasersensoren wurden nach ähnlichen Präparationsmethoden Substrate auf Glasscheiben produziert, an denen die chemische Modifizierung von SERS-aktiven Oberflächen untersucht wurde. Die chemische Modifizierung der hergestellten Substrate soll einen Mehrkomponentennachweis umweltrelevanter Chemikalien ermöglichen. Zu diesem Zweck wurden die Oberflächen mit geeigneten Adsorptionszentren, die sowohl eine selektive wie auch reversible Adsorption der

Analyten ermöglichen, belegt. Hierzu wurden derivatisierte Käfigmoleküle mit Calixaren- bzw. Cyclodextringerüsten eingesetzt. Die Derivatisierung der Calixarene erwies sich als schwierig. Deshalb konzentrierten sich die Arbeiten zunächst auf die Cyclodextrine. Inzwischen liegen Schwefelderivate von Cyclodextrinen mit unterschiedlichen Käfiggrößen (α , β , und γ) vor. Diese wurden auf SERS-Substraten immobilisiert und bezüglich ihrer Komplexierungseigenschaften auf der Oberfläche getestet.

Bei den Arbeiten zu den chemischen modifizierten Substratoberflächen wurde das Adsorptionsvermögen Cyclodextrin-beschichteter Substrate hinsichtlich umweltrelevanter organischer Analyte weiter untersucht. Es zeigte sich, dass mit den größeren Käfigen chlorierte Ethylene, höher substituierte sowie kondensierte Aromaten aus der Gasphase adsorbiert werden können. Die eingesetzten beschichteten Substrate ließen sich durch Behandlung mit Wasser und anschließendes Trocknen mehrfach wiederverwenden.

Mit Hilfe von Calixaren-beschichteten Substraten wurden sowohl Messungen in der Gasphase als auch in der wässrigen Phase durchgeführt. Variiert wurde auch hier die Größe der Käfige durch den Einsatz verschiedener Edukte. Eine Einstufen-Synthese liefert für die Adsorption von BTXE- sowie verschiedener nitrierter Aromaten geeignete Rezeptormoleküle. Die Substrate zeigen mehrere typische SERS-Banden dieser Beschichtungen, die als interner Standard bei quantitativen Analysen verwendet werden können. Es konnte gezeigt werden, dass eine Reihe nitrierter aromatischer Verbindungen in Wasser detektiert werden können, sofern sie eine ausreichende Löslichkeit besitzen. Ähnlich zu den Beobachtungen bei Cyclodextrinen lassen sich Calixaren-beschichtete Substrate durch Spülen und anschließendem Trocknen regenerieren und für mehrere Messzyklen verwenden. In Hinblick auf eine Miniaturisierung wurden SERS-aktive Faserspitzen mit Calixarenen beschichtet und zur Messung von Aromaten in Wasser verwendet.

An der Universität Dortmund wurden im wesentlichen die Komponenten von SERS-Sensoren entwickelt, die mit Verfahren und Methoden der Mikro- und Nanotechnologie hergestellt werden können. Zielstellung war nicht nur die Entwicklung von geeigneten Wellenleitersystemen für faser-optische bzw. integriert-optische Sensoren, sondern insbesondere auch die Optimierung der SERS-aktiven Sensorfläche durch die reproduzierbare, lithografische Nanostrukturierung von gitterförmigen Oberflächen.

Zur Messung organischer Substanzen durch oberflächenverstärkte Raman-Streuung werden standardmäßig unregelmäßig strukturierte metallische Substrate eingesetzt. Die Verwendung von periodischen, lithografisch strukturierten Metallsubstraten bietet Vorteile aufgrund der exakt definierten Oberflächentopologie, der größeren Reproduzierbarkeit durch

den Herstellungsprozeß und der Möglichkeit, durch die reproduzierbare Veränderung einzelner Prozeßschritte die Substrate für maximale Signalverstärkungen systematisch zu optimieren. Die technologische Herstellung der Substrate erfolgte im Rahmen dieses Projekts mit Standardmethoden der Mikroelektronik und ist daher prinzipiell für die industrielle Fertigung geeignet. Die gitterförmigen Nanostrukturen wurden durch Elektronenstrahlithografie in einem auf das Substrat aufgeschleuderten Lack erzeugt und anschließend durch Trocken-Ätz-Technik (RIE) ins Substrat übertragen. Abschließend wurden die Substrate mit Silber beschichtet. Alternativ zum RIE-Prozeß wurde Lift-Off-Technik zur Herstellung regelmäßig angeordneter Partikelfelder eingesetzt.

Neben der Sensorentwicklung wurde außerdem der Einsatz von Prägetechniken für die Nanostrukturierung erforscht, um für die industrielle Herstellung der Sensoren mit hohen Stückzahlen eine kostengünstige Alternative zur Elektronenstrahlithografie anzubieten. Strukturen bis zu einer minimalen Größe von 100 nm konnten mit geeigneten Stempeln in einer PMMA-Schicht erzeugt werden. Für eine anschließende Strukturübertragung durch RIE-Ätzen konnte mit den eingesetzten Materialien das benötigte Aspektverhältnis noch nicht erreicht werden. Hier sind noch weitere, z.T. zeitintensive Tests erforderlich.

Aufgrund der hohen Flexibilität der Elektronenstrahlithografie konnten integrierte Test-Chips hergestellt werden, mit denen eine systematische Optimierung von Strukturparametern möglich war. Durch die Verbesserung der RIE-geätzte Substrate wurde die Intensität von SERS-Signalen um mehr als eine Größenordnung im Vergleich zu Standardsubstraten erhöht. Dadurch konnte die Nachweisstärke von SERS-Sensoren erheblich verbessert werden.

Neben der technologischen Optimierung der Substrate wurden geeignete numerische Methoden entwickelt, mit denen die Berechnung elektromagnetischer Verstärkungsfaktoren für unterschiedliche Substrattypen möglich ist. Durch die numerische Simulationen kann so die optimale Gitterstruktur für die jeweilige Anwendung berechnet und der technologische Entwicklungsaufwand minimiert werden. Dies ist im Hinblick auf den Einsatz der Gitter bei anderen Spektrometern oder integrierten Sensoren von Bedeutung, da die effektive Verstärkung vom experimentellen Aufbau, insbesondere von einfallendem und detektiertem Winkelbereich, abhängt.

Für die Simulationen wurde sowohl eine Entwicklung nach ebenen Wellen (Rayleigh-Entwicklung) und als auch eine Zeitbereichsrechnung mit FDTD (Finite Difference Time Domain) eingesetzt. Durch den Einsatz von zwei völlig unterschiedlichen Methoden konnten Nahfeldberechnung verglichen und so die Konvergenz beider Verfahren getestet werden. Letztendlich hat sich die Rayleigh-Methode für die Berechnung von Fernfeldsignalen, die

durch spontanen Raman-Streuung in der Nähe von metallischen Gittern entstehen - und damit ebenfalls zur Optimierung der Gitterstruktur - als günstiger erwiesen. Das FDTD-Verfahren bietet sich als Alternative für die Simulation nicht-linearer Effekte wie der stimulierten Raman-Streuung an, die jedoch im Rahmen des Projekts nicht näher untersucht wurden.

Zur Bewertung der entwickelten Simulationsmethode wurde die Winkelabhängigkeit der Raman-Intensitäten sowie der Reflektivität der Gitter gemessen und mit den numerischen Ergebnissen verglichen. Die Reflexionsmessungen, die wesentlichen Aufschluß über die Anregung von Oberflächenplasmonen und damit über die Nahfeldverstärkung an der Gitteroberfläche auf der Laserfrequenz geben, zeigen ausgezeichnete Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen. Durch die quantitativ übereinstimmende Abhängigkeit des Plasmonresonanzwinkels und der Plasmonresonanzbreite von Gitterparametern wie Gitterperiode und Gittertiefe konnte das theoretische Modell bzgl. der Nahfeldverstärkung bestätigt werden. Aufgrund der empfindlichen Abhängigkeit der Reflektivitätskurve von den Gitterparametern wurde zusätzlich die Qualität der hergestellten Gitter gesichert. Generell können die Reflexionsmessungen daher als Methode zur Qualitätssicherung bei der Gitterherstellung verwendet werden. Dadurch wird die Reproduzierbarkeit dieser SERS-Substrate weiter verbessert.

Trotz der bestätigten Theorie der Nahfeldverstärkung bzgl. der Laserfrequenz und der gesicherten Qualität der für die SERS-Messung verwendeten Gitter war kein vollständiger quantitativer Vergleich von gemessenen und berechneten Verstärkungsfaktoren möglich. Der Grund hierfür liegt darin, daß neben den elektromagnetischen Verstärkungseffekten auch molekulare Verstärkungseffekte, z.B. durch Wechselwirkung zwischen adsorbierten Molekülen und der Oberfläche, zur oberflächenverstärkten Raman-Streuung beitragen. Durch die Simulationen wird dabei der von der Geometrie abhängige Effekt vollständig erfaßt, so daß eine numerische Optimierung von Gitterstrukturen möglich ist, obwohl die Methode nicht die Gesamtverstärkung berechnet. Deshalb zeigten winkelabhängige SERS-Messungen an den Gittern nach Normierung auf Messungen an glatten Silberoberflächen, gute Übereinstimmung mit den numerischen Simulationen. Quantitativ ergaben sich hierbei an den für Sensoranwendungen relevanten Gittertypen Abweichungen bis maximal zu einem Faktor 3. Größere Abweichung ergaben sich insbesondere bei Anregung von delokalisierten Oberflächenplasmonen.

Da die winkelabhängigen Messungen gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie an den für Sensoranwendungen relevanten Gittern zeigten, sind die numerischen Algorithmen prinzipiell zur numerischen Berechnung der Verstärkung geeignet. Der

experimentell optimale Substratyp (geätzte Gitter mit nicht zusammenhängender Silberschicht) zeigte bei den Simulationen wie auch bei den Messungen die größten Verstärkungsfaktoren. Außerdem ergaben sich die richtigen Abhängigkeiten von Gitterparametern, z.B. der Gittertiefe, auf die Verstärkung. Insbesondere aufgrund der Übereinstimmung der Winkelabhängigkeit des elektromagnetischen Verstärkungseffekts sind die numerischen Methoden daher dazu geeignet, für eine vorgegebene Meßanordnung Gitterparameter durch Simulationen vor der Herstellung zu optimieren und so den technologischen Entwicklungsaufwand deutlich zu reduzieren.

Im Bereich der Entwicklung faser-optischer bzw. integriert-optischer Sensoren wurden am Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik Alternativen zu den SERS-aktiven Faserspitzen, die am ISAS eingesetzt werden, getestet. Grundlegende Fragestellung war hierbei, ob bei einer seitlichen Anordnung der SERS-aktiven Schicht parallel zum Wellenleiter und der hierdurch bedingten Erhöhung der Wechselwirkungslänge die Nachweisstärke der Sensoren verbessert werden kann. Für entsprechende Tests wurden zwei unterschiedliche Wellenleitersysteme entwickelt.

Der eine Ansatz bestand darin, 50 μm -Gradientenfasern seitlich bis in den Kern hinein anzuschleifen, zu polieren und einen Inselfilm als SERS-aktive Schicht auf die polierte Fläche aufzudampfen. Im zweiten Ansatz für den Sensoraufbau wurden ionenausgetauschte Wellenleiter in Glas eingesetzt, die obenflächennah in Form einer Schleife mit einer Länge von 1,8 m durch einen Glaswafer geführt wurden. An Ein- und Ausgang der ionenausgetauschten Wellenleiter wurde eine 50 μm -Gradientenfaser verklebt, so daß die Ankopplung an das Spektrometer identisch zum ersten Sensortyp erfolgen konnte. Der Glaswafer und damit die gesamte Wellenleiterschleife wurden mit einem Inselfilm als SERS-aktiver Schicht bedampft. Dadurch ergab sich eine theoretische, maximale Wechselwirkungslänge von 1,8 m, die allerdings in der Praxis aufgrund zu hoher Wellenleiterdämpfung nicht erreicht wurde. Durch Messung von Spektren externer Quellen konnte gezeigt werden, daß die Empfindlichkeit bei Raman-Messungen mit der Schleife im Vergleich zu Messungen mit einer Faserendfläche bzgl. des Detektors um etwa den Faktor 4 verbessert wurde.

Bei Anregung durch den Wellenleiter zeigten dagegen beide Sensortypen mit seitlich angeordneter SERS-aktiver Fläche geringere Intensitäten als die beschichteten Faserspitzen. Da die Detektionsempfindlichkeit nachweislich verbessert wurde, kann die Ursache nur in einer ungünstigeren Anregung liegen. Der Grund hierfür ist sehr wahrscheinlich, daß bei den aktiven Faserspitzen die gesamte eingekoppelte Leistung auf die SERS-aktive Fläche trifft,

während bei seitlich angeordneter SERS-aktiver Fläche diese maximal mögliche Laserleistung nicht genutzt werden kann. Im Vergleich zu den SERS-aktiven Faserspitzen stellen Sensoren mit seitlicher Wechselwirkungsfläche daher keine Alternative dar, zumal der technologische Aufwand für ihre Herstellung z.T. deutlich höher ist.

2. Faseroptische SERS-Sensoren

Ein Teilziel des Projektes bestand in der Entwicklung von faseroptischen SERS-Sensoren, die an ein modernes kompaktes Spektrometer angekoppelt werden können. Durch die Abstimmung des Sensors auf Diodenlaser-Anregung kann eine komplette Meßeinheit relativ klein und transportabel gestaltet werden.

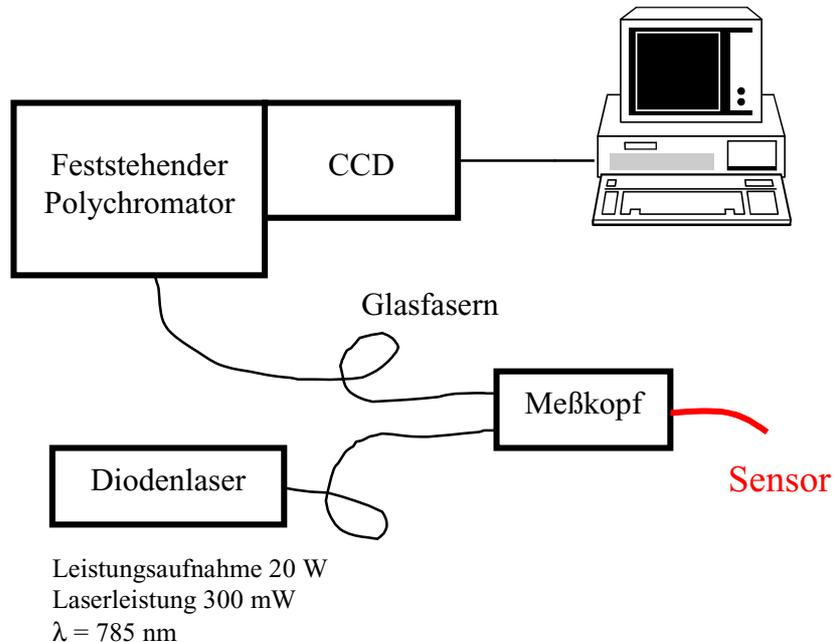


Abbildung 2.1: Diodenlaser-Meßeinheit.

Zur Minimierung der mit einem Fasersensor verbundenen Justagen wurde ein möglichst einfaches Design gewählt: Die hier verwendeten Sensoren bestehen jeweils aus einer einzelnen Lichtleitfaser, an deren einem Ende die Laserstrahlung über einen kommerziellen Meßkopf eingekoppelt wird und an deren anderen Ende eine SERS-aktive Fläche direkt aufgebracht wurde. Das an der Sensorspitze entstehende Signal wird mit derselben Faser gesammelt und zum Meßkopf geleitet, wo es durch spezielle holographische Filter und Gitter von der Laserstrahlung bereinigt und zum Spektrometer weitergeleitet wird.

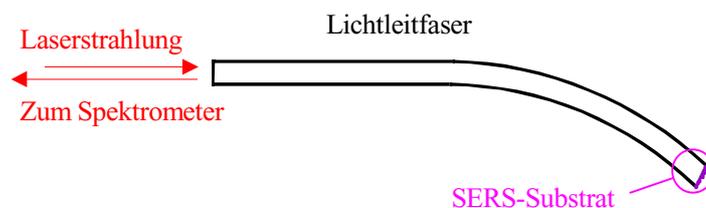


Abbildung 2.2: Prinzip des SERS-Fasersensors.

Zur Entwicklung derartiger Fasersensoren mußten geeignete Fasermaterialien und geeignete Techniken zur Erstellung SERS-aktiver Schichten ausgewählt und entwickelt werden.

2.1 Vergleich von Präparationsmethoden für SERS-aktive Oberflächen

SERS-aktive, raue Metalloberflächen wurden auf gereinigten Glasscheiben präpariert und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit als SERS-Sensorflächen untersucht. Sämtliche Präparationsmethoden beruhen auf einer Vakuumverdampfung von Silber oder Gold. So wurden Inselfilmen durch langsames Aufdampfen erzeugt oder zusammenhängende Metallfilme auf mit Nanopartikeln (Aluminiumoxid oder Diamantpartikel) bedeckten, bzw. strukturierten (sandgestrahlten) Glasflächen aufgedampft. Zur Überprüfung der SERS-Aktivität der verschiedenen Substrate wurden diese mit Thiophenol beschichtet. Thiophenol bildet auf Silber- und Goldoberflächen chemisch gebundene, stabile Monolagen aus und besitzt einen vergleichsweise großen Raman-Streuquerschnitt.

Die Intensität der SERS-Signale lag für alle genannten Substrattypen in der gleichen Größenordnung. Ansonsten zeigten die verschieden präparierten Substrate jedoch durchaus unterschiedliche Eigenschaften und daraus resultierende Vor- und Nachteile in der Anwendung, wie in Tabelle 2.1 zusammengefaßt ist.

Eigenschaft	Inselfilm	Nanopartikel	strukturierte Oberfläche
Homogenität	hoch	mittel	mittel
Reproduzierbarkeit	hoch	gering	gering
mechanische und chemische Stabilität	gering	mittel	hoch
Transparenz	hoch	gering	gering
Einstellbarkeit der Resonanzwellenlänge	einfach	bedingt	bedingt
max. Laserintensität	sehr gering	gering	mittel
Regenerierbarkeit	nicht regenerierbar	nicht regenerierbar	leicht regenerierbar

Tabelle 2.1: Vor- und Nachteile unterschiedlich präparierter SERS-Substrate.

Mikroskopische Untersuchungen und Mikroanalysen der SERS-Aktivität unterschiedlich präparierter Substrate zeigten, daß Inselfilme die homogenste Oberfläche

aufweisen. Die Intensitätsvariation auf einem Inselfilmsubstrat war um etwa den Faktor 4 geringer als an einem Silberfilm über Aluminiumoxid-Partikeln (vgl. Abb. 2.3).

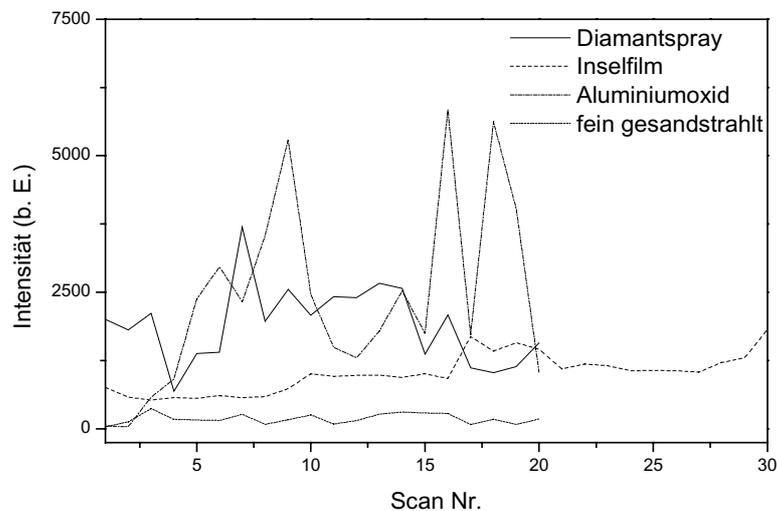


Abbildung 2.3: *SERS-Intensitätsvariation im Abhängigkeit vom Ort auf verschiedenen Substrat-Typen.*

Inselfilme sind auch in ihrer Herstellung am besten reproduzierbar. Die Morphologie der Inselfilme und damit ihre Eigenschaften als SERS-aktive Oberfläche hängen deutlich von den Parametern des Aufdampfprozesses ab. Die für die SERS-Anregung bei Wellenlängen über 700 nm geeignetsten Inselfilme wurden bei einer Aufdampftrate von 6 pm/s erzeugt und weisen für Silber eine schwach lila und für Gold eine blaue Färbung auf. Kurzfristiges Überschreiten der genannte Rate während des Aufdampfprozesses führte zu leicht gefärbten, schwach gelblichen Filmen mit reduzierter SERS-Aktivität. Ein Vergleich der SERS-Verstärkungen unterschiedlich gefärbter Silber-Inselfilme mit den dazugehörigen UV-VIS-Absorptionsspektren (Abbildung 2.4) ergab einen Zusammenhang zwischen Intensität des SERS-Signals und Lichtabsorption bei der entsprechenden Anregungswellenlänge. Betrachtet man das gesamte UV-VIS-Spektrum, so sieht man für rascher aufgedampfte Inselfilme eine Blauverschiebung des Absorptionsmaximums. Eine noch stärkere Blauverschiebung ergibt sich bei Ausheizen des Substrats bei 220°C, wodurch sogar ein Verlust der SERS-Aktivität im roten Spektralbereich eintritt. Sowohl durch Erhöhung der Aufdampf-Rate als auch durch Ausheizen kann also die SERS-Aktivität von Inselfilmen variiert und auf Wunsch der Anregungswellenlänge angepaßt werden.

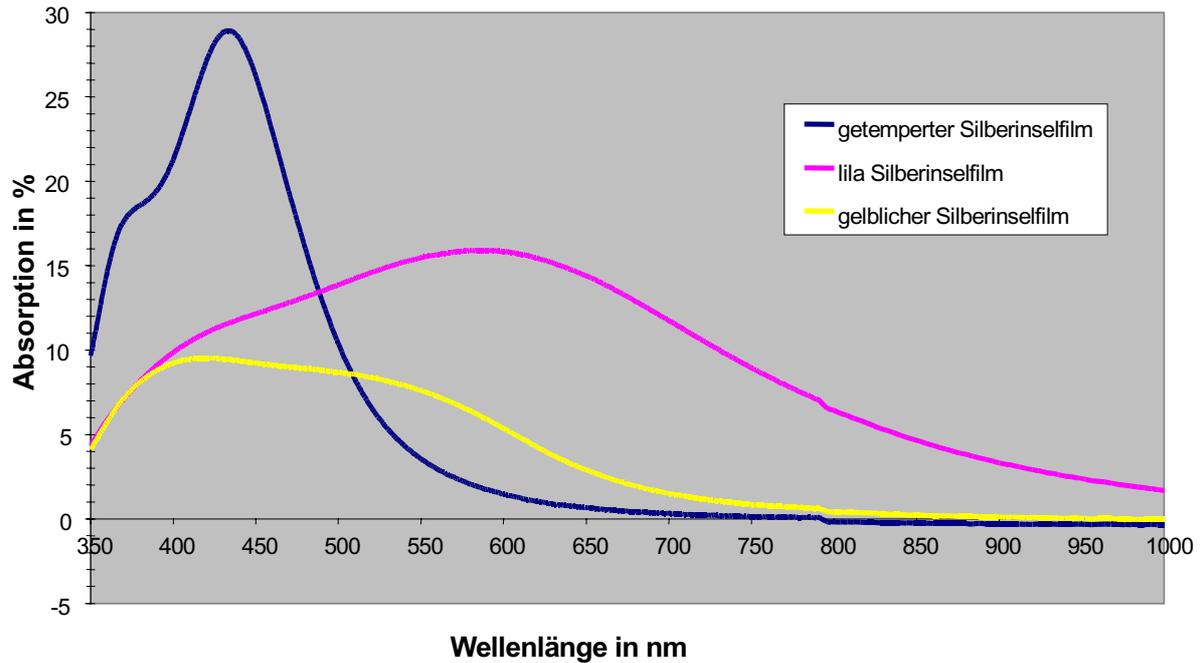


Abbildung 2.4: *UV-VIS-Absorptionsspektren Thiophenol-beschichteter Silberinsfilme auf Glassubstraten.*

Im Hinblick auf ihre Anwendung in faseroptischen SERS-Sensoren besitzen Inselfilme zwei weitere positive Eigenschaften, die sie von den anderen Substrattypen unterscheiden: Ihre Transparenz und eine Verstärkung der SERS-Intensität bei rückseitiger Anregung. Im Vergleich zu direkt angeregten Substraten ergaben Testmessungen an Inselfilmen 2.4-fach höhere SERS-Intensitäten bei rückseitiger Anregung, während rückseitige und direkte Anregung der metallbeschichteten Nanopartikeln oder strukturierten Substraten etwa ähnliche Intensitäten lieferten.

Bezüglich ihrer mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeit erwiesen sich Inselfilme im Vergleich zu metallbeschichteten Nanopartikeln oder strukturierten Substraten als weniger geeignet für den praktischen Einsatz. So werden die Inselfilme z.B. eher durch Einwirkung verschiedener Chemikalien von der Oberfläche abgelöst und bei niedrigeren Laserleistungsdichten beschädigt. Diese geringe Beständigkeit der Inselfilme resultiert aus ihrer geringeren Haftung auf dem Substrat. Das Einfügen von Haftschichten, wie sie bei den Aluminiumoxid- und strukturierten Substraten vor der Beschichtung mit Silber aufgedampft werden, ist bei Inselfilmen nicht möglich, da sich bei guter Haftung auf der Oberfläche keine Inseln ausbilden können. Die strukturierten Substrate haben neben der höheren Belastbarkeit den Vorteil der Regenerierbarkeit.

2.2 Auswahl des Fasermaterials

Quarzfaser erwiesen sich als für die Konstruktion von SERS-Fasersensoren am geeignetsten: Diese Fasern weisen nur geringe Transmissionsverluste im sichtbaren Spektralbereich auf und sind zudem kommerziell preiswert erhältlich. Des Weiteren zeichnen sie sich bei Laseranregung durch eine sehr geringe Fluoreszenz aus, so daß die Anregung und Detektion von Raman-Streusignalen nicht beeinträchtigt wird. Jedoch wird Laserstrahlung in Quarzfaser Raman-gestreut, wobei ein Spektrum breiter Banden entsteht, das die SERS-Spektren von Substanzen an der Faserspitze überlagert (vgl. Abb. 2.5). Die Intensität des Faser-Raman-Spektrums hängt dabei vom Lichtweg der Laserstrahlung in der Faser, d.h. von ihrer Länge und von ihrer numerischen Apertur ab. Das Faser-Raman-Spektrum selbst ist unabhängig vom Mantelmaterial, sofern die Faser nicht stark gebogen wird.

Als Test für die Tauglichkeit der Fasern für Raman- bzw. SERS-Messungen wurden Raman-Spektren von Aceton und Ethanol durch die Faser gemessen (vgl. Abb. 2.5). Die Spektren der entsprechenden Substanzen ließen sich dabei eindeutig über dem Faseruntergrund erkennen, womit die Verwendbarkeit dieser Fasern in der Raman- und damit auch in der SERS-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Der teilweise hohe Faser-Raman-Untergrund erschwert jedoch die faseroptische Messungen schwächerer Raman-Banden, so daß dabei längere Meßintegrationszeiten bzw. eine Reduktion des Faseruntergrundes nötig sind. Vorteilhafterweise befinden sich die stärksten Quarzbanden im Spektralbereich unterhalb von 600 cm^{-1} , so daß die meisten charakteristischen Analytbanden – insbesondere der sogenannte Fingerprint-Bereich zwischen 600 und 1200 cm^{-1} – vergleichsweise wenig überlagert werden.

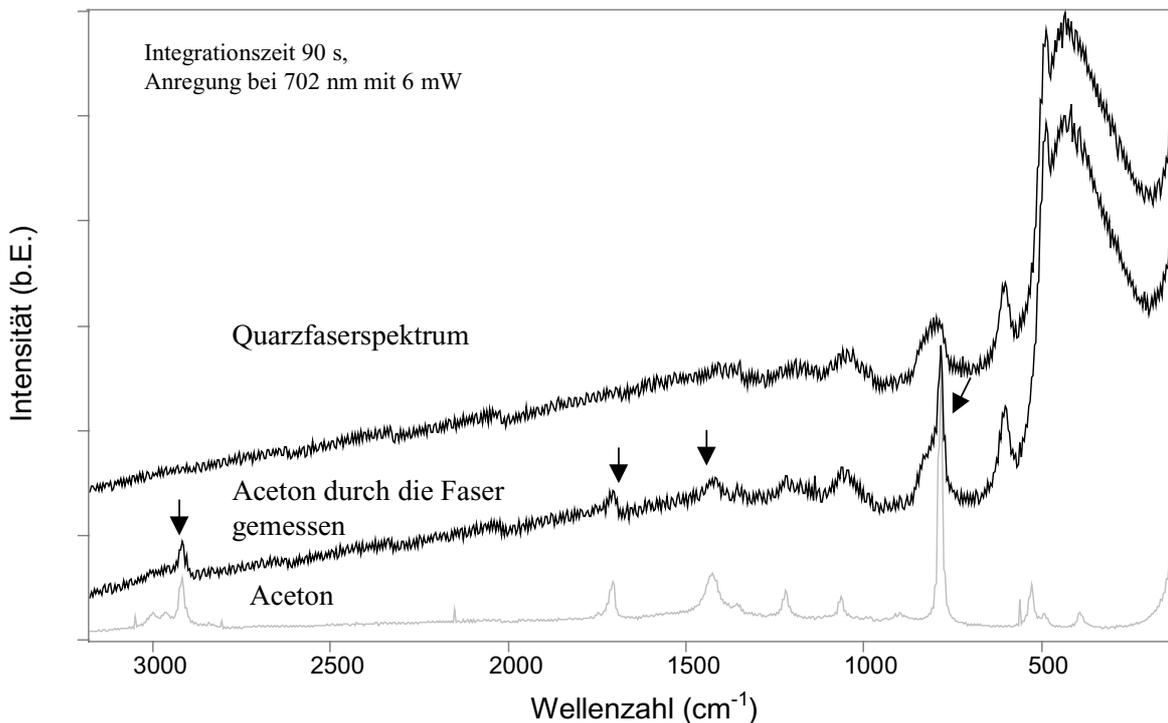


Abbildung 2.5: Raman-Spektrum von Aceton gemessen durch eine Quarzfaser sowie Raman-Spektren von Aceton (skaliert dargestellt) und von einer Quarzfaser in Luft (mit Offset dargestellt) .

2.3 Präparation von SERS-aktiven Fasersensoren

Als einfachstes können Fasern gespalten werden, indem sie erst mit einem Diamantmesser geritzt und anschließend gebrochen werden. Die dabei entstehenden Endflächen sind glatt und eben, so daß Polieren meist nicht notwendig ist. Bei sauberem Arbeiten können so Sensorendflächen erzeugt werden, die vor dem Aufbringen der SERS-aktiven Schicht auch keinen zusätzlichen Reinigungsprozessen unterzogen werden müssen.

SERS-aktiven Schichten wurden unter Anwendung verschiedener in Kapitel 2.1 beschriebenen Methoden auf frisch gespaltenen Sensorendflächen präpariert:

- Inselfilme: spontane Ausbildung von Inseln bei langsamem Aufdampfen des Metalls (5 nm Silber bei einer Rate von 6 pm/s im Hochvakuum).
- Nanopartikel: Dip-coating der Fasern in wäßriger Aluminiumoxid-Suspension (300 nm Korngröße) und in alkoholischer Diamant-Suspension (250 nm Korngröße) und Aufdampfen von 2nm Chrom (Haftschicht) und 75 nm Silber nach Trocknung (vgl. Abbildung 2.6).

- Aufgerauhte Oberflächen: Aufdampfen von 2nm Chrom (Haftschicht) und 75 nm Silber nach Sandstrahlen der Faserendfläche mit einem Druck von 4 bar und feiner Körnung (Partikeldurchmesser 135 μm).

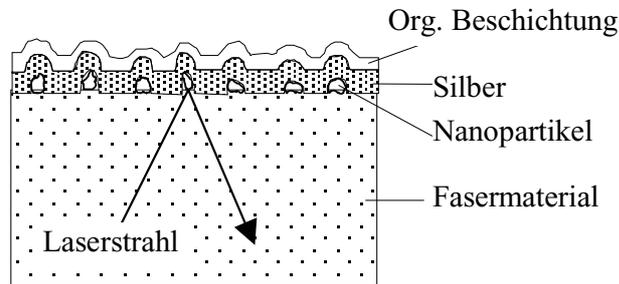


Abbildung 2.6: *Schema der Faserbeschichtung am Beispiel von Nanopartikel-SERS-Schichten.*

Um die SERS-Aktivität von Fasersensoren weiter zu optimieren, wurde neben der Verwendung verschiedener Präparationsmethoden auch die Spitzengeometrie variiert: Die Faserendflächen wurden an einer Poliermaschine unter definierten Winkeln zwischen 0° und 60° zur ursprünglichen Stirnfläche angeschliffen. Auf den schrägen Faserspitzen wurden dann unter Verwendung mehrerer Verfahren SERS-aktive Oberflächen erzeugt:

- Rauhes Anschleifen: Aufrauen der Faserendfläche beim Anschleifen unter definierten Winkeln bei Verwendung einer Polierscheibe mit 30 μm Körnung; anschließendes Aufdampfen von Silber. Diese Technik erzeugt wie beim Sandstrahlen die Rauigkeit direkt im Quarzmaterial.
- Inselfilm auf schräger Endfläche: Anschleifen und Polieren der Faserendflächen unter verschiedenen Winkeln mit einer Endpolitur von 1 μm Korngröße, Reinigung der Spitzen in Aceton im Ultraschallbad und anschließendem Aufdampfen von Inselfilmen.
- Dip-coating auf schräger Endfläche: Schräges Anschleifen, Polieren und Reinigen der Faserendflächen, danach Dip-coating in wässriger Aluminiumoxid-Suspension, Trocknen lassen und Aufdampfen von Silber.

Die in den Experimenten verwendeten Fasern hatten in der Regel einen Kerndurchmesser von 200 μm und wiesen einen gestuften Brechungsindex auf. Die verschiedenen Techniken, mit Ausnahme des Sandstrahlens, konnten allerdings auch auf fragilere Gradientenindexfasern mit einem Kerndurchmesser von 50 μm übertragen werden, die sich besser mit dem verwendeten Kompaktspektrometersystem koppeln lassen. Zur

Bestimmung der SERS-Verstärkung werden die präparierten Faserspitzen mit Thiophenol beschichtet. Andere Substanzen wie Kristallviolett oder Naphtalinthiol erwiesen sich als ebenso geeignet.

2.4 SERS-Messungen

2.4.1 Unregelmäßig strukturierte Sensoren

Mit allen in Kapitel 2.3 geschilderten Präparationsmethoden gelang es, SERS-aktive Fasersensoren zu erzeugen, d. h. SERS-Spektren von an der Endfläche chemisorbierten Testsubstanzen zu messen.

Bei nicht gewinkelter Spitzengeometrie zeigten Sensorendflächen mit Silberfilmen über Aluminiumoxid-Partikeln die höchsten SERS-Intensitäten, wobei sowohl mit gesandstrahlten als auch mit Inselfilm-beschichteten Fasern ähnlich gute Ergebnisse erzielt wurden (vgl. Abb. 2.7). Die mit Diamantpartikeln beschichteten Fasern wiesen etwa 3 – 5 mal schwächere SERS-Banden auf. Für rauh angeschliffene Faserspitzen ergaben sich die größten SERS-Intensitäten bei der Bearbeitung mit Polierscheibe der größten Körnung von 30 μm . Dies ist insofern überraschend, als die Theorien zum SERS-Effekt wesentlich kleinere Rauigkeiten als optimal für hohe Verstärkungen betrachten. Die erhöhte SERS-Verstärkung für die Verwendung rauherer Polierscheiben ist sehr wahrscheinlich auf die Erzeugung von Kratzern mit scharfen Kanten und Gitter-ähnlichen Strukturen auf der Oberfläche zurückzuführen. Bei einem Anschleifwinkel von 0° sind die SERS-Banden einer rauh angeschliffenen Faser jedoch etwa 20 mal schwächer als für Aluminiumoxid-beschichtete Fasern.

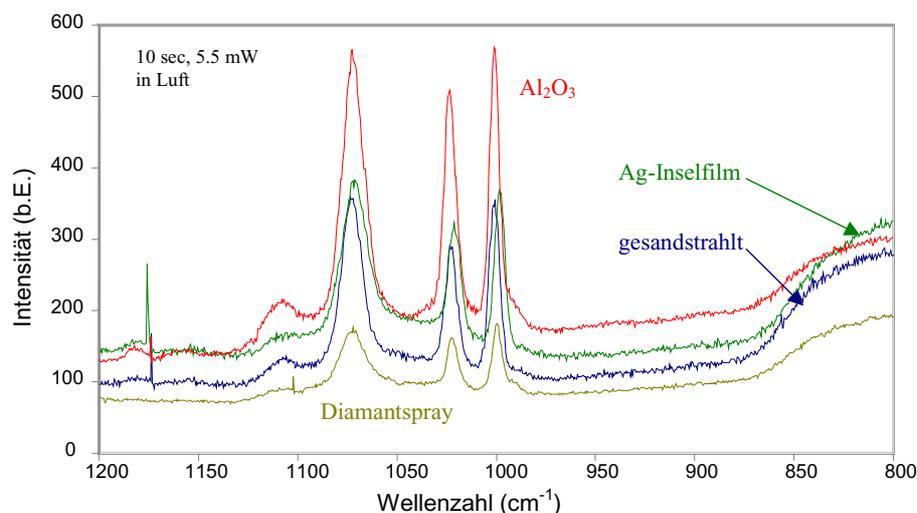


Abbildung 2.7: SERS-Spektren von Thiophenol auf verschieden präparierten Fasernendflächen.

Die Sensorendflächen haben gemäß der Präparationsmethode ihrer SERS-aktiven Schichten unterschiedliche Eigenschaften (vgl. Kap. 2.1). So weisen die Inselfilm-beschichteten Fasern die homogensten Endflächen auf. Durch ihre Transparenz haben sie den Vorteil, daß die Stärke von SERS-Banden direkt mit Raman-Banden von Umgebungsmedien (z.B. Ethanol) verglichen werden kann und so z.B. die Güte der SERS-aktiven Schicht abgeschätzt werden kann. Inselfilme sind jedoch am empfindlichsten gegenüber mechanischer Belastung. So können diese Filme leicht abgestreift werden. Außerdem wird die Herstellung von Inselfilmsubstraten und damit auch von Inselfilm-beschichteten Fasern dadurch erschwert, daß die für die Inselfilmproduktion charakteristische geringe Aufdampftrate exakt eingehalten werden muß. Temperaturveränderungen scheinen die Inselfilme jedoch zu tolerieren: so konnten SERS-Banden des Thiophenols sowohl in flüssigem Stickstoff als auch in Bädern bis 70°C detektiert werden. Bei höheren Temperaturen wie z.B. bei 220° C kommt es zu den bereits erwähnten Strukturveränderungen des Films, die im hier relevanten Spektralbereich zum Verlust der SERS-Aktivität führen.

Am unempfindlichsten sind die sandgestrahlten Fasern und die rauh angeschliffenen Fasern, da sich bei diesen die Rauheitsstruktur fest in die Faseroberfläche eingegraben hat. Dies bietet auch den weiteren Vorteil, daß man die Sensoren nach Gebrauch regenerieren kann, indem man die alte Silberschicht ablöst und die Fasern neu bedampft.

Für alle SERS-aktiven Sensoren nahm die SERS-Intensität mit dem Anschleifwinkel bis zu einer maximalen Intensität zwischen Winkeln von 40° und 60° zu (vgl. Abb. 2.8). Ab 40° liefern mit 30 µm Körnung geschliffene Faserendflächen größere SERS-Signale als nichtgewinkelte, sandgestrahlte Sensorendflächen. Solche rauh unter 40° bis 60° angeschliffenen Faserspitzen können ebenso wie sandgestrahlte Spitzen wiederverwertet werden und sind außerdem in ihrer Oberflächenstruktur besser reproduzierbar. Von allen SERS-aktiven Sensoren lieferten 40° angeschliffene, Ag/Al₂O₃-beschichtete Faserendflächen die intensivsten SERS-Banden.

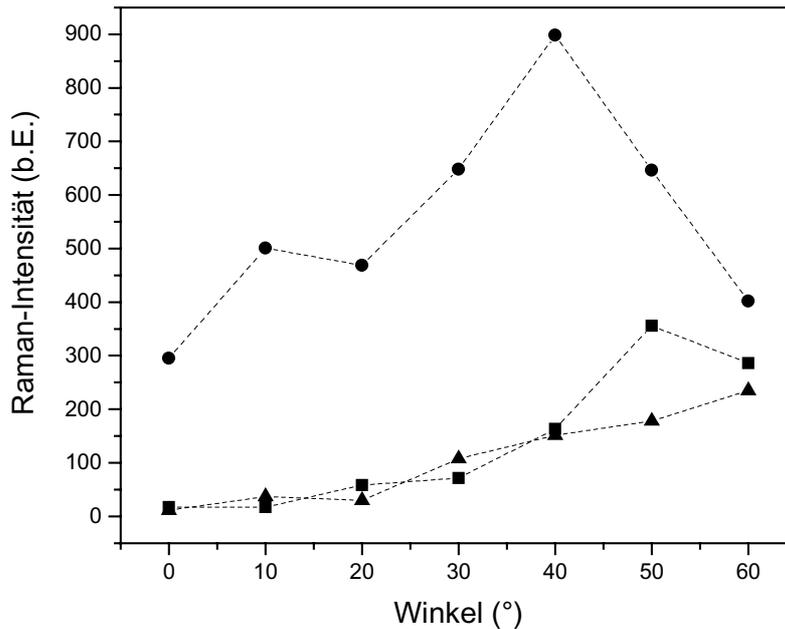


Abbildung 2.8: *Abhängigkeit der SERS-Intensität vom Schleifwinkel der SERS-aktiven Faserendfläche, die mit einer Körnung von 3 μm (▲) oder 30 μm (■) angeschliffen oder mit Al₂O₃ (●) beschichtet wurden. Die Messungen erfolgten durch die Quarzfasern.*

Grundsätzlich können zwei verschiedene Mechanismen zur zusätzlichen SERS-Verstärkung an gewinkelten Spitzen beitragen: Eine Vergrößerung der für den SERS-Effekt verantwortlichen elektrischen Feldkomponenten senkrecht zur Metalloberfläche und eine Anregung von delokalisierten Plasmonen.

Delokalisierte Plasmonen können in Rückstreugeometrie nur in einem definierten Winkel angeregt werden. Normalerweise tragen sie bei rauen Oberflächen nicht wesentlich zum SERS-Effekt bei, können jedoch an glatten Metallfilmen Raman-Streuung um bis zu einem Faktor 1000 verstärken. In den verwendeten Multimode-Fasern trifft nur ein geringer Teil des anregendes Lichtes unter dem scharfen Resonanzwinkelbereich auf die Metalloberfläche, so daß delokalisierte Plasmonen nur einen kleinen Beitrag zu der an Oberflächenstrukturen entstehenden Verstärkung liefern können. Delokalisierte Plasmonen tragen jedoch möglicherweise indirekt zur Verstärkung bei, indem sie die Absorption der Laserstrahlung verbessern und möglicherweise mit den lokalisierten Plasmonen an den Oberflächenstrukturen wechselwirken. Für glatte Silberfilme auf Quarz ergibt sich für die von uns verwendete Anregungswellenlänge ein Resonanzwinkel von 44,7° für die rückseitige Anregung delokalisierte Plasmonen. Durch das schräge Anschleifen der Faserspitze wird der Winkelbereich verändert, in dem das Laserlicht aus der Faser auf die Metallfläche trifft, so

daß sich dieser Bereich zum Resonanzwinkel hin verschiebt. Im Falle von Anschleifwinkeln zwischen $30,3^\circ$ und $60,3^\circ$ fällt der Resonanzwinkel in den ausgeleuchteten Winkelbereich. Beispielsweise trifft in einer 40° angeschliffenen Faser die Laserstrahlung in einem Winkelbereich zwischen 35° und 60° auf die SERS-aktive Endfläche.

Jedes mit einem Einzelfaser-Sensor gemessene SERS-Spektrum wird vom Raman-Spektrum des Faserkernmaterials, Quarz, überlagert. Die Quarzbanden (vgl. Abb. 2.5) sind zwar oft intensiver als die SERS-Banden, aufgrund ihrer großen Halbwertsbreiten lassen sie sich aber gut subtrahieren, so daß man das reine SERS-Spektrum erhält (Abb. 2.9).

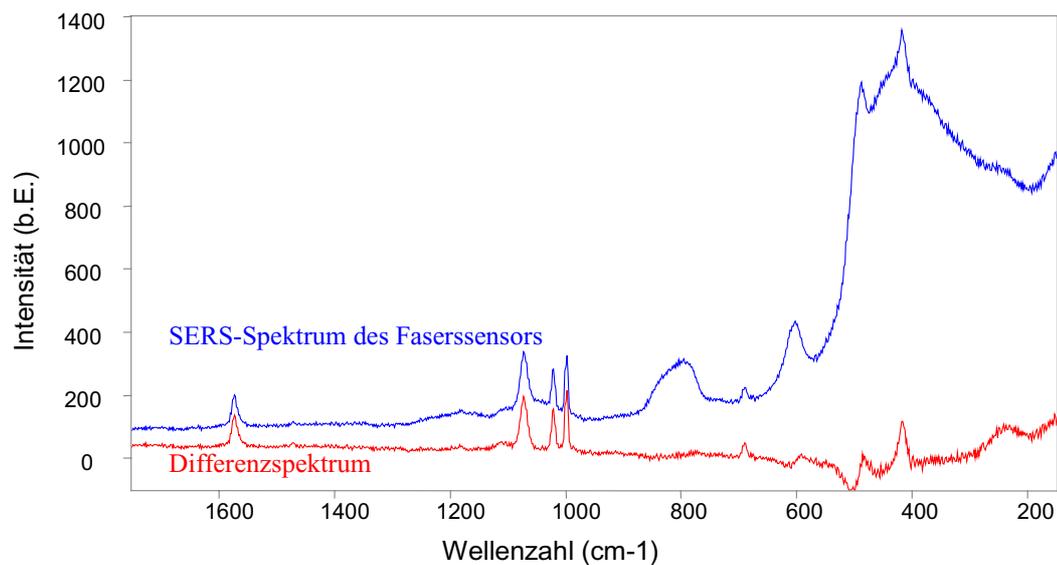


Abbildung 2.9: *SERS-Spektrum von Thiophenol auf einem Silberinselfilm auf einer Quarzfaserendfläche vor und nach Subtraktion des Raman-Spektrums von Quarz.*

Mit wachsender Fasersensorenlänge wird jedoch der Faser-Raman-Untergrund intensiver und dadurch im gemessenen Spektrum zunehmend dominant. Bei den hier vorliegenden Bedingungen wird das Signalrauschen im wesentlichen durch das Schrotrauschen und somit die gemessene Intensität bestimmt. Berechnet wird das Schrotrauschen aus der Wurzel der Zahl der am Detektor gemessenen Photoelektronen. Die Anzahl dieser Photoelektronen wird durch die Quantenausbeute des Detektors und durch die gesamte auf ihn einfallende Lichtintensität bestimmt. Für lange Fasern besteht diese Intensität im wesentlichen aus dem Raman-gestreuten Licht aus dem Faserkernmaterial. Als maximale Sensorenlänge wird diejenige Fasernlänge bestimmt, für welche die SERS-Intensität noch dreimal so groß ist wie das Rauschen. Durch die erhöhten SERS-Verstärkungen an z.B. 40° angewinkelten SERS-aktiven Faserspitzen können nun auch größere Fasersensoren realisiert werden. Anhand

der Ergebnisse für kurze Fasersensoren (Abb. 2.8) können die maximalen Faserlängen berechnet werden. Berücksichtigt man die Dämpfung von 6 dB/km, die sowohl das anregende Laserlicht als auch das SERS- und Raman-gestreute Licht in der Faser abschwächt, so erhält man anhand der Messungen an kurzen Fasersensoren theoretische Fasersensoren­längen von 17 m für unter 40° rau­h angeschliffene, versilberte Faserspitzen und 95 m für 40° gewinkelte Faserspitzen mit einer Aluminiumoxid-Silber-Schicht. Diese Werte gelten nur für die Meßbedingungen in unserem Labor und für die Testsub­stanz Thiophenol. Bei idealen Meßbedingungen, d.h. maximal zulässige Laserleistung und optimale Signalerfassung im Spektrometer, lassen sich für die gleiche Testsub­stanz maximale Fasersensoren­längen von 620 m bzw. 960 m errechnen.

Die meisten Untersuchungen an Fasersensoren wurden mit der Mikroskopeinheit eines Dilor-XY-Spektrometers und mit Ti-Saphir-Laseranregung von 702 nm vorgenommen. Messungen mit dem Kompaktsystem bestätigten die Übertragbarkeit der Ergebnisse zwischen den beiden Systemen. Zusätzlich ist die Optik im Kompaktspektrometer sogar besser geeignet zur Messung von Fasersensoren, was für die gleiche Probe (200 µm Faser) bei gleicher anregender Strahlungsleistung und Integrationszeit zu höheren SERS-Signalen (vgl. Abb. 2.10) führt.

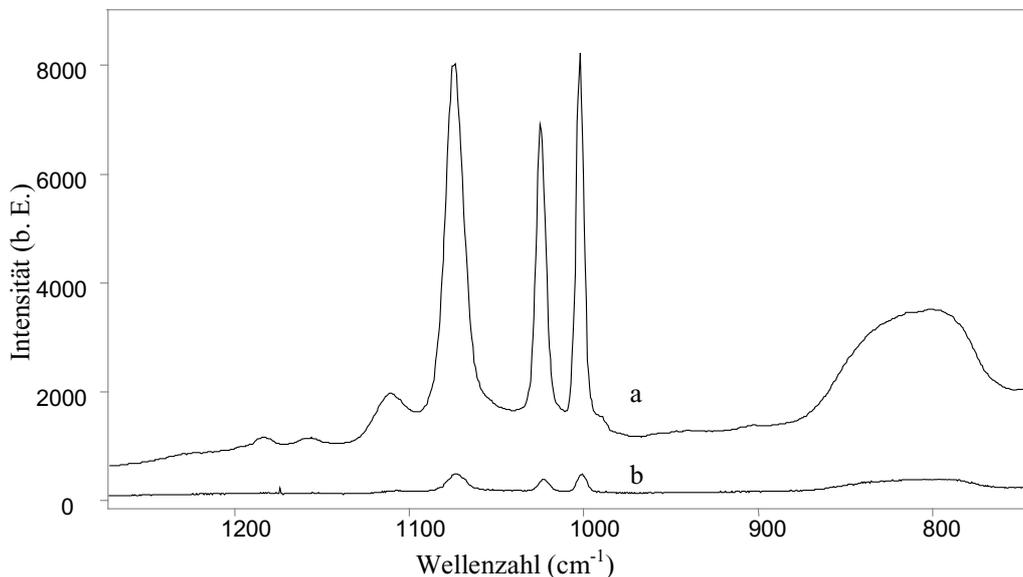


Abbildung 2.10: *SERS-Messungen an Silberfilmen auf sandgestrahlten Fasersensoren,, gemessen mit Diodenlaser / Kompaktspektrometer (a) und unter gleichen Bedingungen mit Ti:Saphir-Laser / Dilor-XY-Spektrometer (b).*

Eine routinemäßige Verwendung von SERS-Fasersensoren mit dem Kompaktspektrometer kann dadurch erleichtert werden, daß sogenannte Fingerspleiße als

Verbindung von einer längeren justierten 50 μm Faser und einem kürzeren 50 μm Faser mit einer SERS-aktiven Schicht eingesetzt werden (Abb. 2.11). Auf diese Weise lassen sich SERS-Sensoren austauschen, ohne neue Justagen vorzunehmen.

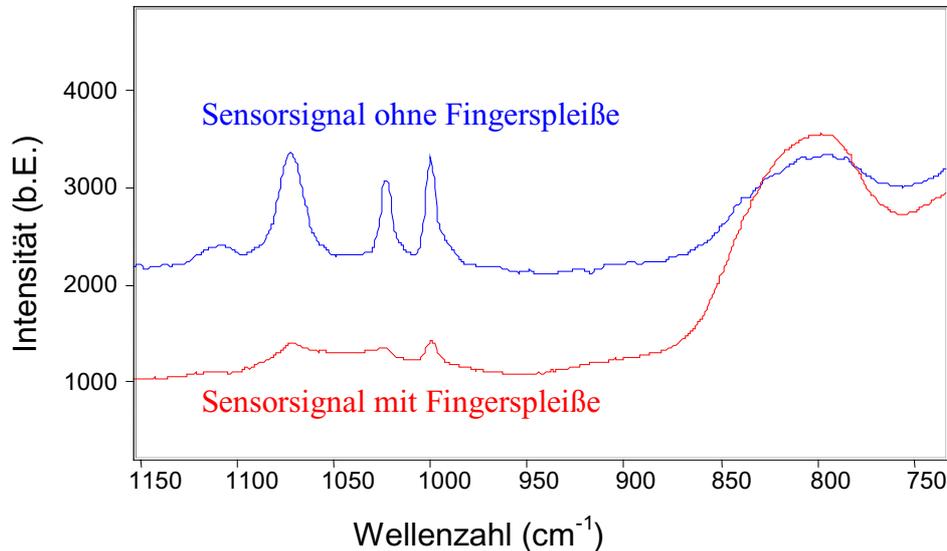


Abbildung 2.11: SERS-Spektrum von Thiophenol auf einem $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fasersensors gemessen mit dem Diodenlasersystem mit und ohne zusätzlicher 20 cm Justierfaser und Fingerspleiße.

2.4.2 Periodisch strukturierte Faserspitzen

Die bisher vorgestellten Methoden zur Präparation von SERS-aktiven Schichten auf Faserendflächen lieferten größtenteils Oberflächen mit lokalen Unterschieden in ihrer Morphologie und wiesen oft geringe Reproduzierbarkeit auf. Periodische, lithographisch erzeugte Metallstrukturen haben diese Nachteile nicht und können durch die reproduzierbare Veränderung einzelner Prozessschritte für maximale Signalverstärkung optimiert werden. Solche strukturierten Substrate konnten auf Siliziumbasis am Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik entwickelt und optimiert werden (siehe Kapitel 5).

Nach diesem Vorbild wurden nun die Grundlagen geschaffen, derartige Strukturen auch auf Quarzfaserendflächen zu erzeugen. Der hierzu ausgewählte Prozess – Elektronenstrahlolithographie mit anschließendem RIE-Ätzen – musste wegen des Materialwechsels modifiziert werden: Aufgrund der geringen Leitfähigkeit von Quarz kam es während der Elektronenstrahlbelichtung zu Aufladungen, die eine Strukturierung in einer aufgetragenen Lackschicht behinderten. Daher mußte vor dem Belacken eine leitende, 20 nm dicke Aluminiumschicht aufgedampft, die erst naßchemisch im erzeugten Lackprofil entfernt werden muß, bevor die Struktur beim RIE-Ätzen ins Material übertragen werden kann (Abb. 2.12). Auf diese Weise wurden Quarzsubstrate erfolgreich strukturiert.

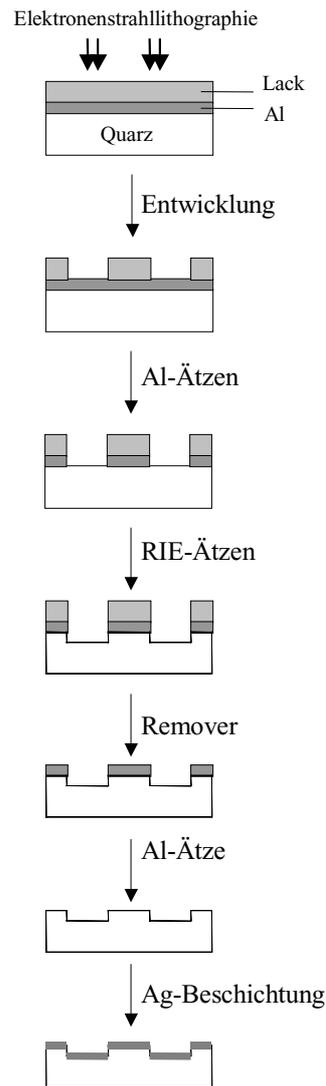


Abbildung 2.12: Herstellungsverfahren von periodischen SERS-Substraten auf Quarz

Es wurden versucht, diese Technologie auf mit 1 μm Körnung polierte Quarzfasern umzusetzen. Abbildung 2.13 zeigt die erste strukturierte Quarzfaser und die damit erhaltenen SERS-Signale für die Testsubstanz Thiophenol.

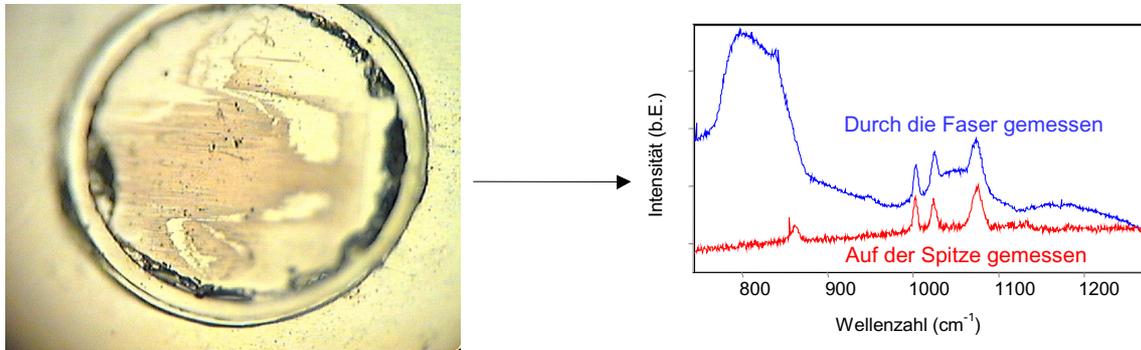


Abbildung 2.13: Faserendfläche mit Gitterstruktur (Periode 600 nm, 20° Anschleifwinkel) und das auf dieser Fläche durch die Faser gemessene SERS-Spektrum

Obwohl die Gitterstruktur in diesem ersten Versuch noch nicht die gesamte Endfläche bedeckte und noch nicht für die Anwendung optimiert war, ergaben sich bereits SERS-Verstärkungen von ähnlicher Größenordnung wie bei unter 40° rauh angeschliffenen Fasern. Vergleicht man das Verhältnis von Intensität auf der Faserspitze mit dem durch die Faser detektierter Intensität für die strukturierte Faser mit einer Inselfilm-beschichteten Faser, so scheint für das Gitter eine 5 mal bessere Lichtsammelleffizienz in der Faser vorzuliegen.

3. Chemische Beschichtung von Sensoroberflächen

Die dauerhafte Immobilisierung von speziellen Adsorptionszentren auf SERS-Substraten sollte eine selektive Adsorption von verschiedenen Analyten ermöglichen. Zur Herstellung der Beschichtungen wurden Substanzen benötigt, die eine Koppelfunktion für das Metall aufweisen und dazu noch über Adsorptionszentren für die Analyte verfügen. Verwendet wurden Derivate von kommerziell erhältlichen Calixarenen und Cyclodextrinen. Zur Kopplung wurden in verschiedenen Reaktionsführungen Schwefel in die Moleküle eingeführt und die sich ausbildenden Metall-Schwefel-Bindungen gewährleisteten eine stabile Sensorbeschichtung.

3.1 Cyclodextrine

Cyclodextrine auch Cycloamylosen genannt sind enzymatisch gewonnene Abbauprodukte der Stärke, die aus zyklisch geschlossenen Oligosacchariden bestehen. Kommerziell erhältlich sind α -, β - und γ -Cyclodextrin mit sechs, sieben bzw acht α -1,4-glycosidisch verknüpften D-Glucopyranose-Einheiten. Die lipophilen Hohlräume dieser Verbindungen haben Größen von 47-60 (α -), 70-80 (β -) und 90-100 (γ -Cyclodextrin) pm, und neigen zur Bildung von Einschlußverbindungen mit einer Vielzahl organischer Moleküle. α -Cyclodextrin schließt z. B. Edelgase, Wasser oder Methanol ein, β -Cyclodextrin nimmt größere Moleküle wie substituierte Benzene, Naphthalen u. a. im Molekülhohlraum auf, während γ -Cyclodextrin groß genug ist, um sogar Anthracen oder Kronenether einzulagern. Die Wirt/Gast-Wechselwirkung besteht hierbei im Gegensatz zu anderen Käfigmolekülen (z. B. Clathraten) auch in Lösung.

Die Fixierung der Cyclodextrine an die Metalloberflächen gelang sehr gut nach Modifizierung der Cyclodextrine zu Thiol-Derivaten. Durch die Einführung der Thiol-Gruppen in die 6'er Positionen der Moleküle ist deren Chemisorption an die Oberflächen in Verbindung mit einem freien Zugang zum Hohlraum möglich. Als unproblematisch erwies sich eine Kombination einiger veröffentlichter Synthesen, die über Bromderivate als Zwischenstufen durchgeführt wird. Hierzu wurde zuerst Methansulfonylbromid wie von Sieber beschrieben [C. Sieber, *Ann.* **1960**, *631*, 180] frisch hergestellt. Eine Umsetzung mit den Cyclodextrinen entsprechend einer von Tabushi veröffentlichten Synthese [I. Tabushi, *Stärke.*, **1974**, *26*, 111] zur Bromierung der Hydroxygruppen an den C₆-Atomen der Cyclodextrine lieferte die Bromverbindungen in Ausbeuten von 60 bis 90 Prozent. Die Bromverbindungen wurden ihrerseits mit Kaliumthioacetat zu Thioestern umgesetzt, welche

in-situ zu den entsprechenden Thiolen verseift wurden. Die vergleichsweise niedrigen Gesamtausbeuten zwischen 20 und 30 Prozent ergaben sich durch Isolierungs- und Reinigungsschritte der Zwischen- und Endprodukte. Man erhielt weiße, geruchlose Feststoffe, die in DMF, DMSO und Pyridin löslich sind und im Raman-Spektrum keine Fluoreszenz mehr aufweisen.

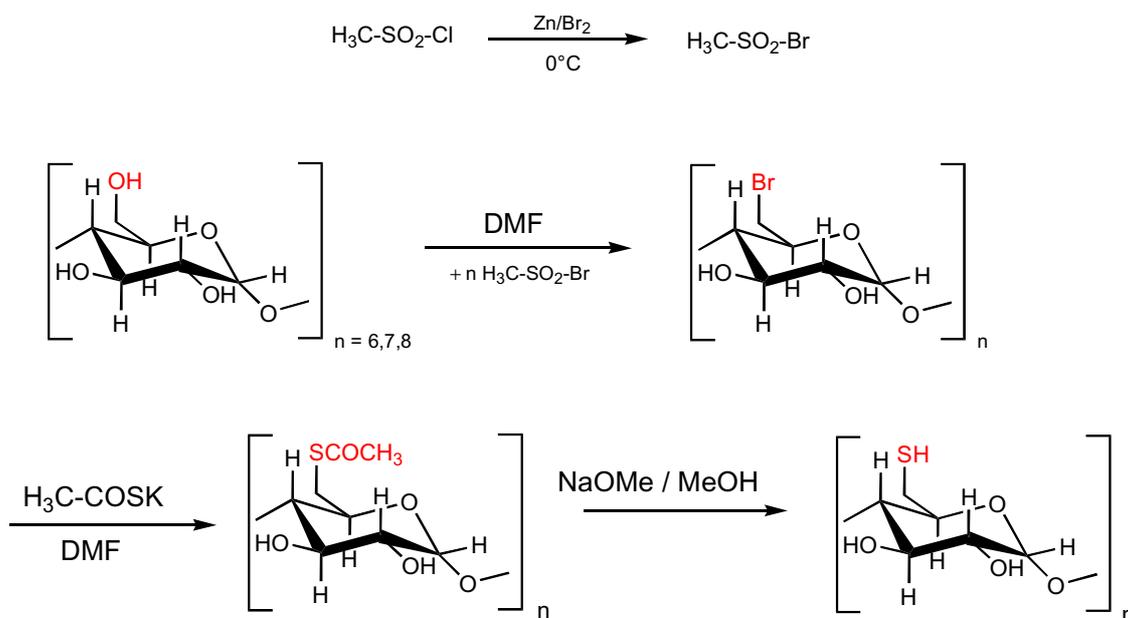


Abbildung 3.1: Synthese-Route von poly-(6-thio-6-deoxy)-Cyclodextrinen (TCDs) nach Tabushi.

Alternativ durchgeführte Syntheserouten mit weniger Reaktionsstufen [A. Gabelle, J. Defaye, *Angew. Chem.* **103**, 1991, Nr.1, 94-95] lieferten geringere Ausbeuten, da die Produkte zur Reinigung mehrfach umkristallisiert werden mußten.

3. 2 Calixarene

Calixarene sind ringförmige Moleküle, die durch basenkatalysierte Kondensation aus para-substituierten Phenolen und Formaldehyd hergestellt werden. Calixarene sind dafür bekannt, daß sie eine Vielzahl organischer Moleküle in ihren Hohlräumen einschließen können. Zur Anwendbarkeit von Calixaren auf SERS-aktiven Oberflächen benötigen sie wie die Cyclodextrine entsprechende Kopplungsfunktionalitäten. Bisher wurde in einer Arbeit die Synthese eines Calixarenthiols beschrieben [Gibbs et al. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 8394-8402]. Hierbei werden zuerst die OH-Gruppen mit N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid verestert und das entstandene Produkt thermisch umgelagert. Die anschließende Hydrierung liefert das Thiolderivat der Calixarene. Ein nach dieser Methode synthetisiertes p-tert-

Butylcalix[4]arentetrathiol wurde bereits für SERS-Untersuchungen auf Silbersubstraten immobilisiert und zur Messung von Aromaten in Luft und Wasser eingesetzt.

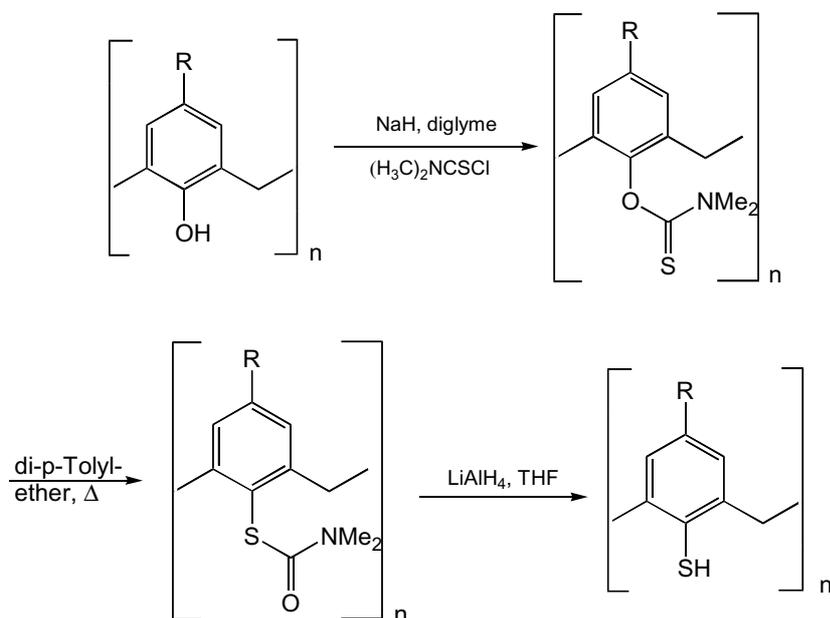


Abbildung 3.2: Synthese-Rote von Thiolcalixarenen nach Gibbs und Gutsche

Eine Anwendung der Vorschrift auf Calix[4]-, -[6]-, und -[8]arene lieferte in keinem Fall ein Calixarenthiol. Während in der ersten Reaktionsstufe noch Ausbeuten um 20 Prozent nach Reinigung erzielt wurden, ließ sich die anschließende thermische Umlagerung in keinem Fall erfolgreich anwenden. Es hierbei entstanden stets polymere braune teerartige Verbindungen. Andere Reaktionsführungen, die über eine Veretherung der Calixarene zu funktionalisierten Verbindungen führen sollten, ließen sich entweder gar nicht oder nur unvollständig durchführen. Ein kleiner Überblick der an den Calixarenen durchgeführten Reaktionen findet sich in Tabelle 3.1

Edukt	Reagenz	Base	Bedingungen	Ausbeute
p- <i>iso</i> -Propylcalix[4]aren	Me ₂ NCSCl	NaH	diglyme, Δ12 h	18 %
p- <i>iso</i> -Propylcalix[4]aren	CH ₂ BrCl	NaH	diglyme, Δ, 12 h	kein Umsatz
p- <i>iso</i> -Propylcalix[4]aren	CH ₂ I ₂	K ₂ CO ₃	Aceton, Δ, 5 d	kein Umsatz
p- <i>tert</i> -Butylcalix[4]aren	Me ₂ NCSCl	NaH	diglyme, Δ, 12 h	16 %
p- <i>tert</i> -Butylcalix[4]aren	CH ₂ BrCl	NaH	diglyme, 60 °C, 18 h	kein Umsatz
p- <i>tert</i> -Butylcalix[4]aren	CH ₂ BrCl	NaH	DMF, 60 °C, 18 h	kein Umsatz
p- <i>tert</i> -Butylcalix[6]aren	Me ₂ NCSCl	NaH	THF, Δ, 18 h	kein Umsatz
p- <i>tert</i> -Butylcalix[6]aren	CH ₂ BrCl	n-BuLi	Hexan, -60 °C	teerartiges Produkt
p- <i>tert</i> -Butylcalix[6]aren	CH ₂ BrCl	K ₂ CO ₃	Aceton, Δ, 5 d	15% (trisubs.)
p- <i>tert</i> -Butylcalix[6]aren	CH ₂ I ₂	NaH	THF, Δ, 5 d	kein Umsatz
p- <i>tert</i> -Butylcalix[6]aren	Br-CH ₂ -CO- OC ₂ H ₅	K ₂ CO ₃	Aceton, Δ, 5 d	43 %
p- <i>tert</i> -Butylcalix[6]aren	Me ₂ NCSCl	NaH	Toluol, Δ, 24 h	42 %
p- <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren	CH ₂ I ₂	NaH	diglyme, Δ, 18 h	kein Umsatz
p- <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren	CH ₂ BrCl	n-BuLi	Hexan, -60 °C	teerartiges Produkt
p- <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren	CH ₂ I ₂	K ₂ CO ₃	THF, Δ, 5 d	kein Umsatz
p- <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren	CH ₂ BrCl	K ₂ CO ₃	Aceton, Δ, 5 d	kein Umsatz
p- <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren	Br-CH ₂ -CO- OC ₂ H ₅	K ₂ CO ₃	Aceton, Δ, 5 d	49 %
p- <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren	Me ₂ NCSCl	NaH	Toluol, Δ, 24 h	51 %

Tabelle 3.1: Reaktionsführungen und Ausbeuten für die Modifizierung von Calixarenen

Es zeigte sich, daß bereits die (dimethyl(thiocarbamoyl)oxy)-calixarene, die Zwischenprodukte nach der ersten Stufe der Gutsche-Synthese, gut auf den SERS-Substraten immobilisierbar waren und recht einfache SERS-Spektren mit wenigen Banden lieferten. Durch eine Variation der Reaktionsbedingungen konnte schließlich auch auf das toxische Diglyme als Lösungsmittel verzichtet und die Ausbeuten auf 50 Prozent gesteigert werden.

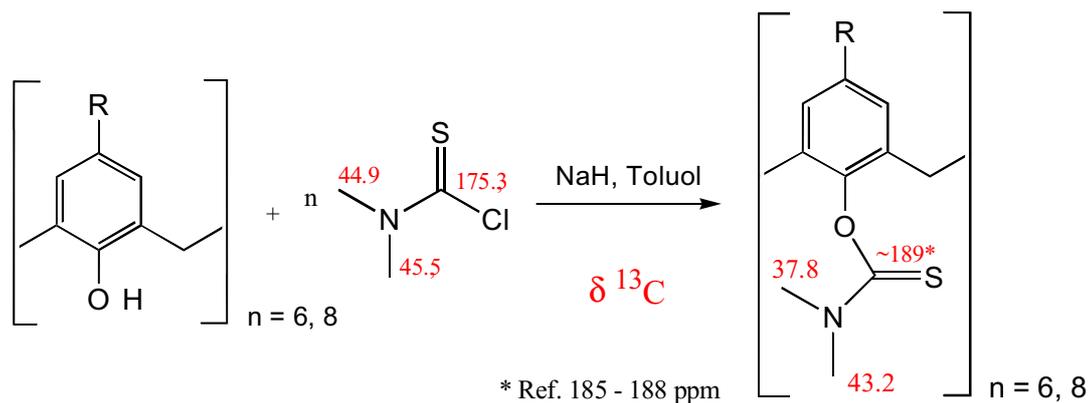
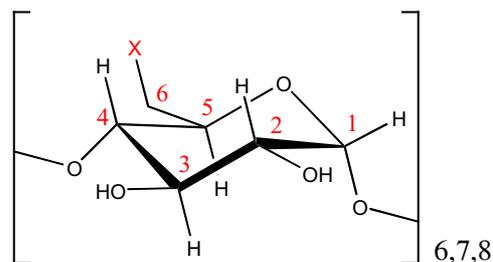


Abbildung 3.3: Syntheseweg für *p*-*tert*-Butyl-(dimethyl(thiocarbamoyl)oxy)-calix[n]arene

3.3 Charakterisierung der Beschichtungssubstanzen

3.3.1 Cyclodextrine

NMR-Spektren der CD's. Die gemessenen Verschiebungen der ^1H und ^{13}C NMR-Signale der Cyclodextrinderivate liegen im Vergleich der Literaturwerte [Gidley, M. J.; Bociek, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3820]. Die Modifizierung der



Cyclodextrine am C₆-Atom zeigt sich in der chemischen Verschiebung der Methylenprotonen (H₆) des primären Alkohols. Nach der Einführung des Broms wird das Signal Hochfeld verschoben und spaltet merklich auf. In den ^1H -Spektren der Thiolcyclodextrine tritt zusätzliches Protonensignal zwischen 2.10 und 2.15 ppm auf, welches von der Verschiebung her dem Thiol zuzuordnen ist. Durch ^1H -COSY erhaltene Crosspeaks lieferten den Beweis, daß sowohl Brom als auch das Schwefel an der gewünschten Position, dem C₆ Atom, im Molekül gebunden sind. Die Integration der Signale zeigte jeweils eine vollständige Substitution.

		H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆		SH
CD	α	4.85	3.27	3.53	3.36	3.55	3.63		
	β	4.82	3.28	3.53	3.35	3.59	3.64		
	γ	4.87	3.29	3.57	3.34	3.51	3.60		
BrCD	α	4.99	3.36	3.67	3.38	3.83	3.99	3.67	
	β	4.96	3.37	3.62	3.35	3.81	4.00	3.65	
	γ	5.02	3.40	3.58	3.35	3.82	3.97	3.67	
TCD	α	4.93	3.36	3.59	3.34	3.68	3.20	2.75	2.12
	β	4.92	3.34	3.60	3.33	3.66	3.18	2.77	2.10
	γ	4.96	3.35	3.57	3.41	3.73	3.16	2.80	2.15

Tabelle 3.2: ¹H-Verschiebungen der verschiedenen Cyclodextrine

Die Verschiebung des ¹³C-Signals für dieses Kohlenstoffatom nahm von ca. 60 ppm auf 34-35 ppm bei den Bromverbindungen und 25-26 ppm bei den Thiolverbindungen ab. Da die Signale der anderen Kohlenstoffatome während der Synthese stabil blieben, war davon auszugehen, daß das Kohlenstoffgerüst der Verbindungen während der Synthesen erhalten blieb.

		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
CD	α	102.0	72.1	73.3	82.1	72.1	60.0
	β	102.0	72.5	73.3	81.6	72.2	60.0
	γ	102.1	72.7	73.7	81.2	72.2	59.9
BrCD	α	102.2	71.9	72.8	85.1	71.0	35.0
	β	102.2	72.1	72.4	84.7	71.1	34.6
	γ	102.1	72.3	72.2	84.1	71.1	34.4
TCD	α	102.0	72.1	72.4	84.8	71.9	25.7
	β	102.1	72.2	72.3	85.1	71.6	25.9
	γ	101.9	72.3	72.1	84.7	71.5	25.4

Tabelle 3.3: ¹³C-Verschiebungen der verschiedenen Cyclodextrine

Raman-Spektren der CD's. Die Raman-Spektren der beteiligten Cyclodextrine sind am Beispiel des α -Cyclodextrins in Abbildung 3.4 dargestellt.

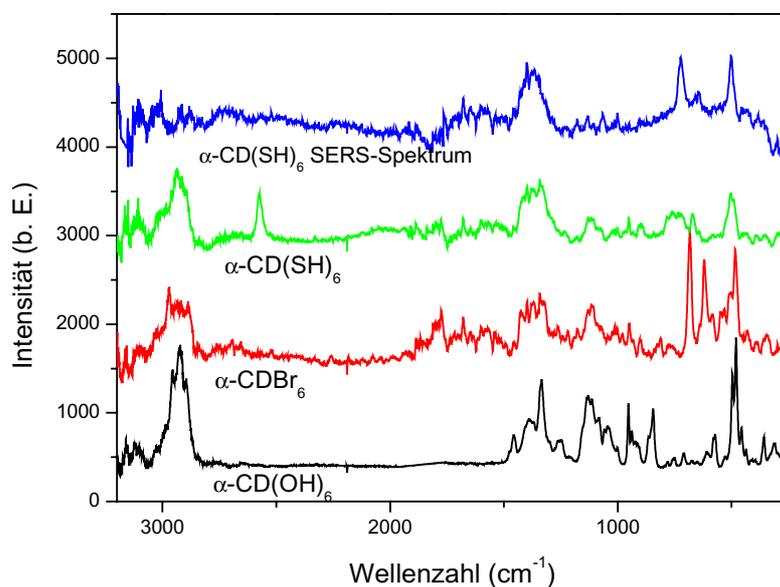


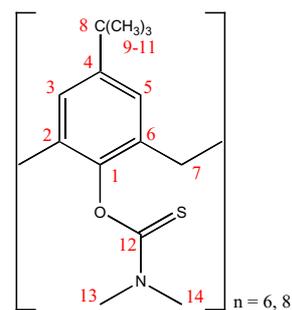
Abbildung 3.4: Raman-Spektren der verschiedenen Cyclodextrinderivate am Beispiel des α -Cyclodextrins.

Alle isolierten Verbindungen zeigen typische CH_x Steckschwingungsbanden um 2900 cm^{-1} . Die Ausgangsverbindungen weisen dazu noch eine Reihe von Banden in der Fingerprints-Region auf, die hier allerdings nicht im Einzelnen zugeordnet werden sollen.

Bei den Bromverbindungen fallen zwei starke Signale um 620 und 680 cm^{-1} auf. Diese können zwei unterschiedlichen Konformationen der C-Br Steckschwingungen im zu erwartenden Bereich [Dollish, F. R.; Fateley, W. G.; Bentley, F. F. *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*; J. Wiley Sons: New York, 1974] zugeordnet werden. In den Spektren der Thiolverbindungen können diese Banden dann nicht mehr detektiert werden. Dafür tritt eine Bande bei 669 cm^{-1} auf, die damit im Bereich der C-S Streckschwingungen liegt. Allerdings weist Dimethylformamid, welches bei den Synthesen als Lösungsmittel verwendet wird und auch in den Hohlräumen der Cyclodextrine komplexiert werden kann, ebenfalls eine starke Bande in diesem Bereich auf. Die nur in den Spektren der Thiolverbindungen auftretenden intensiven Banden bei etwa 2575 cm^{-1} liegen jedoch im charakteristischen Bereich für S-H Streckschwingungen. Diese Zuordnungen in Verbindung mit den NMR-Daten zeigen auf einen erfolgreichen Syntheseverlauf.

3.3.2 Calixarene

NMR-Daten. In den ^{13}C -NMR Spektren traten zu den Peaks des Calixarengründgerüsts noch einige weitere Signale auf. Hierzu gehörte das Signal des Thiocarbamoylkohlenstoffs bei 183.7 bzw. 188.3 ppm. Die Verschiebung lag damit im Bereich der Literaturwerte [M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart,



1991], die für diese Umgebung mit 185 bis 188 ppm angegeben werden. Die Peaks der Methylgruppen des Amids spalteten weit auf und wurden von 45.5 und 44.9 ppm im Edukt hochfeld zu 43.2 und 37.8 ppm im Produkt hin verschoben. Die Signallagen der Gerüst-Kohlenstoffe blieben weitestgehend stabil, allein die Peaks der Kohlenstoffkerne nahe der Carbamoyl-Funktion verschieben sich bis zu einem ppm.

Die ^1H -NMR-Spektren zeigten ein ähnliches Bild. Das Signal des phenolischen Protons um 10 ppm trat nicht mehr auf. Die Verschiebung der beiden aromatischen Protonen änderte sich von 7.3 auf 7.1 ppm. Die klar getrennten Dupplets der Protonen der Methylenbrücke zwischen den phenylischen Einheiten bei 4.4 und 3.6 ppm verschoben sich Tieffeld auf 4.5 ppm und stellten ein AB-System mit einer Kopplungskonstanten von 7 Hz dar. Die Protonen der beiden Methylgruppen am Stickstoff traten mit Peaks bei 3.4 und 3.1 ppm in den Spektren auf. Die Wasserstoffe der *tert*-Butylgruppe ergaben sowohl bei Spektren von Edukt und Produkt ein scharfes Singulett bei 1.3 ppm.

	H ₃ , H ₅	H _{7a} , H _{7b}	t-Bu	-OH	-NCH ₃	-NCH ₃
Edukt[6]	7.28	4.45/3.58	1.29	9.9	-	-
Edukt[8]	7.3	4.43/3.57	1.30	9.7	-	-
Produkt[6]	7.16	4.59	1.30	-	3.47	3.21
Produkt[8]	7.13	4.51	1.27	-	3.31	3.11

Tabelle 3.4: ^1H -Verschiebungen der Calixarene-Verbindungen

	C ₁	C ₂ , C ₆	C ₃ , C ₅	C ₄	C ₇	C ₈	C ₉₋₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
Edukt[6]	149	125.5	130.2	146.5	33.1	34.3	31.6	-	-	-
Edukt[8]	148.1	125.0	129.1	146.0	32.8	34.0	31.5	-	-	-
Produkt[6]	148.6	126.6	132.0	146.9	37.6	34.7	31.9	183.7	43.8	37.6
Produkt[8]	147.1	126.0	129.1	144.9	36.8	34.0	31.2	188.3	43.2	37.8

Tabelle 3.5: ^{13}C -Verschiebungen der Calixarene-Verbindungen

Raman-Daten: Die Raman-Spektren der (dimethy(thiocarbamoyl)oxy)-calixarene sind von den Schwingungsbanden des Calixarengürndgerüst dominiert und zeigen wie erwartet einige zusätzliche Schwingungsbanden. Hierzu gehören eine Thioamidbande (-C:S-N-) von mittlerer Intensität bei 1680 cm^{-1} und einige schwache CN-Schwingungen bei 1487 , 1399 und 1367 cm^{-1} . Die gemessene Thiocarbonylbande liegt bei 1106 cm^{-1} und damit im zu erwartenden Bereich. Zusätzliche CC-, CS- und CNC-Schwingungsbanden von mittlerer bis schwacher Intensität treten im Fingerprint-Bereich zwischen 1000 und 700 cm^{-1} auf. Weiterhin konnte ein schwache Signal bei 428 cm^{-1} einer NC:S Deformationsschwingung zugeordnet werden.

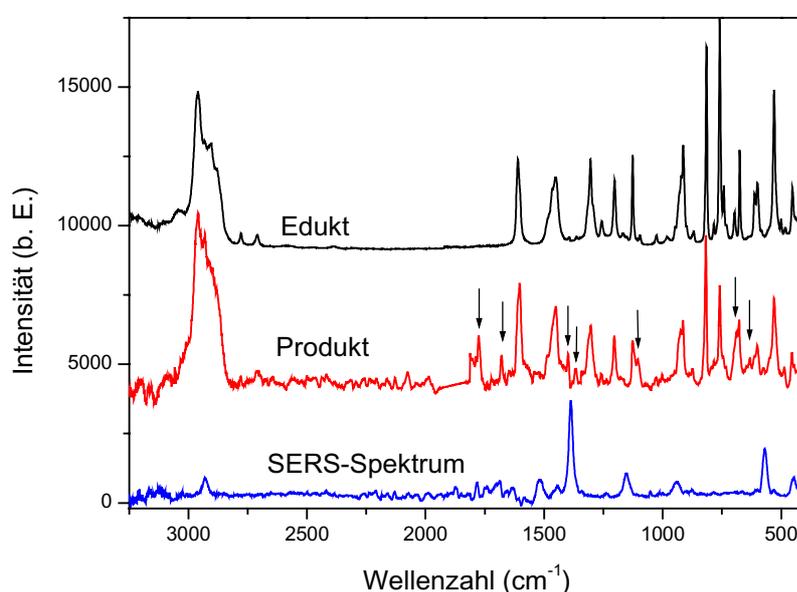


Abbildung 3.5: Raman-Spektren der verschiedenen Calixarenderivate am Beispiel des Calix[8]arens.

Die auf den SERS-Substraten immobilisierten Cyclodextrine zeigten nur wenige charakteristische Banden. Die Bande der S-H Streckschwingung bei 2575 cm^{-1} trat in den SERS-Spektren nicht auf, so daß hier von einer kovalenten Bindung an das Metall ausgegangen werden kann. Es wurden nur zwei beschichtungstypische Banden bei 503 und 724 cm^{-1} detektiert. Die intensive Bande bei 503 cm^{-1} tritt in allen Cyclodextrinen auf und wurde nicht einer bestimmten Schwingung zugeordnet. Die Bande bei 724 cm^{-1} kann dagegen einer C-S Streckschwingung für aliphatische Thiole in trans-Konformation [Bryant, M. A.; Pemberton, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8284] zugeordnet werden. Da die immobilisierten Cyclodextrine nur wenige charakteristische Banden in ihren SERS-Spektrum

zeigen, wurden die Banden der nachzuweisenden Analyte nur selten von den Banden der Beschichtungen überlagert.

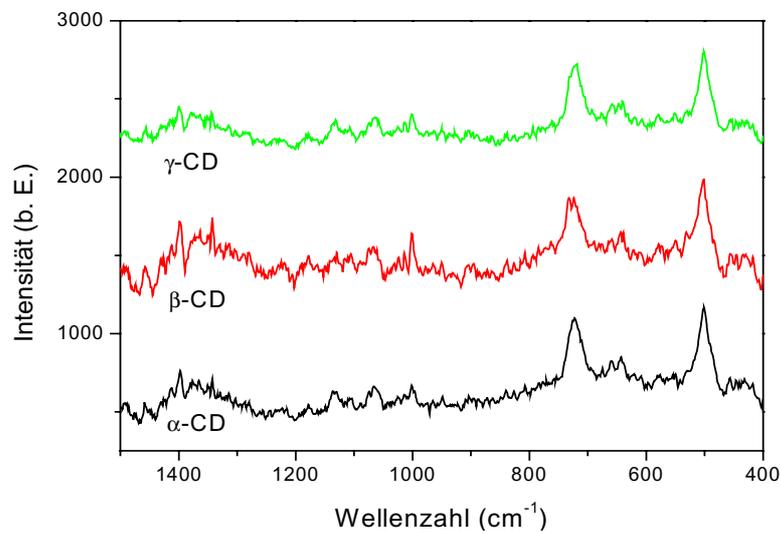


Abbildung 3.6: SERS-Spektren von α -, β - und γ -TCD auf Ag-Substraten.

Die SERS-Spektren der Calixarene zeigten nur wenige, gut voneinander separierte Banden. Die Spektren glichen in den Lagen der Banden und in den Intensitätsverhältnissen sehr dem SERS-Spektrum von N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid, und wiesen nur zwei signifikante Unterschiede auf, wie in Abbildung 3.7 dargestellt ist:

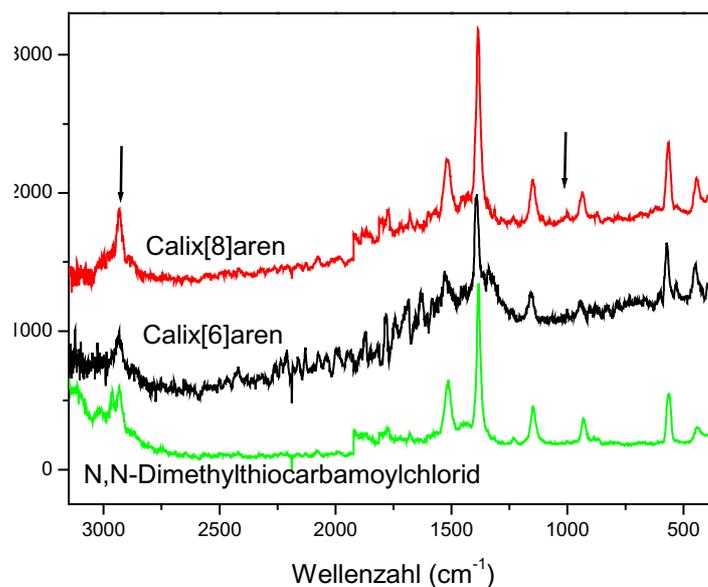


Abbildung 3.7: SERS-Spektren der modifizierten Calixarene, sowie von N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid

Im Einzelnen wurden die Banden wie folgt zugeordnet: die Bande der aliphatischen CH-Streckschwingung bei 2931 cm^{-1} von starker Intensität, eine starke CN-Streckschwingungsbande bei 1520 cm^{-1} , eine sehr starke Bande der NH-(C=S)-Gruppe bei 1386 cm^{-1} , eine starke Bande der CS-Streckschwingung bei 1149 cm^{-1} , eine schwache aromatische Bande bei 1002 cm^{-1} , eine mittelstarke Bande der CNC-Streckschwingung bei 936 cm^{-1} und zwei NCS Deformationsschwingungsbanden von starker bzw. mittlerer Intensität bei 565 und 445 cm^{-1} .

Die Unterschiede zum SERS-Spektrum des N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid zeigten sich in den Bereichen der aliphatischen CH-Schwingungen und der aromatischen Schwingungen. Im Gegensatz zu den Calixarenen traten in diesem Fall zwei mittelstarke Banden bei 2962 und 2933 cm^{-1} , die aromatische Bande bei 1002 cm^{-1} fehlte wie zu erwarten völlig. Da sowohl bei den Calixarenen sowie bei N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid nach der Immobilisierung die Bande der Thioamideinheit bei 1387 cm^{-1} das intensivste Signal darstellt, kann davon ausgegangen werden, daß die Calixarene über die ins Molekül eingeführte Funktionalität an das Substrate anbinden.

4. Analytische Anwendungen

4.1 Adsorption halogener Kohlenwasserstoffe aus der Gasphase

Zur Messung der Adsorption von halogenierten Kohlenwasserstoffen wurden die mit Cyclodextrinen beschichteten Substrate in einem 2-Halskolben im Laserfokus fixiert und durch ein Septum definierte Volumina der Verbindungen zugegeben. Bei vollständiger Verdampfung der Substanzen ergaben sich Gasphasenkonzentrationen von 1000 ppm.

Als leicht flüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe wurden einige wichtige Lösungsmittel wie Di-, Tri- und Tetrachlormethan, Tri- und Tetrachlorethylen, 1,1-Dichlorethan und Bromchlormethan vermessen. Abbildung 4.1 zeigt exemplarisch einige durch Adsorption erhaltene Spektren. Zusätzlich zu den Banden der Beschichtung traten die stärksten Analytbanden im Laufe der Messungen auf, wobei die Lage dieser Banden identisch zu den Reinsubstanzen ist. Hierdurch können nicht bekannte Verbindung nach Adsorption anhand von mit Referenzspektren identifiziert werden.

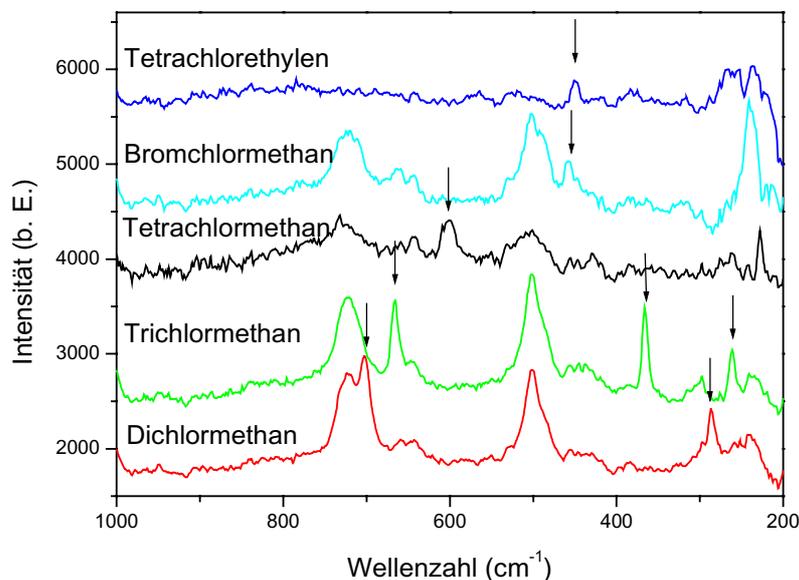


Abbildung 4.1: *Typische SERS-Spektren von an Cyclodextrin beschichteten Substraten adsorbierten halogenierten Kohlenwasserstoffen.*

Der zeitliche Verlauf der Adsorption kann über das Verhältnis von Analytsignal zu Beschichtungssignal bestimmt werden. Der Zeitverlauf der Adsorption von Chloroform ist für die drei Cyclodextrine in Abbildung 4.2 dargestellt. Ausgewertet wurde hier das Verhältnis zwischen der Chloroformbande bei 665 cm^{-1} und der Cyclodextrinbande bei 503 cm^{-1} .

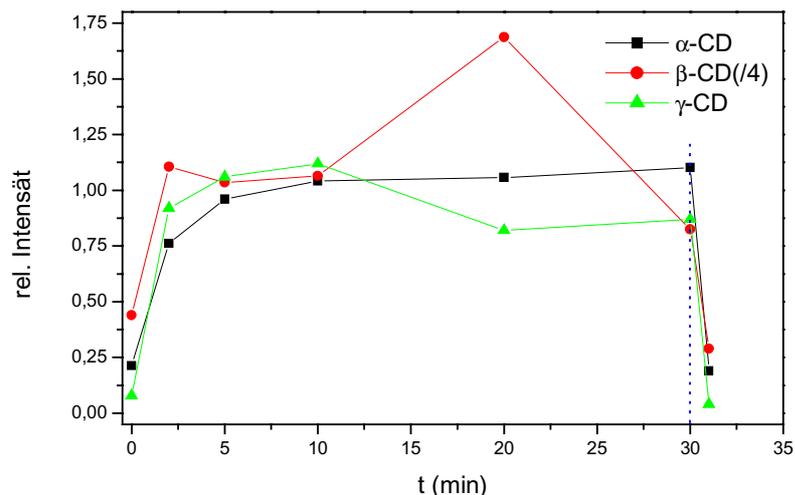


Abbildung 4.2: Die Zeitabhängigkeit der Chloroform-Bande bei 665 cm^{-1} während der Adsorption durch die verschiedenen Cyclodextrine.

In diesem Fall erreichte die Adsorption bei der gewählten Konzentration von 1000 ppm innerhalb von Minuten den Gleichgewichtszustand. Zwischen den Substraten gab es jedoch große Unterschiede in den Signalintensitäten, was sich in diesem Fall am Ausreißer des β -Cyclodextrins zeigt. Große Unterschiede zeigten sich nicht nur zwischen den Substraten mit Beschichtungen der verschiedenen Cyclodextrinen sondern auch innerhalb von Substraten mit derselben Cyclodextrin-Beschichtungen. Eine genaue quantitative Bestimmung war daher nicht ohne weiteres möglich. Eine Übersicht der Adsorption der untersuchten halogenierten Kohlenwasserstoffe ist in Tabelle 4.1 dargestellt.

	Dichlormethan	Trichlormethan	Tertachlormethan	Bromchlormethan	1,2-Dichlorethan	Trichlorethylen	Tetrachlorethylen
α -CD	o	+	+	-	-	-	-
β -CD	+	+	+	-	-	-	-
γ -CD	+	+	+	-	-	-	o

Tabelle 4.1: Übersicht zur Adsorption verschiedener halogenerter Kohlenwasserstoffe an Cyclodextrin beschichtete Substrate aus der Gasphase (+ = nachgewiesen, - = nicht adsorbiert, o = schwache Signale).

4.2 Adsorption aromatischer Verbindungen

4.2.1 Adsorption aus der Gasphase

Wie schon zur Bestimmung der halogenierten Kohlenwasserstoffe aus der Gasphase wurden zur Bestimmung von aromatischen Verbindungen aus der Gasphase die verschiedenen Cyclodextrine verwendet. Von den Analyten, die im festen Zustand vorlagen, wurden eine Masse vom 10 mg eingewogen, bei flüssigen Verbindungen wurde ein Volumen gewählt, welches bei vollständiger Verdampfung eine Konzentration von 1000 ppm in der Gasphase lieferte. Untersucht wurden substituierte einkernige Aromaten sowie die beiden kondensierten Aromaten Naphthalin und Anthracen.

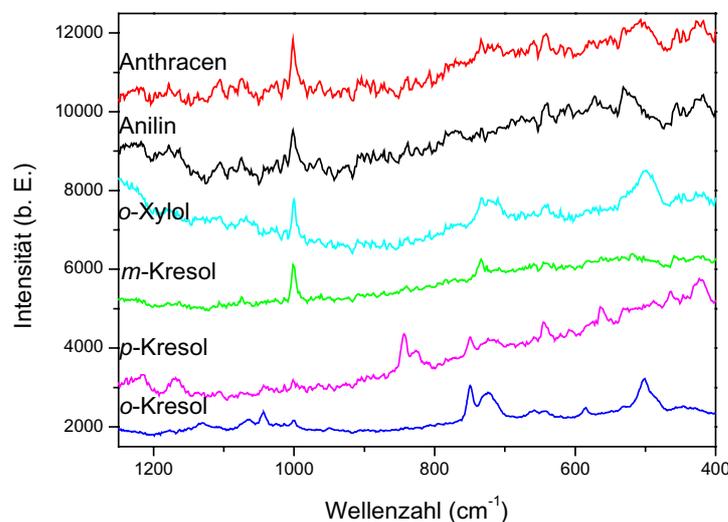


Abbildung 4.3: Adsorption verschiedener aromatische Substanzen mittels eines α -CD Substrats.

α -CD beschichtete Substrate eigneten sich nur zur Adsorption der mono- oder disubstituierten aromatischen Verbindungen mit kleinen Substituenten. So konnten nur Toluol, Anilin, *o*-Xylol und die Kresole detektiert werden. Sperrige funktionelle Gruppen wie z.B. die Nitrogruppe verhinderten die Bildung einer Einschlußverbindung, da die Moleküle zu groß für den Hohlraum des α -CD's waren.

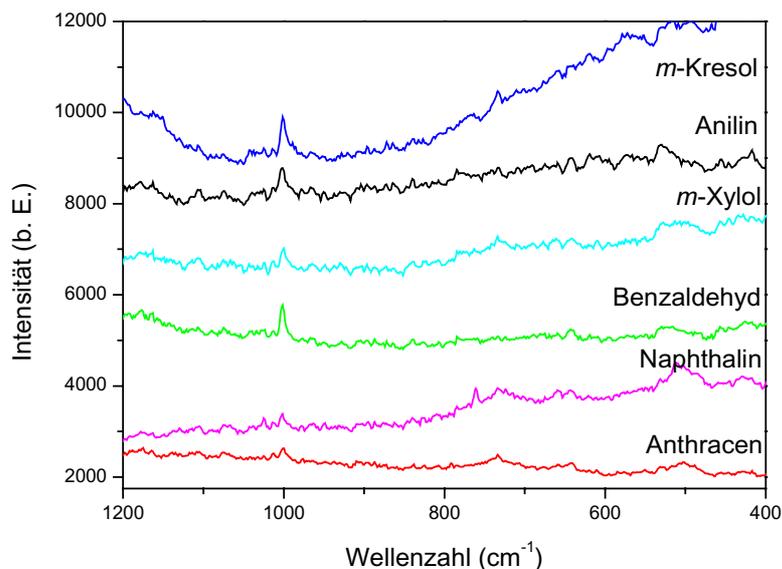


Abbildung 4.4: Adsorption verschiedener aromatische Substanzen mittels eines β -CD Substrats.

Die mit einer Beschichtung aus β -CD Molekülen versehenen Substrate ermöglichten im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Substraten durch die größeren Käfige auch die Adsorption einiger größerer aromatischer Verbindungen. Hierzu gehörten Nitroaromaten sowie Anthracen als kondensierter Aromat.

Die mit γ -CD beschichteten Substraten konnten aufgrund ihrer größeren Hohlräume nahezu sämtliche untersuchten Verbindungen adsorbieren und deren qualitativen Nachweis ermöglichen. Nur die hoch substituierten Dinitrotoluole ließen sich nicht detektieren, was auf ihren niedrigen Dampfdruck zurückzuführen sein dürfte. Abbildung 4.5 zeigt typische Spektren wie sie mit γ -CD beschichteten Substraten gemessen wurden.

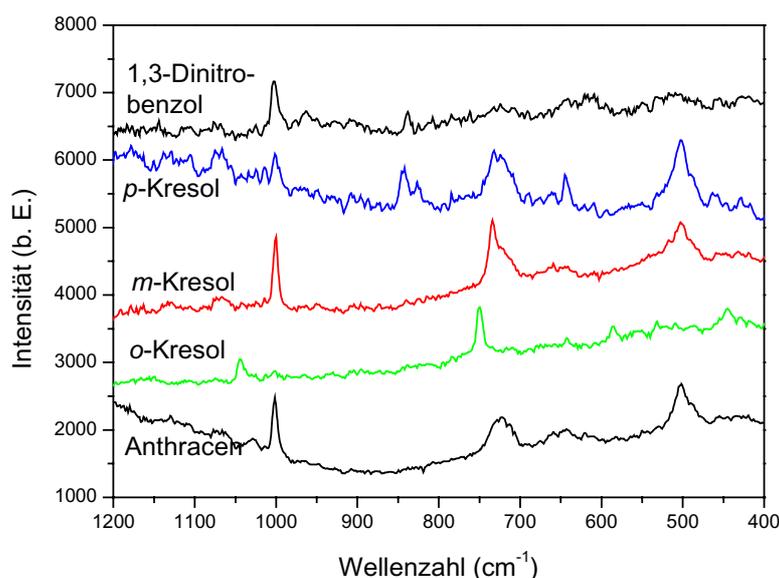


Abbildung 4.5: *Adsorption verschiedener aromatische Substanzen mittels eines γ -CD Substrats.*

Die Identifizierung der Substanzen kann auch in diesem Fall durch Vergleich mit den Substanzspektren durchgeführt werden. Da alle untersuchten Aromaten Signale um 1000 cm^{-1} liefern, müssen u. U. weitere Signale zur Identifizierung herangezogen werden, was aber in den untersuchten Fällen kein Problem darstellte.

Allgemein kann man bei der Detektion von aromatischen Verbindungen aus der Gasphase einen Zusammenhang zwischen den Größen von Analyt und Hohlraum des Cyclodextrins herstellen. Die wenig substituierten Verbindungen mit kleinen Resten ließen sich mit allen Cyclodextrinen adsorbieren. Sobald die Reste sperriger wurden, bzw. sich das Substitutionsmuster änderte, fielen nach und nach die kleineren Käfige weg und nur noch das größte eingesetzte Cyclodextrin ermöglichte eine Adsorption der Verbindungen.

	Toluol	Benzaldehyd	o-Xylol	m-Xylol	p-Xylol	o-Kresol	m-Kresol	p-Kresol	1,3-Dinitrobenzol	1,4-Dinitrobenzol	2,4-DNT	2,6-DNT	Naphthalin	Anthracen
α -CD	+	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	+	-
β -CD	+	+	+	-	+	+	+	+	+	-	-	-	+	+
γ -CD	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+

Tabelle 4.2: Übersicht zur Adsorption verschiedener halogener Kohlenwasserstoffe an Cyclodextrin beschichtete Substrate aus der Gasphase.

Nicht adsorbieren ließen Verbindungen mit sehr niedrigem Dampfdruck wie 2,4- und 2,6-Dinitrotoluol. Ebenso wie eine generelle Detektierbarkeit, so war auf die Dauer bis zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes vom Dampfdruck der entsprechend Verbindung abhängig. Dieser Gleichgewichtszustand konnte innerhalb weniger Minuten erreicht sein, wie z. B. im Fall des Chloroforms gezeigt, aber auch bis zu einigen Stunden benötigen wie in Abbildung 4.6 für Anthracen dargestellt ist.

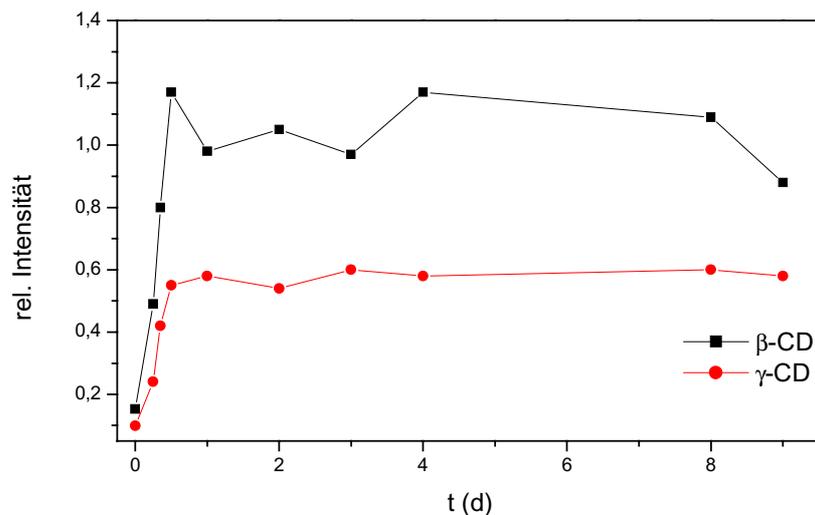


Abbildung 4.6: Zeitliches Adsorptionsverhalten von Anthracen an β - und γ CD Substraten.

Die verwendeten Substrate ließen sich durch Spülen mit Wasser und anschließender Trocknung für einige Meßzyklen wiederverwenden. Messungen im wäßrigen Medium konnten mit Cyclodextrin beschichteten Substraten nicht durchgeführt werden, da Wasser die Einschlußverbindungen zerstört.

4.2.2 Adsorption aus der wäßrigen Phase

Zur Adsorption von aromatischen Verbindungen aus Wasser wurden Substrate eingesetzt, die mit hexa-tert-butyl-hexakis(dimethyl(thiocarbamoyl)oxy)calix[6]aren bzw. okta-tert-butyl-oktakakis(dimethyl(thiocarbamoyl)oxy)calix[6]aren beschichtet waren. Untersucht wurden hauptsächlich nitrierte Verbindungen und hierbei besonders die Pikrinsäure. In Abbildung 4.7 ist eine Übersicht an Spektren gegeben, die mit Calixaren beschichteten Substraten detektiert werden konnten.

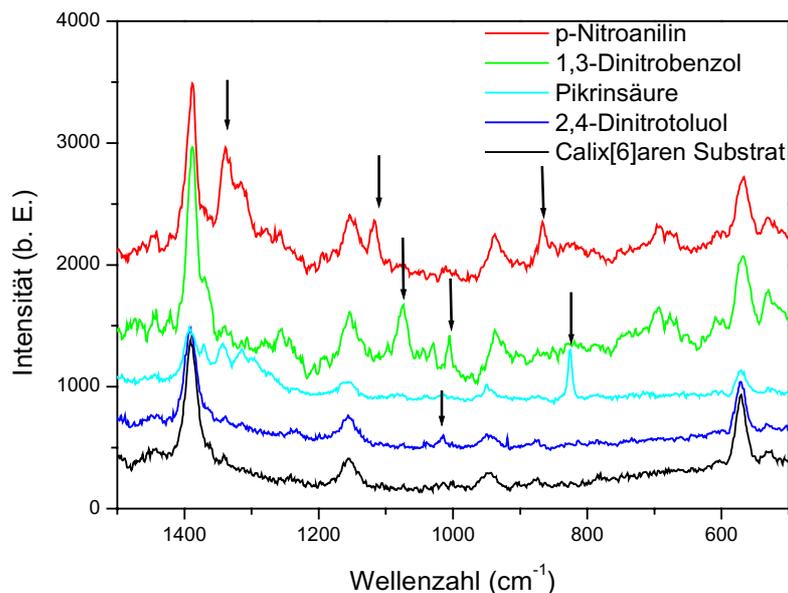


Abbildung 4.7: charakteristische Schwingungsbanden verschiedener mittels eines Calix[6]aren-Substrates adsorbierter Nitroaromen

Am Beispiel der Pikrinsäure zeigte sich, daß bei der Adsorption wie gewünscht die relative Intensität des stärksten Analytsignals mit steigender Konzentration zunimmt, allerdings weicht bei den höheren Konzentrationen dieses Verhalten von der Linearität ab. Abbildung 4.8 zeigt die gemessenen Spektren für einige Konzentrationen.

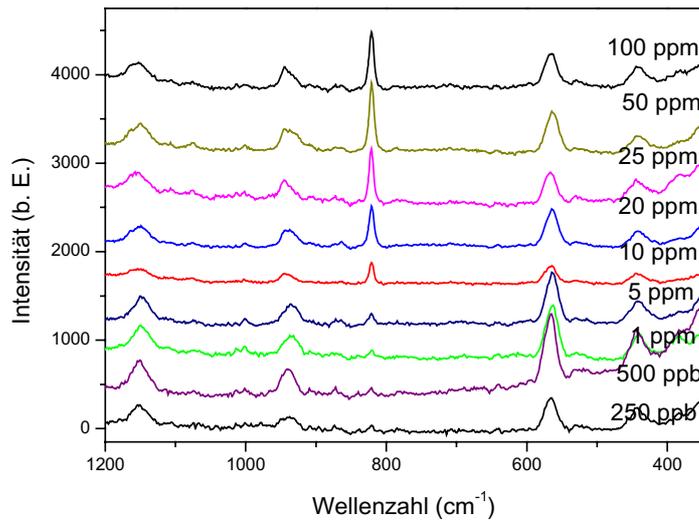


Abbildung 4.8: *Adsorption verschiedene Konzentrationen Pikrinsäure aus Wasser an ein Calix[8]aren-Substrat.*

Die quantitative Auswertung der Spektren wurde anhand von charakteristischen Calixaren-Banden als eine Art interner Standard vorgenommen. Die Auftragung dieser relativen Intensität gegen die Zeit zeigte, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht in Abhängigkeit von der Konzentration innerhalb weniger Minuten eingestellt hatte. Einige typische Adsorptionsisothermen sind in Abbildung 4.9 dargestellt.

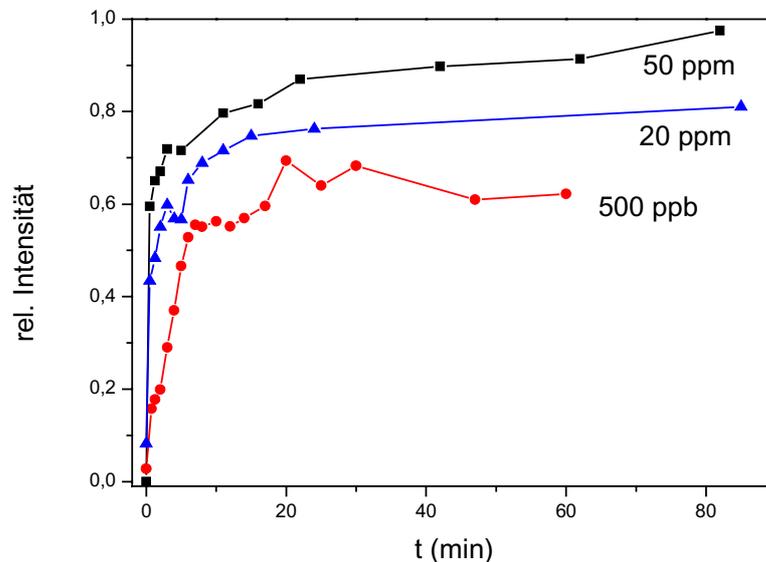


Abbildung 4.9: *Relative Intensitäten von Pikrinsäure-Signalen bei unterschiedlichen Konzentrationen, gemessen mit einem Calix[8]aren-Substrat.*

Qualitativ konnte Pikrinsäure mit Beschichtungen aus Calix[8]aren bis zu 250 ppb und mit Calix[6]aren bis 500 ppb nachgewiesen werden. Bei den quantitativen Auswertungen zeigten sich die erwartete Zunahme der relativen Intensität im Gleichgewicht mit steigender Analytkonzentration und Verlangsamung der Adsorption mit fallender Konzentration. Grundsätzlich eignen sich sowohl die Gleichgewichtsintensitäten als auch die Zeitverläufe zur Konzentrationsbestimmung. Die Auswertung der Gleichgewichtsintensitäten liefert hier aber die genaueren Ergebnisse. Abbildung 4.10 zeigt die Auswertung anhand der Gleichgewichtsintensitäten für Pikrinsäure. Leider treten noch merkliche Streuungen der Meßwerte durch die Verwendung der stochastisch strukturierten Substrate auf. Der Verlauf der Kurve deutet außerdem auf das Vorliegen einer komplexen Adsorptionsisotherme hin.

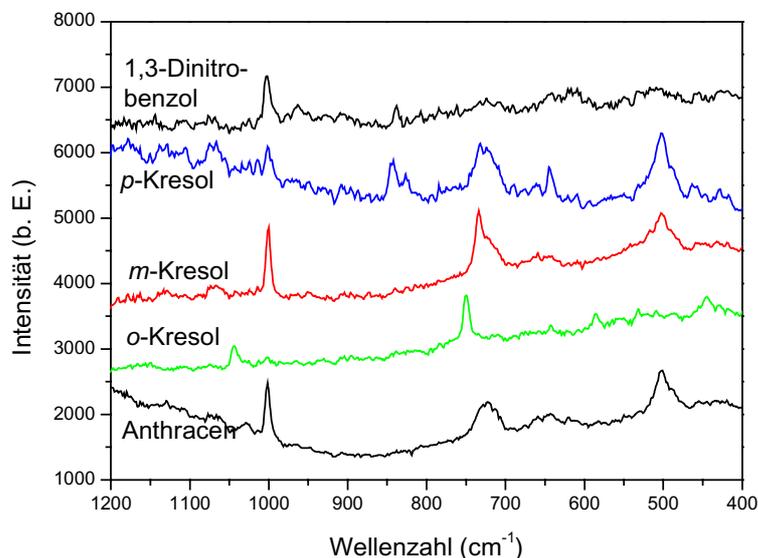


Abbildung 4.10: *Adsorptionsisothermen für die Adsorption von Pikrinsäure an Calixaren beschichteten Substraten.*

Die Adsorption aus Wasser wurden vor allem für nitrierte Aromaten im Hinblick auf Sprengstoffe und deren Abbauverbindungen, aber auch für Pestizide und Naphthalin gemessen. Sämtliche ausreichend wasserlösliche Verbindungen dieser Gruppe konnten zumindest auf einem der mit verschiedenen Calixarenen beschichteten Substrate nachgewiesen werden. Ein fehlender Nachweis einiger Substanzen konnte auf deren geringe Wasserlöslichkeit zurückgeführt werden. Somit eignen sich die Calixaren-beschichteten SERS-Substrate grundsätzlich zum Nachweis wasserlöslicher Anteile der genannten Umweltkontaminationen. Zusammenfassend sind die Ergebnisse in Tabelle 4.3 dargestellt.

	Naphthalin	Atrazin	Simazin	4-Nitroanilin	1,3-Dinitrobenzol	1,4-Dinitrobenzol	2,4-Dinitrotoluol	2,6-Dinitrotoluol	2,4,6-Trinitrotoluol	Pikrinsäure
Calix[6]aren	-	-	-	+	+	-	+	-	-	+
Calix[8]aren	-	+	-	+	+	-	+	-	*	+

Tabelle 4.3: Mittels Calixaren beschichteter Substrate untersuchte Verbindungen (+ = detektiert, - = nicht detektiert, * = in wässrigem Aceton detektiert).

Für die in Wasser nicht detektierten Verbindungen wurde ein Wechsel des Lösungsmittels vorgenommen. Die verwendeten organischen Lösungsmittel führen allerdings selbst zu intensiven Raman-Banden, die sich gegebenenfalls mit den SERS-Banden der Analyte überlagern können. Trotzdem konnte eine Reihe schlecht wasserlöslicher Verbindungen auf diese Weise detektiert werden. So konnten 100 ppm 2,4,6-Trinitrotoluol in einen Aceton/Wasser-Gemisch mittels eines Calix[8]aren-beschichteten Substrates eindeutig nachgewiesen werden. Der Zeitverlauf (Abbildung 4.11) zeigte, daß sich bis zum Erhalt des ersten Meßwertes bereits das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hatte. Kontrollversuche mit unbeschichteten Substraten bestätigten auch in diesem Fall die Beteiligung der Calixarenbeschichtung an der Adsorption des Analyten.

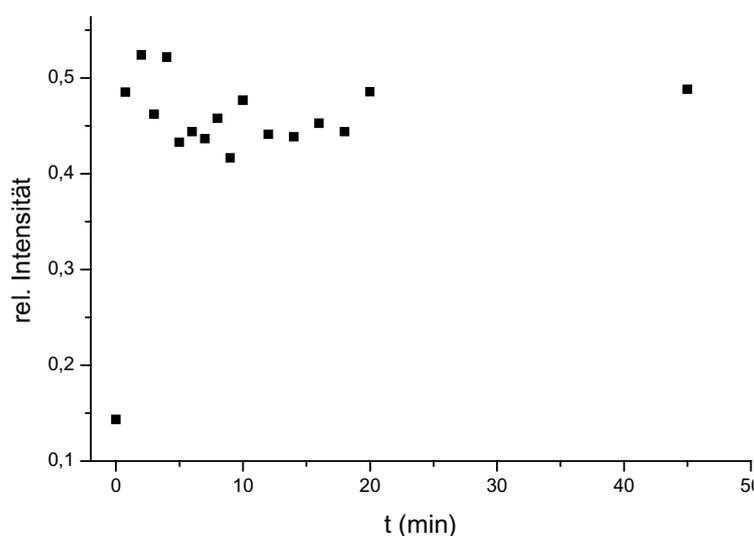


Abbildung 4.11: Adsorption von 2,4,6-Trinitrotoluol aus wässrigem Aceton

4.3.2 Messung von BTXE-Gemischen in Bodenproben

Zur Messung von BTXE in Aromaten in Böden wurde ein Speyrer Boden vom Typ 2.2 (sandy loam, Charge SP 20100) mit einem Aromaten-Gemisch, bestehend aus gleichen Teilen Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol und Ethylbenzol, versetzt. Nach gründlicher Homogenisierung der Proben wurden Substrate mit Cyclodextrin- und Calixarenbeschichtungen in der Gasphase über dem Boden im Fokus des Lasers fixiert und vermessen. Die Böden wurden mit BTXE-Gemisch in Konzentrationen von 10000, 5000, 2000 und 1000 ppm versetzt, als Referenz dienten Messungen der Adsorption des ‚reinen‘ BTXE-Gemisches an den entsprechend beschichteten Substraten. In Abbildung 4.12 sind die Spektren am Beispiel des Calix[6]arens dargestellt. Für diese Beschichtung konnte bei allen angesetzten Konzentrationen die entsprechenden Banden des Gemisches detektiert werden. Allerdings zeigten sich keine großen Unterschiede zwischen den Spektren bei verschiedenen Konzentrationen (s. Abbildung 4.13), so daß von einer Sättigung der Sensoroberfläche bereits bei kleinen Konzentrationen auszugehen ist.

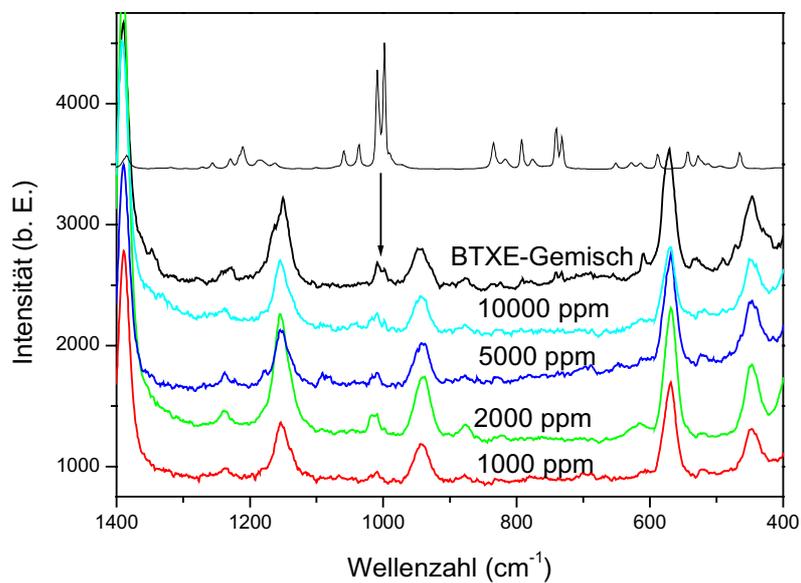


Abbildung 4.12: Adsorption eines Gemisches von BTXE-Aromaten aus der Gasphase und aus mit unterschiedlichen Konzentrationen angereicherten Böden.

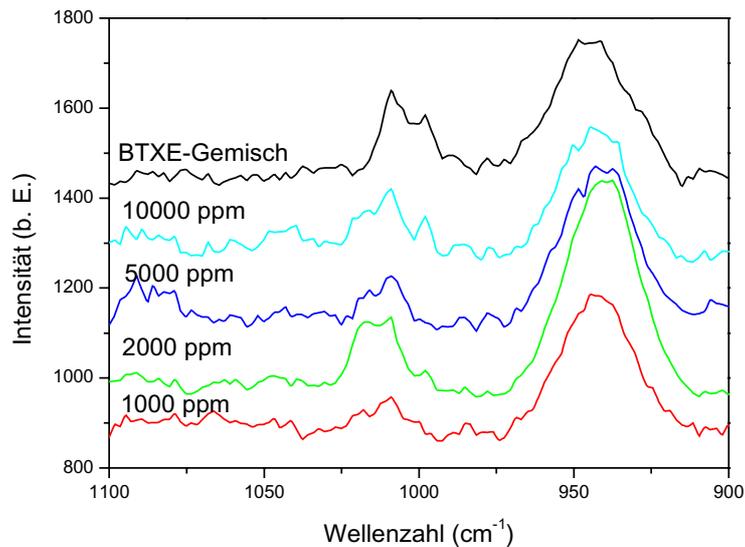


Abbildung 4.13: *Adsorption eines Gemisches von BTXE-Aromaten aus der Gasphase und aus mit unterschiedlichen Konzentrationen angereicherten Böden (Detailausschnitt).*

Während die Spektren der Substrate mit einer Calixarenbeschichtung für alle angesetzten Konzentrationen die Banden der Analyten aufwiesen, konnten bei den Cyclodextrin beschichteten Substraten diese nur bei den hohen Konzentrationen von 5000 und 10000 ppm gut registriert werden. Bei 2000 ppm waren nur noch schwache Banden zu detektieren und für 1000 ppm wurden keine BTXE-gemischtypischen Banden mehr registriert. Ein Grund hierfür können die Böden selbst sein, die vor den Messungen nicht extra getrocknet wurden und deren Feuchtigkeit die Adsorption der Aromaten verhinderte. Zusammenfassend sind die Ergebnisse der Messungen an Bodenproben in Tabelle 4.4 dargestellt.

	α -CD	β -CD	γ -CD	Calix[6]aren	Calix[8]aren
BTXE	+	+	+	+	+
10000 ppm	+	+	+	+	+
5000 ppm	+	+	+	+	+
2000 ppm	o	o	o	+	+
1000 ppm	*	*	*	+	+

*Tabelle 4.4: Detektierbarkeit von BTXE-Aromaten in Böden (+ = intensive Signale, o = schwache Signale, * = sehr schwache Signale).*

Insgesamt zeigte sich, daß BTXE-Aromaten aus entsprechend präparierten Böden absorbiert werden können. Calixaren-beschichtete SERS-Substrate ermöglichen hierbei den qualitativen Nachweis bei geringeren Konzentrationen als Cyclodextrin-beschichtete Substrate. Die Adsorption der Aromaten war auch bei dem Gemisch reversibel, so daß die Substrate nach Spülen und Trocknung für einige Meßzyklen wiederverwendet werden konnten. Eine Bestimmung der Nachweisgrenzen wurde nicht vorgenommen, da sich bei den Messungen zeigte, daß die Morphologie der SERS-aktiven Oberfläche einen großen Einfluß auf die Güte der Spektren hatte. Außerdem bestehen keine gesicherten Erkenntnisse darüber, wieviel vom BTXE-Gemisch von den Böden wieder abgegeben werden kann und zum welchem Anteil die Verbindungen fester an Inhaltstoffe des Bodens wie Huminstoffe gebunden vorliegen.

5. Periodisch nanostrukturierte Substrate für SERS

5.1 Strukturierung durch Elektronenstrahlolithografie

Die Strukturierung der Substrate erfolgte durch Elektronenstrahlolithografie in eine PMMA-Schicht (Polymethylmethacrylat, Molekulargewicht 950 K), die mit Schichtdicken zwischen 100 nm und 350 nm aufgeschleudert wurde. Als Elektronenstrahlschreiber diente ein JEOL JSM-6400 Rasterelektronenmikroskop mit einem Raith PROXY Writer bzw. ELPHY QUANTUM System. Nach der Strukturierung unterteilte sich der Herstellungsprozeß in zwei prinzipiell unterschiedliche Verfahren. Regelmäßig angeordnete Felder aus Nanopartikeln wurden durch Lift-Off-Technik hergestellt. Die aufeinanderfolgenden Prozeßschritte waren hierbei Elektronenstrahlschreiben von Löchern in 100 nm dicken Lack, Aufdampfen einer 30 nm starken Silberschicht und Entfernen des Lacks mit dem darauf liegenden Silber im Remover. Da sich bei diesen Substraten nach dem Lift-Off kein Silber mehr zwischen den Partikeln befindet, ähneln sie den Silberinselfilmen. Im Gegensatz hierzu sind Silbergitter bzw. gekreuzte Silbergitter ganzflächig mit dem Metall bedeckt, da die Struktur im Lack durch reaktives Ionen-Ätzen in eine thermische SiO₂-Schicht auf einem Si-Substrat übertragen und der Lack vor der Metallisierung entfernt wird. Die folgende Abbildung verdeutlicht die unterschiedlichen Herstellungsverfahren.

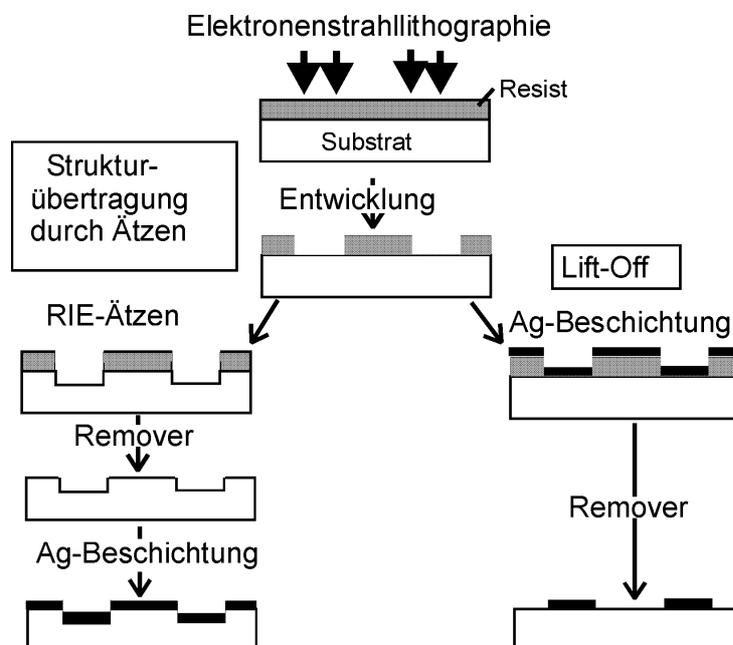


Abbildung 5.1: Herstellungsverfahren von periodischen SERS-Substraten

5.2 Lift-Off-Prozeß

Der Lift-Off-Prozeß ist insbesondere bei Nanopartikeln kritisch, da diese aufgrund ihrer geringen Größe schlecht auf dem Substrat haften und leicht während des Entfernen des Lacks im Remover mit abgerissen werden. Entscheidend für eine erfolgreiche Durchführung des Lift-Off ist, daß im Lithografie-Prozeß eine unterschrittene Struktur im Lack erzeugt wird (Undercut). Bei den hier erzeugten Strukturen wurde der Undercut durch eine sehr hohe Belichtungsdosis erzielt. Durch die hohe Dosis wird die generell mit zunehmender Lacktiefe durch Vorwärtsstreuung breiter werdende Elektronenverteilung stärker ausgeprägt. Zusätzlich wird der Lack an den belichteten Stellen in kürzere Ketten gespalten, so daß sich die Selektivität des Entwicklers im Lösungsprozeß erhöht. Außerdem wurde der Entwickler verdünnt, um die Entwicklungszeiten zu verlängern und so besser handhaben zu können. Zusätzlich wird durch das Verdünnen die Selektivität des Lösungsprozesses des belichteten Lacks in bezug auf den unbelichteten Lack weiter verbessert.

Weitere Möglichkeiten zur Erzeugung unterschrittener Strukturen liegen in der Belichtung mit einer niedrigen Beschleunigungsspannung und der Verwendung von Zwei-Lagen-Resists. Allerdings verursacht die erste Möglichkeit eine geringere Auflösung im Belichtungsprozeß und die zweite erfordert einen größeren Prozeßaufwand, so daß auf diese Möglichkeiten verzichtet wurde. Die Beschichtung mit Silber erfolgte durch Aufdampfen, da sich die beim Sputtern erzeugte stärkere seitliche Bedeckung auf dem Lack als ungünstig für den Lift-Off-Prozeß erwies. Der Lack wurde mit dem Lösungsmittel Ethyllactat entfernt. Der organische Remover AR 300-70 erwies sich als ungeeignet, da er als thermische Zersetzungsprodukte u.a. Salpetersäure besitzt und wahrscheinlich aus diesem Grund das Silber angegriffen hat. Im folgenden werden die verwendeten Prozeßparameter zusammengestellt.

1. Substrat: Silizium
2. Lack:
 - PMMA 950 K
 - Lackdicke: 350 nm
 - Prebake: 1h bei 160° C
3. Elektronenstrahlithographie:
 - Arbeitsabstand: 25 mm
 - Beschleunigungsspannung: 25 kV
 - Strom: 100 pA

- Belichtungsdosis: 350 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
 - Entwickler: Standardentwickler AR 600-56, 1:3 mit IPA verdünnt
 - Entwicklungszeit: 2,5 min
 - Schreibfeldgröße: 100 μm x 100 μm
 - X-,Y-Stepsize: 20 nm
 - Postbake: 30 min bei 90° C
4. Silberbeschichtung:
- Aufdampfen
 - Schichtdicke: 30 nm
5. Lift-Off:
- 4 h in Ethyllactat
 - im Magnetrührer, bei Raumtemperatur

Die folgenden Abbildungen zeigen hergestellte Felder von Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 100 nm und einem Abstand zwischen den Teilchenmitten von 200 nm.

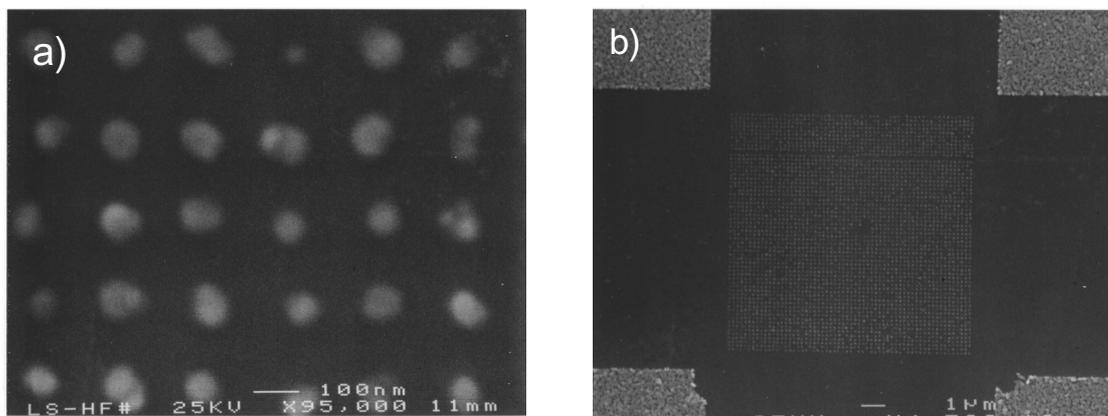


Abbildung 5.2: a) Nanopartikel mit 100 nm Durchmesser und b) gesamtes Partikelfeld

Die gesamte Anzahl der haftenden Teilchen war bei den erfolgreich hergestellten Feldern zufriedenstellend. In vielen Fällen rissen jedoch die Felder vollständig ab, obwohl sie mit den gleichen Parametern hergestellt wurden wie die oben gezeigten Partikel. Die Strukturübertragung durch den Lift-Off-Prozess war daher wenig reproduzierbar, so daß Qualität der Partikelfelder zunächst durch REM-Aufnahmen sichergestellt werden mußte.

5.3 RIE-Prozeß

Die Herstellung von Silbergittern und gekreuzten Silbergittern war ohne besonderen Prozeßaufwand reproduzierbar und lieferte auch bei 500 µm x 500 µm großen Schreibfeldern regelmäßige und vollständige Substrate. Die Strukturübertragung durch RIE-Ätzen ist daher aus technologischer Sicht zu bevorzugen. Da zum Ätzen senkrechte Kanten im Lack geeigneter sind als eine unterschrittene Struktur, wurde unverdünnter Entwickler verwendet und die Belichtungs-dosis auf 180 µC/cm² herabgesetzt. Die Entwicklungszeit betrug 30 s. Die für den RIE-Prozeß verwendeten Parameter sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Parameter	
Gasfluß [sccm]	
CHF ₃	60
O ₂	-
Druck [mTorr]	20
Temperatur [°C]	18
Ätztiefe [µm]	0,1
Elektrode	Alu
RF Leistung [W]	150

Tabelle 5.1: Prozeßparameter für die RIE-Strukturierung

Nach dem RIE-Ätzen wurde der Lack im Remover entfernt. Da sich während des RIE-Ätzens die Stabilität des PMMA-Lack aufgrund der thermischen Belastung durch zusätzliche Polymerisation der Molekülketten sowie durch Fluorisierung mittels CHF₃ deutlich erhöht, wurde der Remover auf 50° C erwärmt, die Zeit auf 12 h erhöht und die Lackentfernung zwischendurch mechanisch mit einem Schwamm unterstützt. Verbleibende Lackreste wurden anschließend mit Caro'scher-Säure entfernt.

Abschließend wurde eine Metallschicht, im wesentlichen Silber, aufgedampft oder gesputtert. Bei Bedampfen der Gitter überträgt sich aufgrund der größeren Entfernung zwischen Silberquelle und Substrat die Gitterstruktur direkt auf dem Silberfilm. Beim Sputtern erfolgt aufgrund der geringen Entfernung zwischen Target und Substrat eine seitliche Bedeckung der Gitterkanten, so daß sich die Gitterstruktur verändert. Dennoch wurden ebenfalls gesputterte Substrate getestet, zumal aufgrund der höheren Rauigkeit der gesputterten Silberschicht eine zusätzliche SERS-Verstärkung erwartet wurde.

Obwohl die lateralen Abmessungen bei aufgedampften Silberfilmen erhalten bleiben, können durch die Wahl der Silberschichtdicke zwei unterschiedliche Substrattypen hergestellt werden. Bei Silberschichtdicken, die größer sind als die Ätztiefe, entstehen

zusammenhängende Silberschichten. Diese Gitter, die mit 200 nm dicken, optisch dichten Silberschichten hergestellt wurden, wurden als Silbergitter bezeichnet. Bei Schichtdicken, die kleiner sind als die Ätztiefe, entstehen Gitter mit nicht zusammenhängenden Silberlinien bzw. bei gekreuzten Gittern Silberpartikel über einer Silberschicht. Dieser Substrattyp wurde als SiO_2 -Gitter bezeichnet. Die Abbildung 5.3 zeigt REM-Aufnahmen eines gekreuzten SiO_2 -Gitters. Die Partikel haben einen Durchmesser von 300 nm und einen Abstand von 200 nm. Die Schreibfeldgröße betrug $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$.

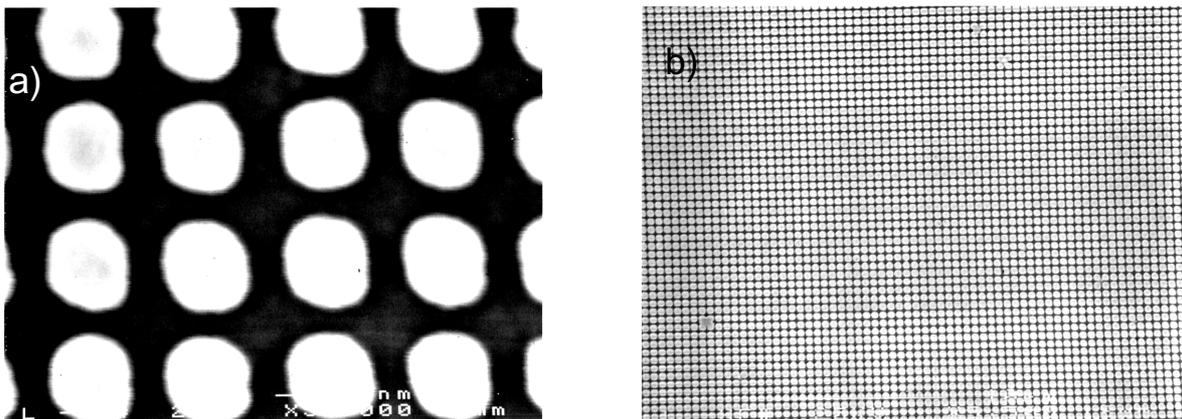


Abbildung 5.3: REM-Photos eines gekreuzten SiO_2 -gitters mit einem Partikeldurchmesser von 300 nm und einem Partikelabstand von 200 nm, einer Ätztiefe von 100 nm und einer aufgedampften Silberschichtdicke von 40 nm bei einer Vergrößerung von a) $\times 50.000$ und b) $\times 3.500$

Neben Silberschichtdicke und Ätztiefe können auch die lateralen Abmessungen wie Gitterperiode und Verhältnis der Breite von Gitterrippe zu Breite der Gitterrille (asymmetrische Gitter) variiert werden. Die Strukturierung durch Elektronenstrahlithografie ermöglicht die Variation von Gitterperiode und Verhältnis von Breite der Gitterrille zur Gitterrippe innerhalb eines Belichtungsfeldes. Zur systematischen Optimierung wurden daher integrierte Testfelder mit Parametervariationen innerhalb des Feldes generiert. Abbildung 5.4 zeigt ein $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ Testfeld mit $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ großen Einzelfeldern.

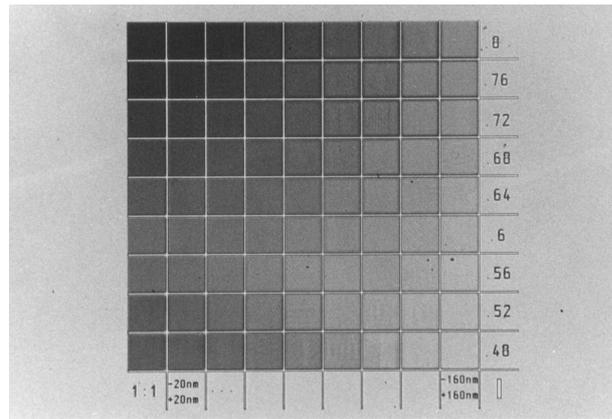


Abbildung 5.4: $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ großes integriertes Testfeld für Raman-Messungen im Fokus eines Mikroskops

Das Testfeld in Abbildung 5.4 enthält 81 unterschiedliche Gittertypen. Die Gitterperiode nimmt Werte zwischen 800 nm (erste Zeile) und 480 nm (letzte Zeile) im Abstand von 40 nm an. Innerhalb der Zeilen ändert sich das Verhältnis der Breiten von Gitterrille zu Gitterrippe. In der ersten Spalte sind die Gitter symmetrisch, d.h. das Verhältnis ist 1:1. Nach rechts wird die Breite der Gitterrille von Spalte zu Spalte jeweils um 20 nm reduziert, so daß sich in der letzten Spalte eine Gesamtdifferenz von 320 nm zwischen den Breiten ergibt. Entsprechende Testfelder wurden auch mit kleineren Gitterperioden bis 200 nm hergestellt. Für SERS-Messungen im Fokus einer Linse bei senkrechter Inzidenz kann so die optimale Gitterstruktur durch Vergleichsmessungen ohne Probenwechsel in kurzer Zeit bestimmt werden.

5.4 Silberinselfilme

Silberinselfilme sind irreguläre, *klassische* SERS-Substrate, die durch langsames Aufdampfen einer dünnen Silberschicht auf eine glatte Oberfläche hergestellt werden. Hierbei bildet sich kein zusammenhängender Film aus, sondern es entstehen isolierte Silberinseln mit einem Durchmesser von etwa 10 nm. Trotz der einfachen Herstellung zeigen diese Substrate gute SERS-Verstärkung. Im Rahmen dieses Projekts wurden Inselfilme durch Aufdampfen einer 5 nm dicken Schicht mit einer Rate von weniger als 0,01 nm/s hergestellt und deren SERS-Verstärkung mit denen der Gitter verglichen.

5.5 Prägetechnik

Die Elektronenstrahlolithografie ist durch ihre Flexibilität bei der Strukturzeugung gut zur Optimierung der SERS-Substrate und zur Entwicklung von Sensor-Prototypen geeignet. Auf Grund ihres geringen Durchsatzes ist sie jedoch für eine mögliche Massenfertigung von Sensoren

ungeeignet. Daher wurde als Alternative für die Strukturierung an der Entwicklung einer Heißprägetechnik gearbeitet, die für die Massenfertigung geeignet ist. Zielstellung war es, einen elektronenstrahlgeschriebenen Masterprägestempel so in eine Kunststoffbeschichtung des zu strukturierenden Substrats zu drücken, daß anschließend die nachfolgenden Prozeßschritte, z.B. das RIE-Ätzen, unverändert eingesetzt werden können. In den durchgeführten Tests wurde als Kunststoffbeschichtung der für die Elektronenstrahlolithografie verwendete Lack (PMMA) mit Schichtdicken von 300 nm aufgeschleudert.

Die Prägestempel müssen die inverse Struktur zu den herzustellenden Strukturen besitzen, so daß geeignete Methoden zur Stempelherstellung entwickelt wurden. Die einfachste Lösung wäre eine inverse Belichtung des Elektronenstrahlacks und eine anschließende Strukturübertragung der Elektronenstrahlmaske in das Stempelsubstrat durch reaktives Ionen-Ätzen gewesen. Da durch die REM-Belichtung nur sehr kleinflächig Strukturen belichtet werden können, war eine inverse Belichtung aber nicht praktikabel. Letztendlich wurden zwei Methoden zur Anfertigung geeigneter Stempel getestet. Die eine Methode bestand darin, die durch die Elektronenstrahlolithografie erzeugte Ziel-Struktur in Nickel galvanisch abzuformen. Die zweite Methode war eine Lift-Off-Technik mit Chrom zur Herstellung von SiO_2 -Prägestempeln, wie sie in Abbildung 5.5 dargestellt ist.

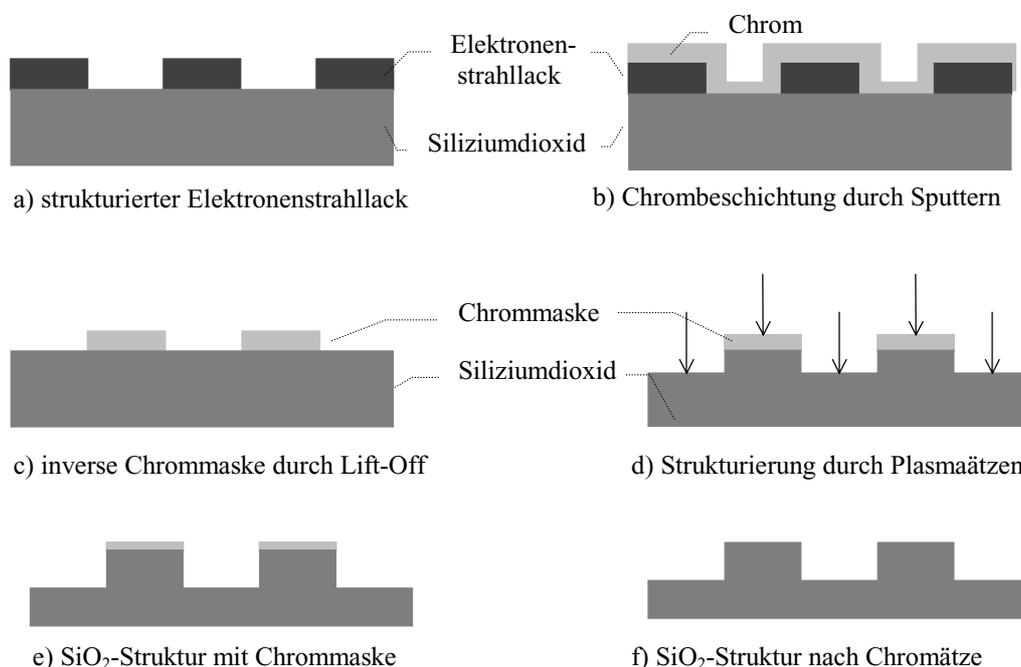


Abbildung 5.5: Herstellung eines SiO_2 -Prägestempels. Erzeugung einer inversen Maskierung durch einen Chrom-Lift-Off-Prozeß und Strukturierung von chrommaskiertem SiO_2 durch reaktives Ionen-Ätzen.

Die so gefertigten Stempel mit den inversen Gitterstrukturen wurden mit einer Hydraulikpresse in die mit PMMA beschichteten SiO₂-Substrate bei verschiedenen Prägedrücken und Temperaturen gedrückt. Bei zu kleinen Drücken war die Abformung unvollständig und das Aspektverhältnis zwischen Gitterrillen und Gitterrippen zu gering. Bei zu hohen Drücken und Temperaturen haftete das PMMA verstärkt am Stempel und wurde beim Ablösen des Stempels vom Substrat abgerissen (siehe Abb. 5.6).

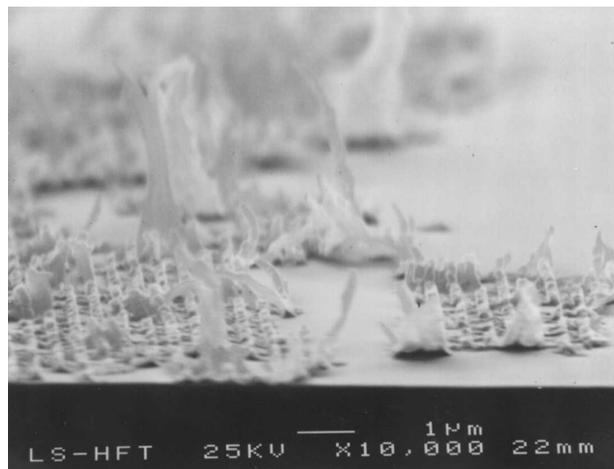


Abbildung 5.6: Lackabriß durch zu hohen Druck und zu hohe Temperatur

Es wurde eine Meßreihe mit systematischer Druck- und Temperaturvariation durchgeführt. Die geprägten Gitter wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop begutachtet und bezüglich dem Anteil der als gut befundenen Fläche des Prägegitters zur Gesamtprägefläche bewertet. Abbildung 5.7 stellt das Ergebnis der Meßreihe grafisch dar.

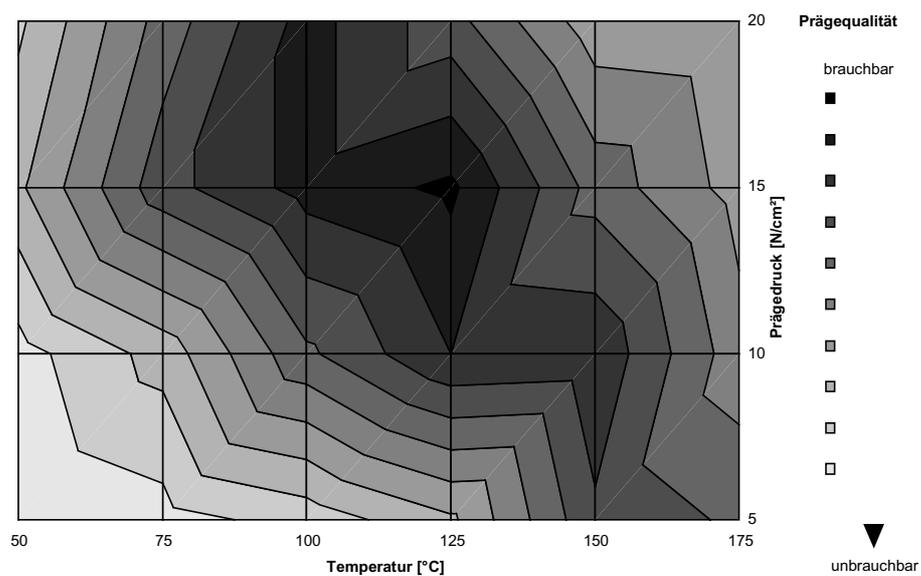


Abbildung 5.7: Qualität der Abformung in Abhängigkeit von Temperatur und Prägedruck

Die besten Ergebnisse wurden mit den Prägeparametern 125° und 15000 N/cm^2 erzielt. Die folgende Abbildung zeigt ein mit diesen Parametern geprägtes Gitter.

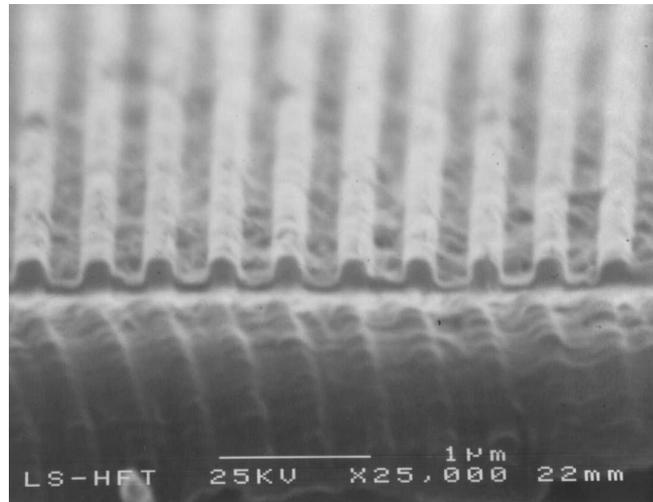


Abbildung 5.8: *Prägestruktur mit gutem Aspektverhältnis und vollständiger Flächendeckung*

Wie in Abbildung 5.8 zu sehen ist, befinden sich in den Gitterrillen des geprägten Gitters unregelmäßig angeordnete PMMA-Reste. Diese werden durch einen sich direkt anschließenden RIE-Prozeß zur SiO_2 -Strukturierung in das Substrat übertragen. Daher wurde versucht, die Lackreste durch anisotropes O_2 -Plasmaveraschen aus den Gitterrillen zu entfernen. Da der Prozeß unselektiv ist, reduzierte sich hierbei die Höhe der PMMA-Gitterstege entsprechend. Bei den durchgeführten Versuchen war diese nach dem O_2 -Prozeß so gering, daß die RIE-Strukturierung des SiO_2 nicht mehr erfolgen konnte. Die weitergehende Entwicklung bzw. Verbesserung der Technologie für eine erfolgreiche Strukturierung sollte daher an folgenden Punkten ansetzen.

- Das O_2 -Plasmaveraschen ist so zu optimieren, daß nicht mehr als die notwendige Dicke an Restlack abgetragen wird, um so eine maximale Höhe der Gitterrippe zu erhalten.
- Es sollten andere Materialien für die Kunststoffbeschichtung als der Elektronenstrahlack getestet werden, um nach dem Prägen eine glattere Oberfläche des Gitters zu erhalten.
- Die Oberflächen von Substrat und Prägestempel sollten mit geeigneten Materialien beschichtet werden, durch die die Kunststoffbeschichtung verstärkt am Substrat und weniger am Stempel haftet. Dadurch sollte es möglich sein, Prägedruck und Temperatur zu erhöhen, um so ein größeres Aspektverhältnis der Struktur zu erhalten.

Da insbesondere die Suche nach geeigneten Materialien sehr zeitintensiv ist und die Kernaufgabe des Projekts in der Entwicklung eines Sensor-Prototyps bestand, wurde auf die weitere Entwicklung die Prägetechnik im Rahmen des Projekts verzichtet.

6. SERS an periodisch strukturierten Substraten

6.1 Experimentelles

Die Raman-Messungen wurden mit einem 0,5 m Dreifach-Monochromator mit substraktiver Dispersion der ersten beiden Stufen (DILOR XY) durchgeführt. Als Detektor diente eine Stickstoff gekühlte CCD-Kamera (Wright Instruments) mit einem 298 x 1152 Chip (EEV 88131) als Detektor. Die Dispersion des Spektrometers war $1,1 \text{ nm mm}^{-1}$ und die Breite des Eingangsschlitzes $300 \text{ }\mu\text{m}$. Die Anregung erfolgte durch einen cw Ti:Saphir-Laser (Coherent 890), der mit einem Ar^+ -Ionen-Laser gepumpt wurde. Die Betriebswellenlänge des Titan:Saphir Laser war bei den meisten Messungen 702 nm . Die Laserstrahlung wurde durch einen Monochromator (Spectrolab, Labspec III) gefiltert, um Seitenbänder und den spontanen Untergrund zu entfernen.

Die Messungen wurden an zwei unterschiedlichen Meßstellen am Spektrometer durchgeführt. Die Vergleichsmessungen an den integrierten Testfeldern (siehe Abb. 5.4) wurden im Fokus eines Mikroskop-Objektivs durchgeführt. Durch das Mikroskop konnte der Ort der Messung zunächst betrachtet bzw. auf das zu messende Gitter fokussiert werden. Dies ermöglichte eine schnelle Justage für die Vergleichsmessungen. Allerdings konnte nur bei senkrechter Inzidenz gemessen werden. Daher wurden zusätzlich winkelabhängige Messungen unter einem Makroobjektiv durchgeführt, unter dem das Substrat um definierte Winkel gedreht werden konnte. Nachteil dieser Meßstelle ist, das die Justage per Auge erfolgen muß, so daß nur großflächige Gitter vermessen werden können. Die folgende Tabelle stellt die wichtigsten Daten der verwendeten Objektive an den beiden Meßstellen zusammen.

Meßstelle	Vergrößerung	Brennweite f [mm]	N.A.	Akzeptanz- winkel [°]	Spotgröße $2w_0$ [μm]
Mikroskop	x10	18	0,25	14,48	19
Mikroskop	x50		0,75	48,59	0,8
Makroobjektiv		30	0,9	16,39	85,6

Tabelle 6.1: Daten der eingesetzten Mikroskop-Objektive.

Um einen Überblick über unterschiedliche Substrate zu erhalten, wurde zunächst nur bei senkrechter Inzidenz unter dem Mikroskop gemessen. Um hierbei die Winkelabhängigkeit möglichst auszuschließen, wurden diese Messungen mit dem Mikroskop-Objektiv mit 50-

facher Vergrößerung durchgeführt. Mit diesem wird aufgrund des großen Akzeptanzwinkels das emittierte Signal über einen großen Winkelbereich gesammelt. Außerdem erfolgt die Anregung aufgrund des kleinen Spotdurchmessers im Fokus ebenfalls über einen großen Winkelbereich.

6.2 Vergleich verschiedener Gittertypen

Um die SERS-Verstärkungen der verschiedenen Substrate zu vergleichen, wurde eine Monoschicht Thiophenol auf den Silberoberflächen adsorbiert. Hierzu wurden die Gitter für 20 Minuten in eine 10 mmolare Thiophenol/Äthanol Lösung gelegt. Anschließend wurde mit Äthanol gespült. Da die erste Monolage der Moleküle über das Schwefel-Atom chemisch an die Silberoberfläche gebunden wird, ist so eine reproduzierbare Bedeckung mit einer einzelnen Monoschicht gewährleistet. Unterschiede in den Intensitäten der Spektren konnten daher direkt auf die unterschiedlichen Verstärkungen der Substrate zurückgeführt werden. Abbildung 6.1 zeigt unter dem Mikroskop (x50) gemessene Raman-Spektren von Thiophenol auf unterschiedlichen Substrattypen.

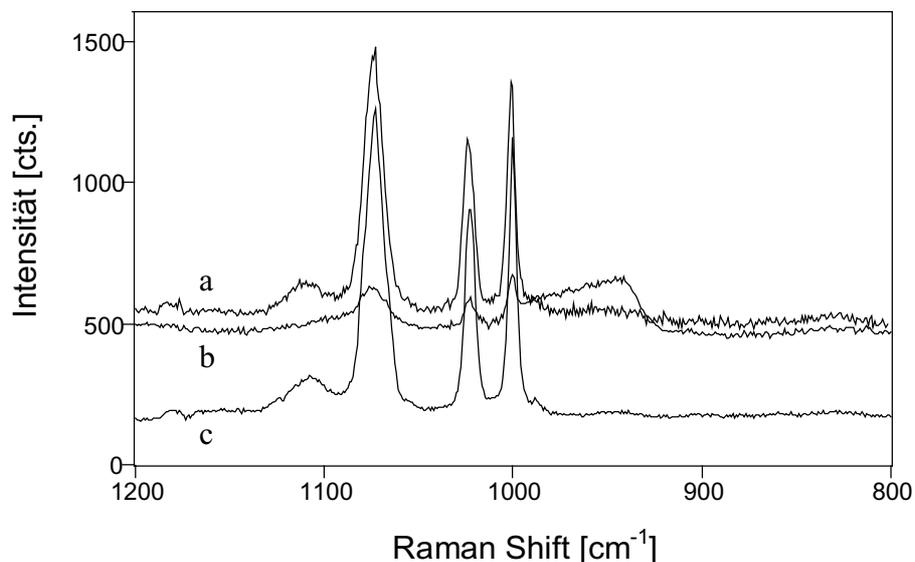


Abbildung 6.1: *SERS-Spektren von Thiophenol adsorbiert auf verschiedenen SERS-aktiven Silbersubstraten: a) Inselfilm, b) periodisch angeordnete Nanopartikel, c) SiO₂-Gitter. Für die Darstellung wurde die Intensität von Spektrum c um den Faktor 20 reduziert.*

Die periodisch angeordneten Nanopartikel wurden mit verschiedenen Partikeldurchmessern zwischen 100 nm und 1 µm mit einer Schrittweite von 100 nm hergestellt. Der Abstand zwischen den Nanopartikeln wurde entsprechend variiert. SERS-

Signale konnten nur an den kleinsten Partikeln mit einem Durchmesser von 100 nm und nur bei den kleinsten Partikelabständen von 100 nm und 200 nm detektiert werden. Bei einem Abstand von 200 nm waren die Signale hierbei schlechter als bei 100 nm Abstand und lagen an der Nachweisgrenze. Insgesamt konnte daher mit den periodisch angeordneten Nanopartikeln keine Verbesserung der SERS-Verstärkung im Vergleich zu den Silberinselfilmen erreicht werden.

Stärkere Signale wurden auf den Gittern detektiert. Im Vergleich zu den Silberinselfilmen war die Intensität der SERS-Banden um mehr als eine Größenordnung höher und das Signal-Rausch-Verhältnis um über den Faktor 2 besser. Neben Verbesserungen bei quantitativen chemischen Analysen aufgrund der höheren Reproduzierbarkeit ermöglichen die lithografisch erzeugten Gitter als SERS-Oberflächen eine Absenkung der Nachweisgrenze von stark verdünnten Substanzen. Aus diesem Grund wurden die Gitter systematisch experimentell untersucht und optimiert.

6.3 Optimierung von Strukturparametern der Gitter

Für die systematische Optimierung der Gitter wurden integrierte Testfelder (vgl. Abb. 5.4) hergestellt, bei denen zusätzliche Parameter wie die Gittertiefe variiert wurden. Zur Bewertung der verschiedenen Gitterstrukturen wurde erneut Thiophenol auf den Gittern adsorbiert und die Intensität der Bande bei 1000 cm^{-1} verglichen. Insgesamt wurden folgende Parameter variiert:

- Äztiefe
- Material der Metallisierung (Silber, Gold, Kupfer)
- Art des Metallisierungsverfahrens (Aufdampfen, Sputtern)
- Schichtdicke der Metallisierung
- Gitterperiode
- Verhältnis der Breiten von Gitterrille zu Gittersteg bei konstanter Gitterperiode

Zunächst wurden die unterschiedlichen Metalle bewertet. Auf allen Silbergittern sowie auf den meisten Goldgittern konnten Thiophenol-Banden detektiert werden. Die Intensitäten an Silbergittern waren hierbei im Mittel um eine Größenordnung stärker als an den Goldgittern. Kupfergitter zeigten nur bei einigen geeigneten Gittergeometrien schwache SERS-Signale. Insgesamt ist Silber daher als Metall für die SERS-aktive Schicht am Besten

geeignet, so daß im folgenden ausschließlich dieses Metall für die systematische Optimierung der Gitterstruktur verwendet wurde.

Im Folgenden wurden Silberschichten auf geätzten Gittern sowohl durch Sputtern als auch durch Aufdampfen aufgebracht, um so die Metallisierung bezüglich der Art des eingesetzten Verfahrens zu optimieren. Sputtern zeichnet sich durch eine größere Rauigkeit der Schicht im atomaren Bereich sowie durch eine größere Kantenbedeckung aus. Das Aufdampfen erfolgt aufgrund der größeren Entfernung zur Materialquelle im wesentlichen senkrecht zur Substratoberfläche, so daß die Kanten nicht bedeckt werden und die Substratstruktur unverändert in die Silberschicht übertragen wird.

Aufgrund der höheren Rauigkeit im atomaren Bereich wurden bei gesputterten Oberflächen durch eine hierdurch bedingte Zusatzverstärkung größere Signale vermutet. Dies konnte durch die Messungen jedoch nicht bestätigt werden. Bei Substraten mit zusammenhängenden Silberschichten, also bei größeren Silberschichtdicken als Ätztiefen, wurden an gesputterten und aufgedampften Schichten vergleichbare Signalintensitäten detektiert. Dagegen waren bei kleineren Silberschichtdicken als Ätztiefen die Signale an aufgedampftem Silber deutlich besser. Die Ursache hierfür liegt sehr wahrscheinlich darin, daß beim Sputtern aufgrund der höheren Kantenbedeckung die Silberschicht auch bei kleineren Schichtdicken noch zusammenhängend ist. Die intensivsten SERS-Signale wurden demnach an benachbarten aber isolierten Silberinseln bzw. -linien detektiert, die nur durch Aufdampfen hergestellt werden können. Da außerdem die Substratstruktur beim Aufdampfen besser erhalten bleibt, die Struktur somit genauer definiert und für Vergleiche mit numerischen Simulationen besser geeignet ist, wurde für alle weiteren Untersuchungen lediglich der Aufdampfprozeß zur Metallisierung eingesetzt.

Desweiteren wurde die Ätzzeit und damit die Gittertiefe variiert. Entscheidend war hierbei erneut, daß bei aufgedampften Silberschichten die Gittertiefe kleiner als die Schichtdicke ist. Abbildung 6.2 zeigt die Abhängigkeit der Intensität der Thiophenolbande bei 1000 cm^{-1} von der Gittertiefe für eine Schichtdicke von 40 nm. Bei Gittertiefen von mehr als 40 nm sind die Intensitäten mehr als eine Größenordnung besser als an flachen Gittern. Danach ergibt sich nur noch eine leichte Abhängigkeit bis zu einem Faktor 4, der bei Gittertiefen von 100 nm und mehr erreicht wird.

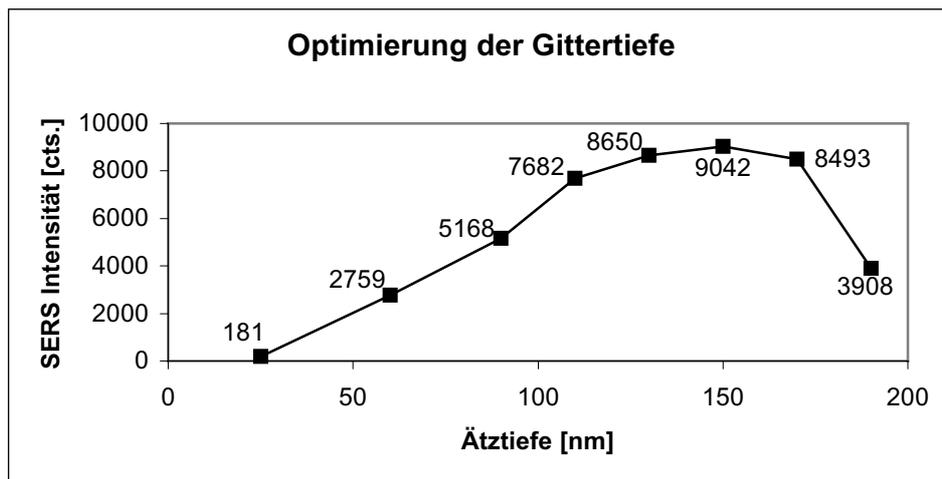


Abbildung 6.2: *Intensität der 1000 cm^{-1} -Bande von Thiophenol auf einem SiO_2 -Gitter mit einer Gitterperiode von 500 nm in Abhängigkeit von der Gittertiefe bei einer Silberschichtdicke von 40 nm .*

Abschließend wurde die Abhängigkeit der SERS-Intensitäten von den lateralen Abmessungen für die soweit optimierten Gitter untersucht. Konkret wurden hierzu Silbergitter mit einer Gittertiefe von 130 nm und einer aufgedampften Silberschicht von 40 nm Dicke verwendet. Die Auswertung der Raman-Spektren ergab die größten Verstärkungen bei den kleinsten hergestellten Gitterperioden von 400 nm (siehe Abbildung 6.3). Diese leichte Abhängigkeit kann zum Teil durch die höhere Anzahl von Gitterperioden im Fokus und die dadurch vergrößerte Anzahl SERS-aktiver Moleküle erklärt werden.

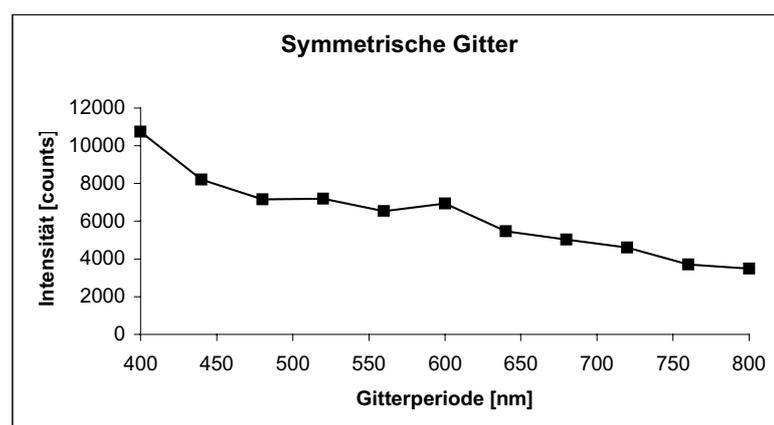


Abbildung 6.3: *Intensität der 1000 cm^{-1} -Bande von Thiophenol in Abhängigkeit von der Gitterperiode bei symmetrischen SiO_2 -Gittern*

In Abhängigkeit von der Gitterperiode wurde darüber hinaus eine optimale Verstärkung bei einer reduzierten Breite der Gitterrille gefunden. Abbildung 6.4 zeigt die gemessene Abhängigkeit bei einer Gitterperiode von 720 nm.

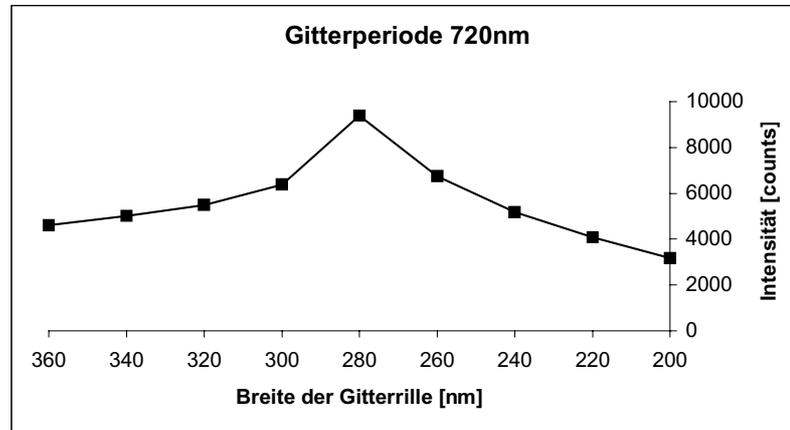


Abbildung 6.4: Intensität der 1000 cm^{-1} -Bande von Thiophenol in Abhängigkeit von der Breite der Gitterrille bei einer Gitterperiode von 720 nm

Die soweit optimierten Gitter zeigen gute Verstärkungen der Spektren und sind daher auch für Anti-Stokes-Messungen mit kurzen Integrationszeiten geeignet. Abbildung 6.5 zeigt das Anti-Stokes-Spektrum von Thiophenol auf einem Gitter mit optimierter Struktur für Raman-Messungen bei senkrechter Inzidenz mit dem Mikroskop-Objektiv mit 50-facher Vergrößerung. Aufgrund der guten Verstärkung durch das Substrat konnte die Integrationszeit auf 2 s begrenzt werden.

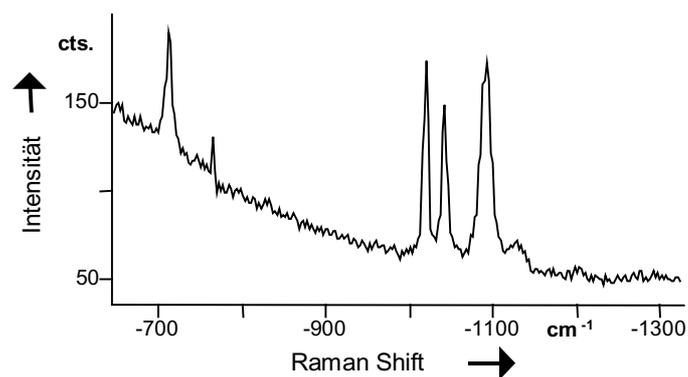


Abbildung 6.5: Anti-Stokes-Spektrum von Thiophenol auf einem SiO_2 -Gitter mit einer Gittertiefe von 130 nm, einer Silberschichtdicke von 40 nm und einer Gitterperiode von 560 nm. Die Laserleistung betrug 9,8 mW und die Integrationszeit $5 \times 2\text{ s}$.

Für die verwendete Meßanordnung im Spektrometer wurden damit Gitterparameter bestimmt, mit denen gut geeignete Substrate für SERS-Messungen hergestellt werden können. Offen ist dagegen die Frage, inwiefern diese Parameter bei anderen Meßanordnungen, z.B. bei Verwendung anderer Linsen oder in integriert-optischen Sensoren, übertragen werden können. Hierbei spielt insbesondere die Winkelabhängigkeit sowohl der Anregung als auch des emittierten Signals eine entscheidende Rolle. Neben experimentellen Untersuchungen der Winkelabhängigkeit für den gegebenen freistrahl-optischen Meßaufbau werden daher numerische Verfahren für die Berechnung von Verstärkungsfaktoren für beliebige Gittergeometrien und Meßanordnungen benötigt. Das Ziel der Entwicklung der numerischen Simulationsmethoden, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden, bestand also darin, mit diesen Verfahren bei zukünftigen Anwendung die optimale Gittergeometrie für den jeweiligen Meßaufbau vor der Herstellung der Gitter berechnen zu können.

7. Numerische Simulation von SERS an periodischen Strukturen

7.1 Grundlagen

Die numerische Simulation eines Sensorsystems, das auf SERS basiert, ist schwierig, da mehrere Effekte zur Oberflächenverstärkung beitragen und der Beitrag der einzelnen Effekte zur Gesamtverstärkung auch 25 Jahre nach Entdeckung der oberflächenverstärkten Raman-Streuung nur teilweise geklärt sind. Allgemein akzeptiert ist, daß die Verstärkung der Raman-Spektren der auf der Silberoberfläche adsorbierten Moleküle zum großen Teil durch elektromagnetische Verstärkungseffekte, z.B. durch die Anregung von Oberflächen-Plasmonen, erfolgt. Allgemein geht die Formel für die Berechnung der Intensität der Stokes-Linie

$$I \sim \nu_0^4 \cdot \alpha^2 \cdot E_0^2 \quad (1)$$

für spontane Raman-Streuung bei oberflächenverstärkter Raman-Streuung in die Form

$$I \sim \nu_0^4 \cdot \alpha_{\text{eff}}^2 \cdot E_0^2 \cdot G_{\text{EM}} \quad (2)$$

über. In den Formeln sind ν_0 die Frequenz, E_0 die Feldstärke der einfallenden Laserstrahlung und G_{EM} der elektromagnetische Verstärkungsfaktor, der sowohl die Verstärkung der einfallenden Laserstrahlung als auch die Verstärkung des gestreuten Lichts auf der Stokes-Frequenz beinhaltet.

Die Raman-Polarisierbarkeit α wird bei oberflächenverstärkter Raman-Streuung zu einer effektiven Polarisierbarkeit α_{eff} . Die Ursache hierfür ist, daß zwischen den auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen und der Silberschicht Ladungsverschiebungen auftreten, die die Polarisierbarkeit verändern. Eine quantitative Bestimmung der Veränderung erfordert eine quantenmechanische Berechnung des neuen Elektronensystems, was den Rahmen der innerhalb des Projekts Arbeit gesprengt hätte. Auf eine quantitative Bestimmung der Gesamtintensität wurde daher von vornherein verzichtet. Ziel der Simulation war es dagegen, zumindest den Mechanismus der elektromagnetischen Feldverstärkung G_{EM} an Silbergittern zu klären und quantitativ zu erfassen, um so die Gitter bezüglich ihrer Parameter in Hinblick auf die elektromagnetischen Effekte numerisch optimieren zu können.

7.2. Modell und Ergebnisse

Als grundlegender Formalismus zur Feldberechnung wurde eine klassische Methode zur Streuung von Licht an Gittern verwendet, die auf einer Entwicklung der Feldkomponenten in ebene Wellen basiert und in der Literatur als Rayleigh-Entwicklung bekannt ist. Mit dieser Methode kann für das vorgegebene, einfallende Feld des Lasers sowohl das resultierende reflektierte und transmittierte Fernfeld als auch das Nahfeld im Bereich des Gitters berechnet werden, indem die Maxwell'schen Gleichungen im Bereich des Gitters gelöst werden. Im Rahmen des Projekts wurde eine spezielle Rayleigh-Methode verwendet, die rechteckförmige Gitter voraussetzt.

Zum einen entspricht diese Form gut den technologisch hergestellten Gittern, zum anderen ist das Berechnungsverfahren sehr schnell, da die Maxwell'schen Gleichungen analytisch gelöst werden können. Hierdurch war es möglich, bei der Suche nach dem optimalen Gitter verschiedene Gitterparameter systematisch zu variieren und die zugehörige Feldverteilung ohne große Rechenzeiten zu bestimmen. Generell können bei der Methode beliebige Materialien für das Substrat und im Bereich des Gitters gewählt werden, so daß alle technologisch hergestellten, eindimensionalen Gittertypen simuliert werden können (s. Abb. 6.1).

Auf die numerisch aufwendige und aufgrund der experimentellen Ergebnisse weniger interessante Simulation von zweidimensionalen, gekreuzten Gittern wurde verzichtet. Darüber hinaus stellen die eindimensionalen Gitter eine gute Approximation für zweidimensionale Gitter dar, sofern die Gitterperiode in Richtung der nicht berücksichtigten Dimension nicht zu klein wird.

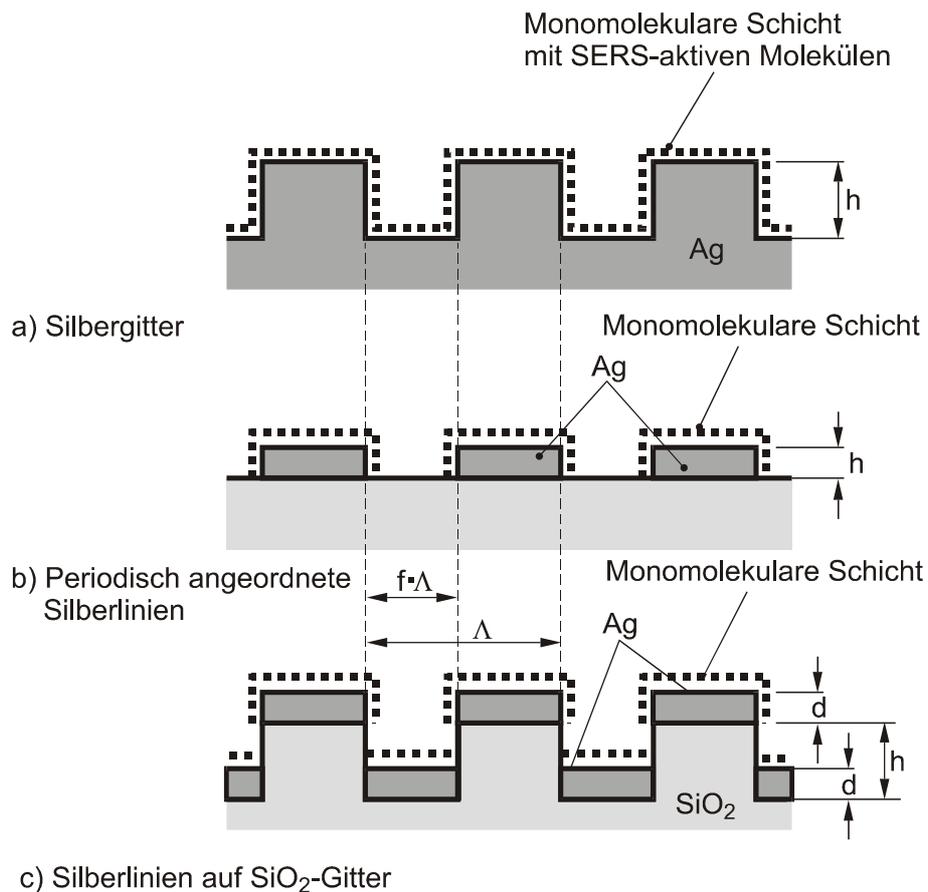


Abbildung 7.1: *Verschiedene Typen von Rechteck-Gittern in den numerischen Simulationen, die technologisch hergestellten Gittertypen entsprechen*

Die entwickelte numerische Methode ermöglicht die Simulation der Plasmonanregung an Gittern und somit die Berechnung von Resonanzwinkel und optimaler Gittergeometrie für maximale Nahfeldverstärkungen. Darüber hinaus können die Nahfelder sowohl auf der Laserfrequenz als auch auf der verschobenen Stokes-Frequenz bestimmt und mit Hilfe des Lorentzschen Reziprozitätstheorems hieraus die sich ergebenden Fernfelder berechnet werden. Dadurch ist es möglich, für ein vorgegebenes, einfallendes Laserfeld direkt das resultierende Raman-Signal am Detektor zu ermitteln.

Durch Normierung auf das entsprechende, aber unverstärkte Signal eines freien Moleküls können so molekulare Verstärkungsfaktoren für eine bestimmte Gittergeometrie unter Berücksichtigung des Meßaufbaus (z.B. Akzeptanzwinkel der Detektorlinse) berechnet und verglichen werden. Dies ermöglicht die numerische Optimierung der Gitter für einen beliebigen Meßaufbau. Allerdings ist für eine Bewertung der Einsatzmöglichkeiten der Simulationsmethode der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen (s. Kapitel 5 und 6) zu berücksichtigen.

Aufgrund des Umfangs der benötigten Grundlagen ist eine genaue und gleichzeitig verständliche Darstellung der formelmäßigen Zusammenhänge sowie der gesamten numerischen Methode im Rahmen dieses Projektberichts nur schwer möglich. Einzelheiten können in der in *Physical Review* erschienen, detaillierten Veröffentlichung [17] nachgelesen werden.

8. Publikationen

Die Ergebnisse der im Projekt durchgeführten Untersuchungen wurden wie folgt publiziert:

1. M. Kahl, E. Voges, S. Kostrewa, C. Viets and W. Hill
Lithographically Structured Metallic Substrates for SERS
Proc. XVIth Int. Conf. on Raman Spectrosc., Ed. A. M. Heyns, Cape Town, Sept. 6-11, 1998, J. Wiley & Sons, Chichester (1998) 380-1.
2. C. Viets and W. Hill
Comparison of Fibre-Optic SERS Sensors with Differently Prepared Tips
Proc. XVIth Int. Conf. on Raman Spectrosc., Ed. A. M. Heyns, Cape Town, Sept. 6-11, 1998, J. Wiley & Sons, Chichester (1998) 432-3.
3. S. Kostrewa, W. Hill and D. Klockow
Silver Films on Diamond Particles as Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering
Proc. XVIth Int. Conf. on Raman Spectrosc., Ed. A. M. Heyns, Cape Town, Sept. 6-11, 1998, J. Wiley & Sons, Chichester (1998) 382-3.
4. M. Kahl, E. Voges, S. Kostrewa, C. Viets and W. Hill
Periodically Structured Metallic Substrates for SERS
Sensors & Actuators B - Chemical 51 (1998) 285-91.
5. C. Viets and W. Hill
Comparison of Fibre-Optic SERS Sensors with Differently Prepared Tips
Sensors & Actuators B – Chemical 51 (1998) 92-9.
6. S. Kostrewa, W. Hill and D. Klockow
Silver Films on Diamond Particles as Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering
Sensors & Actuators B –Chemical 51 (1998) 292-7.
7. M. Kahl, E. Voges and W. Hill
Optimization of SERS substrates by electron-beam lithography
Spectrosc. Europe 10/6 (1998) 8-13.
8. B. Wehling, W. Hill and D. Klockow
Detection of Aromatics in the Gas Phase by Surface-Enhanced Raman Scattering on Substrates Chemically Modified with p-tert-Butylcalix[4]arenetetrathiol
Int. J. Environm. Anal. Chem. 73 (1999) 223-36.
9. W. Hill, V. Fallourd and D. Klockow
Investigation of the Adsorption of Gaseous Aromatic Compounds at Surfaces Coated with Heptakis(6-thio-6-deoxy)- β -cyclodextrin by Surface-Enhanced Raman Scattering
J. Phys. Chem. B 103 (1999) 4707-13.
10. C. Viets and W. Hill
Single-Fibre Surface-Enhanced Raman Sensor with Angled Tip
J. Raman Spectrosc. 31 (2000) 625-31.

11. C. Viets and W. Hill
Fiber-optic SERS sensors
Internet J. Vibrat. Spectrosc. 4/2 (2000) 8.
12. S. Kostrewa, W. Hill and D. Klockow
Cyclodextrin-Coated SERS Substrates for the Detection of Gaseous Organic Substances
Proc. XVIIth Int. Conf. on Raman Spectrosc., Beijing, Aug. 20-25, 2000, J. Wiley & Sons, Chichester (2000), 260-1.
13. C. Viets, W. Hill, S. Kostrewa, M. Kahl and E. Voges
Fibre-Optic SERS Sensors
Proc. XVIIth Int. Conf. on Raman Spectrosc., Beijing, Aug. 20-25, 2000, J. Wiley & Sons, Chichester (2000), 270-1.
14. M. Kahl, E. Voges and W. Hill
Optimisation of Periodic Structures for Surface-Enhanced Raman Scattering
Proc. XVIIth Int. Conf. on Raman Spectrosc., Beijing, Aug. 20-25, 2000, J. Wiley & Sons, Chichester (2000), 268-9.
15. M. Kahl, E. Voges and W. Hill
Optimisation of Periodic Structures for Surface-Enhanced Raman Scattering
Progress in Surface Raman Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, Eds. Z. Q Tian and B. Ren, Xiamen University Press, Xiamen, 2000, p. 111-2.
16. C. Viets, S. Kostrewa and W. Hill
Fibre-Optic SERS Sensors
Progress in Surface Raman Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, Eds. Z. Q Tian and B. Ren, Xiamen University Press, Xiamen, 2000, p. 107-10.
17. M. Kahl and E. Voges
Analysis of Plasmon resonance and surface-enhanced Raman scattering on periodic silver structures
Phys. Rev. B 61 (2000) 14078.
- C. Viets and W. Hill
Laser power effects in SERS spectroscopy at thin metal films
Anal. Chem. eingereicht am 10.7.00
- C. Viets and W. Hill
Fibre-optic SERS sensors with angled tips
J. Molec. Structure eingereicht am 31.8.00
- C. Viets and W. Hill
Fibre-optic SERS sensors with conically etched tips
J. Molec. Structure eingereicht am 31.8.00

Weitere Publikationen werden derzeit vorbereitet.