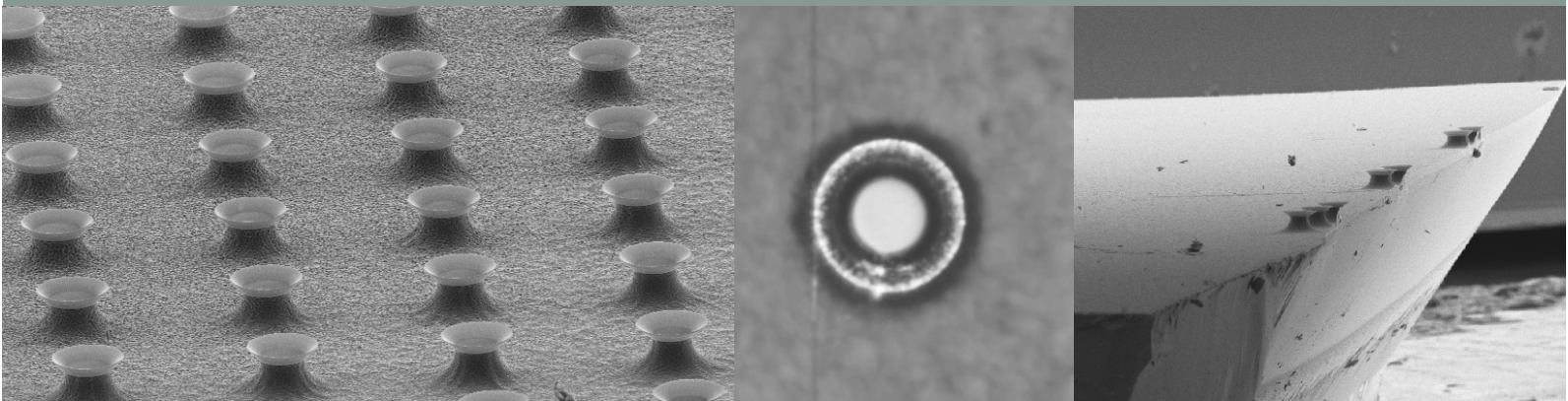


Torsten Beck



Polymer-Mikroresonatoren hoher Güte
als optische Sensoren

Polymer-Mikroresonatoren hoher Güte als optische Sensoren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für Physik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Torsten Beck
aus Grünstadt

Tag der mündlichen Prüfung : 08.02.2013

Referent : Prof. Dr. Heinz Kalt

Korreferent : Priv.-Doz. Dr.-Ing. Timo Mappes

Prüfungskommission:

Prof. Dr. D. Zeppenfeld

Prof. Dr. H. Kalt

Priv.-Doz. Dr.-Ing. T. Mappes

Prof. Dr. G. U. Nienhaus

Prof. Dr. G. Schön

Prof. Dr. M. Feindt



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Institut für Angewandte Physik

Wolfgang-Gaede-Straße 1

D-76131 Karlsruhe

AG Kalt: <http://www.aph.kit.edu/kalt>

Torsten Beck

beck@kit.edu

torsten_beck@gmx.de

Diese Arbeit wurde durch das DFG Centrum für Funktionelle Nanostrukturen (CFN) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) im Rahmen des Projekts A5.4 und durch die Karlsruhe School of Optics and Photonics (KSOP) finanziell unterstützt.



<http://www.ksop.de>



<http://www.cfn.kit.edu>

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen zu optischen Flüstergalerie-Resonatoren | 5 |
| 2.1 | Flüstergalerie-Resonatoren | 6 |
| 2.1.1 | Flüstergaleriemoden | 7 |
| 2.2 | Kenngrößen optischer Mikroresonatoren | 11 |
| 2.2.1 | Modenvolumen | 11 |
| 2.2.2 | Freier Spektralbereich | 12 |
| 2.2.3 | Der Qualitäts-Faktor | 12 |
| 2.3 | Verlustmechanismen | 13 |
| 2.4 | Kopplung an WGM-Resonatoren | 16 |
| 2.5 | Verfahren zur Herstellung von Polymer-Kelchresonatoren | 20 |
| 3 | Optische Charakterisierung polymerer Kelchresonatoren | 23 |
| 3.1 | Ausgedünnte Glasfasern zur evaneszenten Licht-Einkopplung | 23 |
| 3.2 | Faseroptischer Messaufbau | 28 |
| 3.2.1 | Eigenschaften der eingesetzten Lasersysteme | 30 |
| 3.3 | Flüstergaleriemoden in PMMA-Mikrokelchen | 31 |
| 3.3.1 | Modenstruktur bei von Wasser umgebenen Kelchresonatoren | 34 |
| 3.3.2 | Kopplung der Resonatoren an multimodige Glasfasern | 35 |
| 3.4 | Zusammenfassung | 38 |
| 4 | Polymerresonatoren als Sensoren | 41 |
| 4.1 | Flüstergalerie-Resonatoren als Sensoren | 41 |
| 4.2 | Kenngrößen brechungsindexbasierter Sensoren | 42 |
| 4.2.1 | Brechungsindex-Sensitivität | 42 |
| 4.2.2 | Auflösungsvermögen | 44 |
| 4.2.3 | Detektionsgrenze | 45 |
| 4.3 | Erweiterung des Messaufbaus für Sensorik-Anwendungen | 46 |
| 4.3.1 | Fluidik-Aufbau | 46 |
| 4.3.2 | Verfahren zur zeitabhängigen Messung der Modenposition | 47 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.4 | Bestimmung der Detektionsgrenze der Polymerkelchresonatoren . . . | 48 |
| 4.4.1 | Experimentelle Bestimmung der Brechungsindex-Sensitivität . | 48 |
| 4.4.2 | Einfluss der Umgebungstemperatur | 50 |
| 4.4.3 | Einfluss von spektraler Auflösung und Amplitudenrauschen . . | 52 |
| 4.4.4 | Detektionsgrenze | 53 |
| 4.5 | Zusammenfassung | 53 |
| 5 | Protein-Detektion mit funktionalisierten Kelchresonatoren | 55 |
| 5.1 | Konzepte zur Moleküldetektion | 56 |
| 5.2 | Biosensorik mit Flüstergalerie-Resonatoren | 57 |
| 5.3 | Oberflächenfunktionalisierung | 59 |
| 5.3.1 | Biotin-Streptavidin als Modellsystem | 60 |
| 5.4 | Aminierung der Polymeroberfläche | 60 |
| 5.5 | Räumlich selektive Funktionalisierung | 63 |
| 5.5.1 | Biotin-PEG ₃ -Benzophenon | 63 |
| 5.5.2 | Verfahren zur photoinduzierten Funktionalisierung | 65 |
| 5.5.3 | Fluoreszenzmikroskopische Untersuchung | 66 |
| 5.6 | Protein-Detektion mit photofunktionalisierten PMMA-Kelchen | 68 |
| 5.7 | Zusammenfassung | 71 |
| 6 | Gekoppelte Kelchresonatoren als photonische Moleküle | 73 |
| 6.1 | Grundlegende Eigenschaften von photonischen Molekülen | 74 |
| 6.1.1 | Analytische Beschreibung der Modenaufspaltung | 75 |
| 6.2 | Freihängende Polymer-Resonatoren | 77 |
| 6.2.1 | Herstellung frei beweglicher Polymer-Resonatoren | 77 |
| 6.2.2 | Charakterisierung von einzelnen freien Resonatoren | 79 |
| 6.2.3 | Kopplung zu photonischen Molekülen | 80 |
| 6.3 | Kopplung von Kelchresonatoren am Substratrand | 82 |
| 6.3.1 | Erläuterung des Herstellungsverfahrens | 83 |
| 6.3.2 | Nachweis der Modenaufspaltung im gekoppelten System | 84 |
| 6.4 | Zusammenfassung | 88 |
| 7 | Zusammenfassung und Ausblick | 91 |
| | Publikationen | 95 |
| | Literaturverzeichnis | 101 |
| | Danksagung | 113 |

Kapitel 1

Einleitung

Entscheidende Fortschritte in der Medizin wurden oftmals durch Erkenntnisse in der Physik und den daraus hervorgegangenen technologischen Entwicklungen ermöglicht. So wird zum Beispiel die von Wilhelm Conrad Röntgen entdeckte Strahlung [1] bis zum heutigen Tag in der medizinischen Bildgebung eingesetzt. Durch die Magnetresonanztomographie [2] können Gewebe und Organe nicht-invasiv untersucht werden.

Auch Entwicklungen im Bereich der Optik sind in den Lebenswissenschaften von großer Bedeutung. Gerade die Entwicklung des Lichtmikroskops hat stark zum Verständnis biologischer Mechanismen auf zellulärer Ebene beigetragen. Durch die Entwicklung des STED-Mikroskops [3] können durch gezielte Unterdrückung der Fluoreszenz von zuvor angebrachten Markern Strukturen weit unter dem Abbeschen Beugungslimit aufgelöst werden.

In der medizinischen Diagnostik und Therapieüberwachung ist der Nachweis von Krankheitserregern oder Indikatoren von immenser Bedeutung. Krebs ist nach der Weltgesundheitsorganisation (WHO) global die häufigste Todesursache [4]. Die Überwachung sogenannter Tumormarker ist ein wichtiger Bestandteil der Verlaufskontrolle von Krebsbehandlungen. Diese Tumormarker sind zumeist Proteine [5]. Rezidive, also erneut erscheinende Tumore, können anhand dieser Tumormarker früh erkannt werden und sind somit erfolgreicher behandelbar. 70 Prozent der krebsverursachten Todesfälle treten in Ländern mit mittlerem und niedrigem Einkommen auf [4]. Gerade hier kann durch kostengünstige und unkomplizierte Nachweismethoden zum größeren Behandlungserfolg beigetragen werden.

Methoden zum Nachweis biologischer Substanzen müssen zum einen niedrige Konzentrationen des Moleküls nachweisen können. Um falsch-positive Testresultate zu vermeiden, ist zum anderen die Selektivität des Nachweismechanismus ein wichtiges Merkmal. Je nach Anwendung sind zudem Eigenschaften wie beispielsweise Echtzeit-

Fähigkeit, Kosten oder Handhabbarkeit von Bedeutung. Bei vielen bisher etablierten Methoden müssen die nachzuweisenden Moleküle zunächst markiert werden. Dieser Marker liefert das eigentliche Detektionssignal. Um Prozesse vereinfachen zu können und negative Einflüsse durch die Markierung auszuschließen, werden Methoden zur markerfreien Detektion entwickelt [6].

Mit optischen Mikroresonatoren kann Licht auf kleinstem Raum für lange Zeit eingeschlossen werden [7]. Über das evaneszente Feld kann die optische Mode mit der Umgebung wechselwirken. Kleinste Änderungen der Polarisierbarkeit in der Resonatorumgebung können durch die genaue Auflösung der resultierenden Frequenzänderung der optischen Mode gemessen werden. Dieser Mechanismus kann auch in der Sensorik verwendet werden. So konnte von Armani et al. [8] die Anlagerung einzelner Proteine an die Oberfläche von Toroid-Resonatoren aus Quarzglas (SiO_2) nachgewiesen werden. Diese Resonatoren können allerdings nur in einem seriellen Prozess hergestellt werden, bei dem in einem Prozessschritt mit einem CO_2 -Laser die Oberfläche der Resonatoren bei einer Temperatur von über 1000°C geglättet werden muss [9].

Polymere bieten als Material zur Herstellung von optischen Mikroresonatoren als günstige (Einmal-)Produkte für die Sensorik viele Vorteile. Insbesondere das thermoplastische Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA) bietet neben sehr guten optischen Eigenschaften niedrige Materialkosten und ist durch massenproduktions-taugliche Prozessschritte bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen verarbeitbar. Die Biokompatibilität von PMMA wurde erstmals von Sir Harold Ridley untersucht. Er behandelte während des Zweiten Weltkrieges Piloten, denen im Gefecht Splitter der Plexiglasscheiben ihrer Flugzeuge ins Auge geraten waren. Diese PMMA-Fremdkörper verhielten sich im Augeninneren relativ inert. Diese Erfahrungen nutzte er zur Entwicklung von Intraokularlinsen zur Behandlung des grauen Stars [10].

Die in dieser Arbeit untersuchten optischen Polymer-Resonatoren können mit Standardmethoden der Halbleiter-Prozesstechnologie hergestellt werden, besitzen eine hohe Güte und sind somit ein Kandidat für kostengünstige Sensoren.

Im Fokus der vorliegenden Arbeit stehen diese polymeren Kelchresonatoren hoher Güte und Untersuchungen zu deren Anwendbarkeit als Sensoren. Hierzu wird zunächst eine Möglichkeit zur effizienten Lichteinkopplung in die Resonatoren geschaffen und es werden die für die Sensorik relevanten Kenngrößen bestimmt. Durch Oberflächenfunktionalisierung wird das Anbinden von Proteinen durch eine Rezeptor-Ligand-Interaktion ermöglicht. Diese Anbindung an die Resonatoroberfläche kann über die spektrale Verschiebung der optischen Moden des Resonators nachgewiesen werden. Weiterhin wurden neben einzelnen Resonatoren auch Systeme von gekoppelten Resonatoren untersucht.

Gliederung der Arbeit

In Kapitel 2 werden zunächst die Grundlagen zu optischen Flüstergalerie-Resonatoren eingeführt. Es wird ein Überblick über die verschiedenen Typen von Flüstergalerie-Resonatoren gegeben und auf deren Anwendungsfelder eingegangen. Die in dieser Arbeit untersuchten Kelchresonatoren werden vorgestellt. Die Struktur der optischen Moden im Resonator wird anhand von analytischen Berechnungen für einen Scheibenresonator diskutiert. Es werden wichtige Kenngrößen zur Charakterisierung eingeführt und Mechanismen diskutiert, die die Photonenlebenszeit im Resonator begrenzen. Die Lichteinkopplung in die Resonatoren wird anhand eines analytischen Modells beschrieben und das Herstellungsverfahren der Kelchresonatoren vorgestellt.

In Kapitel 3 werden die optischen Eigenschaften der Kelchresonatoren experimentell bestimmt. Zur effizienten Einkopplung des Lichts werden ausgedünnte Glasfasern verwendet. Die Anforderungen, die an diese Wellenleiter gestellt werden, werden diskutiert und die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Anlage zur Herstellung solcher Glasfasern wird vorgestellt. Anschließend wird das Messprinzip erklärt und der experimentelle Aufbau zur Herstellung ausgedünnter Glasfasern erläutert. Die Kelchresonatoren werden im infraroten und im sichtbaren Spektralbereich charakterisiert. Zudem wird das Modenspektrum von Resonatoren in Wasser untersucht. Das Auftreten von Interferenzeffekten bei der Einkopplung mit multimodigen Glasfasern wird untersucht.

Auf die Sensoreigenschaften der Polymerkelche wird in Kapitel 4 eingegangen. Zunächst werden die wichtigen Kenngrößen wie Sensitivität und Auflösung eingeführt. Der in dieser Arbeit entwickelte Fluidikaufbau wird vorgestellt. Aus den experimentell bestimmten Werten für die Sensitivität und den Faktoren, die die Auflösung beeinflussen, wird die Detektionsgrenze für die untersuchten Polymerkelche ermittelt.

In Kapitel 5 wird die Proteindetektion an funktionalisierten Resonatoren demonstriert. Dazu werden zunächst zwei Strategien zur kovalenten Bindung von Rezeptoren an die Polymeroberfläche des Resonators vorgestellt. Bei einer Methode können durch gezielte Belichtung einzelne Resonatoren funktionalisiert werden. Die Anbindung von Proteinen durch eine Rezeptor-Ligand-Interaktion wird über die Verschiebung der spektralen Position der optischen Moden untersucht.

Durch die Kopplung mehrerer optischer Resonatoren können sogenannte photonische

Moleküle realisiert werden. Solche Systeme können theoretisch verwendet werden, um Sensoren zu verwirklichen, die eine erhöhte Sensitivität aufweisen und erweiterte Sensor-Funktionalitäten besitzen [11].

In Kapitel 6 werden zwei Konzepte präsentiert, die Systeme von gekoppelten Kelchresonatoren mit variablem Kopplungsabstand erlauben. Die abstandsabhängige Aufspaltung der Resonatormoden im gekoppelten System wird gezeigt.

Abschließend werden in Kapitel 7 die wichtigsten in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf mögliche, weiterführende Experimente gegeben.

Kapitel 2

Grundlagen zu optischen Flüstergalerie-Resonatoren

Mit optischen Mikroresonatoren kann Licht für lange Zeit räumlich stark lokalisiert eingeschlossen werden. Die dadurch mögliche hohe Licht-Materie-Wechselwirkung kann in einer Vielzahl von Forschungsbereichen genutzt werden. Neben fundamentalen Untersuchungen, beispielsweise in der Quanten-Elektrodynamik [7, 12], können optische Mikro-Resonatoren auch für Anwendungen, zum Beispiel als Laserkavitäten [13], interessant sein. In Flüstergalerie-Resonatoren¹ können sehr hohe Photonenlebenszeiten in der Kavität erreicht werden. Das Licht wird bei diesem Resonatortyp durch Totalreflexion an einer dielektrischen Grenzschicht durch den dortigen Brechungsindexkontrast eingeschlossen.

In diesem Kapitel wird zunächst dieser Resonatortyp vorgestellt, außerdem werden verschiedene Anwendungsfelder diskutiert und grundlegende Eigenschaften erläutert. Die wichtigsten Kenngrößen der Resonatoren werden eingeführt und Mechanismen, die die Photonenlebenszeit im Resonator begrenzen, werden diskutiert. Die Kopplung von Licht in und aus diesen Resonatoren kann mit Hilfe von Wellenleitern realisiert werden. Diese Kopplung wird anhand eines Modells analytisch beschrieben. Im letzten Abschnitt wird das Herstellungsverfahren der in dieser Arbeit untersuchten Polymer-Kelchresonatoren erläutert.

¹Der Name geht auf das akustische Analogon eines entlang einer Galerie geflüsterten Gepräches zurück. Der Schall wird hier durch wiederholte Reflexion an einer gekrümmten Wand geführt. Dieser Effekt wurde erstmals von Lord Rayleigh beschrieben [14].

2.1 Flüstergalerie-Resonatoren

Sowohl in der Grundlagenforschung als auch bei der Entwicklung von Anwendungen kann von den besonderen Eigenschaften optischer Flüstergalerie-Resonatoren profitiert werden.

Den Mechanismus der vielfachen Totalreflexion an rotationsymmetrischen Dielektrika auszunutzen, um optische Resonatoren zu realisieren, wurde erstmals 1939 von Richtmyer [15] vorgeschlagen. Experimentell wurden solche optischen Resonanzen durch elastische Licht-Streuung an flüssigen dielektrischen Partikeln direkt beobachtet [16]. Mit der Entwicklung von WGM-Resonatoren aus Feststoffen wurden diese experimentell leichter zugänglich. Die Herstellungsverfahren reichen dabei vom einfachen Aufschmelzen von Glasfaserenden [17] über lithographiebasierte Methoden [18] bis hin zum Polieren von kristallinem Volumenmaterial [19]. Mit makroskopischen kristallinen Strukturen mit Durchmessern von mehreren Millimetern können die höchsten Photonenlebenszeiten von mehreren hundert Mikrosekunden erreicht werden ($Q > 10^{11}$).

Neben der in dieser Arbeit diskutierten Anwendung der WGM-Resonatoren als optische Sensoren kommen die Resonatoren beispielsweise auch als optische Filter [20, 21] oder als externe Kavität in Lasern zum Einsatz [22].

Sehr kompakte Laserquellen können realisiert werden, wenn in das Resonatormaterial aktive Materialien wie Seltene Erden [23] oder Farbstoffe eingebracht werden. Der Resonator besteht dann aus einem aktiven Material und kann optisch gepumpt werden. Die niedrigen Verluste im Resonator ermöglichen sehr schmale Linienbreiten und niedrige Laserswellen [24, 25].

Durch das Ausnutzen der resonanten Verstärkung wird das nichtlineare Regime schon bei vergleichsweise niedrigen Pump-Leistungen erreicht. Die nichtlinearen Eigenschaften des Resonatormaterials werden beispielsweise bei der Erzeugung von Frequenzkämmen [26] oder in Bauteilen zur optischen Signal-Verarbeitung [27] ausgenutzt.

Durch den zeitlich langen und räumlich stark begrenzten Einschluss der Photonen in WGM-Resonatoren kann das Regime der starken Kopplung zwischen Licht und Materie erreicht werden [7]. Experimente hierzu wurden zum Beispiel in Systemen aus WGM-Resonatoren und Cäsium-Atomen [28] oder atomaren Stickstoff-Fehlstellen-Zentren in Diamantgittern [29] durchgeführt.

Durch die Kopplung mehrerer Resonatoren können sogenannte photonische Moleküle [30] entstehen. Die reduzierte Symmetrie in solchen Systemen führt zur teilweisen Aufhebung von in einzelnen Resonatoren bestehenden Entartungen. Durch die Kontrolle der Kopplungsbedingungen kann die Struktur der optischen Moden beeinflusst

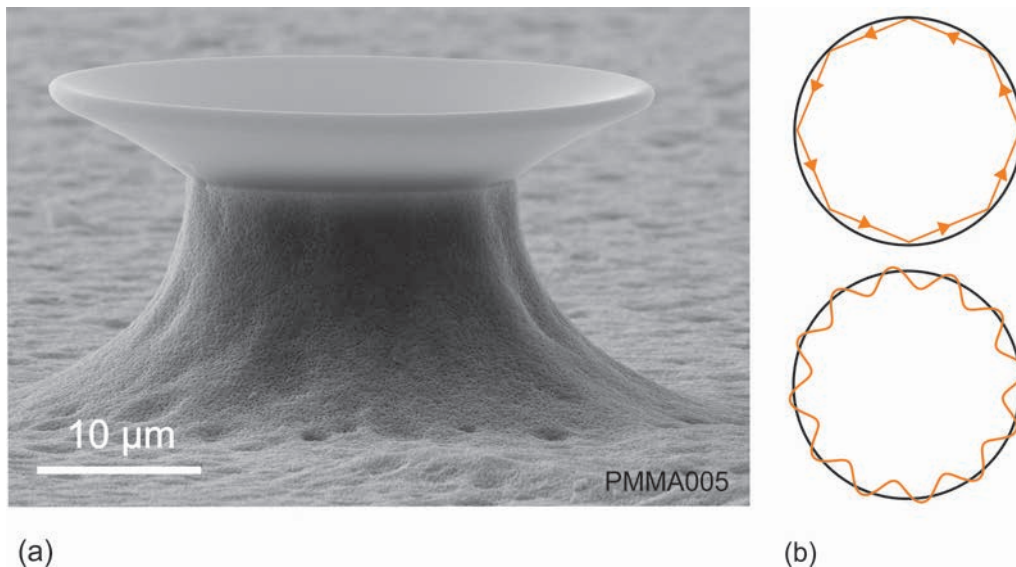


Abbildung 2.1: **(a)** REM-Aufnahme eines Kelchresonators. Der lichtführende Teil aus PMMA sitzt freigestellt auf einem Siliziumsockel. Das Licht wird durch vielfache Totalreflexion an der Resonatoraußenwand geführt. Im Wellenbild des Lichts ergibt sich eine Resonanz bei konstruktiver Interferenz nach einem Umlauf **(b)**.

werden. Auf solche Systeme wird im Kapitel 6 näher eingegangen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Mikroresonatoren werden lithographisch auf einem Siliziumsubstrat hergestellt. Der lichtführende Teil besteht aus dem thermoplastischen Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA). Durch die thermische Behandlung der Resonatoren kann eine sehr glatte Oberfläche erreicht werden [25]. Abbildung 2.1(a) zeigt eine rasterelektronenmikroskopische (REM-)Aufnahme eines solchen kelchförmigen Resonators.

2.1.1 Flüstergaleriemoden

Optische Flüstergalerie-Resonanzen können in gekrümmten dielektrischen Strukturen auftreten, die von einem Medium mit niedrigerem Brechungsindex umgeben sind. In einem makroskopischen zweidimensionalen Modell der geometrischen Optik kann der Lichteinschluss durch Totalreflexion der unter hinreichend flachem Winkel einfallenden Lichtstrahlen erklärt werden (Abb. 2.1(b) oben). Wird nun zusätzlich die Wellennatur des Lichts miteinbezogen, entsteht konstruktive Interferenz, wenn der optische Weg einem Vielfachen der Wellenlänge entspricht (Abb. 2.1(b) unten). Die Resonanzbedingung für einen runden Resonator mit Radius R ergibt sich also

wie folgt:

$$2\pi \cdot R \cdot n = m \cdot \lambda_0 \quad \text{mit} \quad m \in \mathbb{N} \quad (2.1)$$

Hierbei entspricht λ_0 der Wellenlänge des Lichts und n dem Brechungsindex des Resonators.

Gleichung 2.1 stellt allerdings nur eine starke Vereinfachung der Resonanzbedingung dar. Eine exakte Beschreibung der optischen Moden in den Flüstergalerie-Resonatoren ergibt sich aus den Lösungen der Maxwell-Gleichungen [31] für die entsprechende Resonatorgeometrie. Für hochsymmetrische Geometrien wie Kugeln oder Zylinder können analytische Lösungen der Helmholtz-Gleichung angegeben werden.

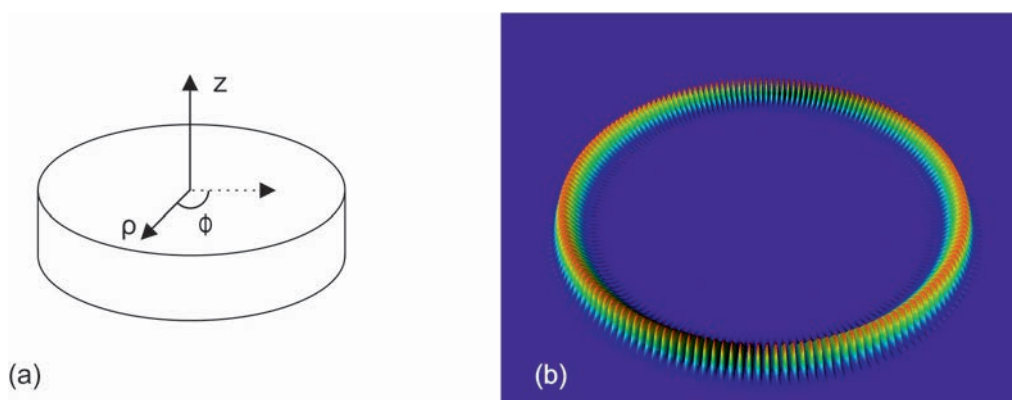


Abbildung 2.2: **(a)** Schematische Darstellung eines Scheibenresonators mit eingezeichneten Koordinatenachsen. **(b)** Energiedichteverteilung einer fundamentalen Mode in einem Scheibenresonator [32].

Auch für den Fall einer homogenen Kreisscheibe endlicher Höhe ist die Wellengleichung analytisch lösbar [33]. Im Folgenden wird anhand einer von Borselli et. al [34] vorgestellten analytischen Näherungslösung die Struktur der optischen Moden im Resonator diskutiert.

Die Maxwell-Gleichungen [31] können im Fall von nicht vorhandenen freien Ladungsträgern und Strömen in linearen, nicht dispersiven Medien in der Form einer Wellengleichung für das elektrische \mathbf{E} und das magnetische Feld \mathbf{H} ausgedrückt werden:

$$\nabla^2 \mathbf{G}(\mathbf{r}) - \frac{n^2(\mathbf{r})}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{G}(\mathbf{r}) = \mathbf{0} \quad (2.2)$$

Hierbei bezeichnet c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und n den Brechungsindex. Der Vektor \mathbf{G} setzt sich aus dem E-Feld-Vektor und dem H-Feld-Vektor zusammen ($\mathbf{G} = \{\mathbf{H}, \mathbf{E}\}$).

Aufgrund der Zylindersymmetrie wird die Helmholtz-Gleichung in Zylinderkoordinaten angegeben. Die Koordinaten wurden entsprechend der Notation in Abbildung 2.2 bezeichnet. Mit einem zeitharmonischen Ansatz $\mathbf{G} \propto e^{-i\omega t}$ folgt:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\omega_0^2}{c^2} n^2(\mathbf{r}) \right] \mathbf{G}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.3)$$

Im Fall einer dünnen Resonatorscheibe mit hohem Brechungsindexkontrast zur Umgebung kann angenommen werden, dass zwei dominante Polarisationen existieren. Bei den transversal-elektrischen Lösungen (TE) ist das elektrische Feld parallel zur Scheibenebene, im Fall der transversal-magnetischen Lösungen (TM) ist das E-Feld senkrecht zur Scheibenebene ausgerichtet.

$$\begin{aligned} \text{TM-Moden:} \quad \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= E_z(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_z \\ \text{TE-Moden:} \quad \mathbf{H}(\mathbf{r}) &= H_z(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_z \end{aligned} \quad (2.4)$$

Somit wird Gleichung 2.3 jeweils für \mathbf{H} und \mathbf{E} skalar. Für den Fall $\rho < R$ kann diese Gleichung mit Hilfe eines Separationsansatzes $F_z = U(\rho, \phi)Z(z)$ durch

$$\frac{1}{U} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial U}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \phi^2} \right] + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + \frac{\omega_0^2}{c^2} n^2(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.5)$$

ausgedrückt und somit in die zwei unabhängigen Gleichungen aufgespalten werden:

$$\left[\frac{\partial^2 U}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial U}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \phi^2} \right] + \frac{\omega_0^2}{c^2} n_{eff}^2(\rho) U = 0 \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + \frac{\omega_0^2}{c^2} (n^2(z) - n_{eff}^2) Z = 0 \quad (2.7)$$

Die Lösungen von Gleichung 2.7 für den Anteil in z-Richtung entsprechen den Lösungen für Schichtwellenleiter [35].

Die zweite Differenzialgleichung 2.6 kann durch die erneute Anwendung eines Separationsansatzes $U(\rho, \phi) = W(\rho)\Phi(\phi)$ in einen Radial- und einen Azimutal-Anteil aufgespalten werden:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + m^2\right)\Phi(\phi) = 0 \quad (2.8)$$

Lösungen dieser Gleichung sind von der Form:

$$\Phi(\phi) = \Phi_0 e^{\pm im\phi} \quad (2.9)$$

Das System ist somit zweifach entartet (m und $-m$).

Durch lokale Defekte an der Resonatoroberfläche kann diese Entartung aufgehoben werden, die Moden spalten sich auf [36]. Dieser Effekt wurde von Zhu et. al. [37] zum Nachweis und zur Größenbestimmung von angelagerten Partikeln ausgenutzt. Der Radial-Anteil hat die Form einer Besselschen Differenzialgleichung:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho} + \left(\frac{\omega_0^2}{c^2}n_{eff}^2(\rho) - \frac{m^2}{\rho^2}\right)\right]W(\rho) = 0 \quad (2.10)$$

Die Lösungen des Radialteils sind innerhalb des Resonators durch Bessel-Funktionen $J_m(k_0 n_{eff} \rho)$ gegeben. Außerhalb der Scheibe wird die Gleichung 2.10 durch Hankel-Funktionen gelöst. Diese können in unmittelbarer Resonatorumgebung durch einen exponentiellen Abfall mit der Konstante $\vartheta = k_0 \sqrt{n_{eff}^2 - n_0^2}$ genähert werden [38].

Die Gesamtlösung setzt sich somit aus einem Radialanteil, einem Azimutal-Anteil und einem Anteil in z -Richtung zusammen. In Abbildung 2.3 sind zur Veranschaulichung Energiedichteverteilungen verschiedener Moden dargestellt. Diese Verteilungen wurden mit einer Simulation auf Basis der Finite-Elemente-Methode (oft kurz: FEM) [39] numerisch berechnet [32]. In der Abbildung wird der äußere Rand eines Querschnitts durch einen Scheibenresonator dargestellt. Neben der fundamentalen Mode (vgl. 2.3(a)) wurden die ersten Oberschwingungen in ρ - und z -Richtung abgebildet (vgl. 2.3(b)-(d)). Bei der Klassifikation der verschiedenen optischen Moden wird zum einen zwischen beiden Polarisierungen TM (transversal-magnetisch) und TE (transversal-elektrisch) unterschieden, zum anderen werden sie nach der Zahl der Feldmaxima klassifiziert. Zur Bezeichnung der Moden wird innerhalb dieser Arbeit die Nomenklatur $TE_{n,l}^m$ und $TM_{n,l}^m$ verwendet; m beschreibt die Anzahl der Vollschrwingungen der elektromagnetischen Welle in azimutaler Richtung, n und l geben die Anzahl der Intensitätsmaxima in radialer beziehungsweise axialer Richtung an.

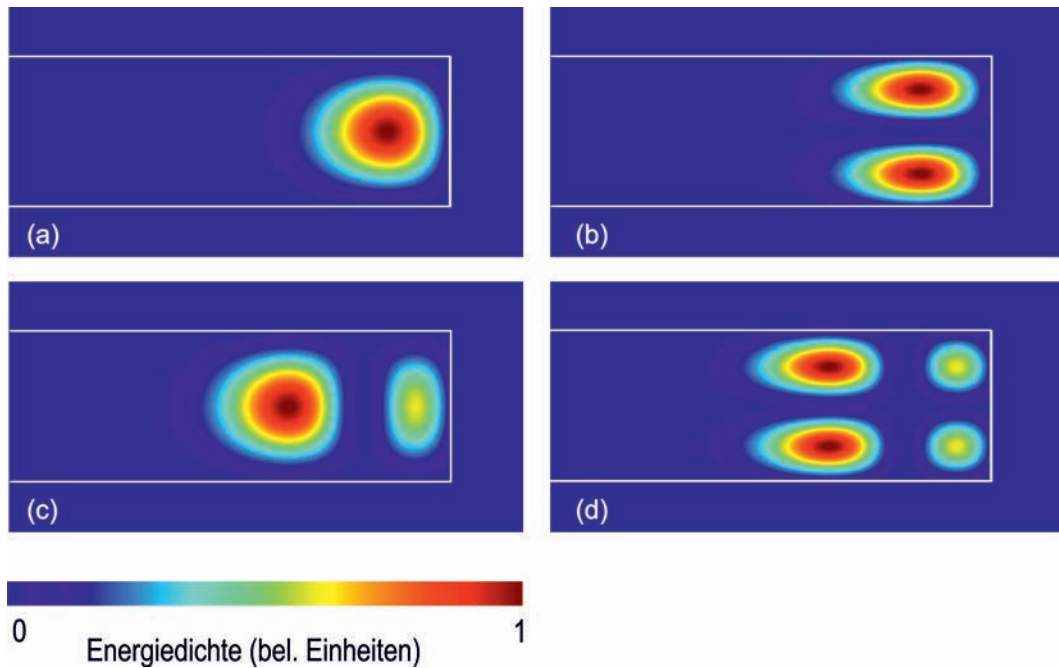


Abbildung 2.3: Finite-Elemente-Simulation der Intensitätsverteilung unter Ausnutzung der Zylindersymmetrie [32]. Neben der fundamentalen TE_{00}^m -Mode können auch höhere Moden in radialer und in z -Richtung angeregt werden.

Die Geometrie der Kelchresonatoren ähnelt der des hier diskutierten Scheibenresonators. Die Moden in den Kelchresonatoren sind nach dem gleichen Prinzip angeordnet [25]. Durch die Verkipfung der Resonatorwände wird im Wesentlichen nur die Basis für die Modenpolarisation geändert. Die Moden sind entweder parallel oder senkrecht zur verkippten Oberfläche polarisiert. Die Modennomenklatur kann deshalb analog angewandt werden.

2.2 Kenngrößen optischer Mikroresonatoren

2.2.1 Modenvolumen

Die räumliche Ausdehnung einer Resonatormode wird durch das Modenvolumen V_m beschrieben. Es existieren verschiedene Definitionen des Modenvolumens. In der üblichsten Definition ist V_M über das Verhältnis der Gesamtenergie zur maximalen Energiedichte definiert [40]:

$$V_M = \frac{\int \epsilon(\mathbf{x}) |\mathbf{E}(x,t)|^2 d^3x}{\max\{\epsilon(\mathbf{x}) |\mathbf{E}(\mathbf{x},t)|^2\}} \quad (2.11)$$

Es ist üblich, das Modenvolumen in μm^3 oder in Einheiten von $(\lambda/n)^3$ anzugeben.

2.2.2 Freier Spektralbereich

Der spektrale Abstand zweier benachbarter azimuthaler Moden m und $m + 1$ mit gleichen Nebenquantenzahlen wird als freier Spektralbereich (kurz FSR²) bezeichnet und ist gegeben durch:

$$FSR = \frac{\lambda_0^2}{2\pi R n_{eff} + \lambda_0} \approx \frac{\lambda_0^2}{2\pi R n_{eff}} \quad (2.12)$$

Die Näherung ist für $\lambda_0 \ll R$ gültig und trifft somit auf alle in dieser Arbeit untersuchten Mikrokelche zu.

2.2.3 Der Qualitäts-Faktor

Der Qualitäts-Faktor (oft kurz: Q-Faktor) oder Gütefaktor ist ein Maß für die Dämpfung eines schwingungsfähigen Systems. Er ist durch das Verhältnis der im Resonator gespeicherten Energie zum Leistungsverlust definiert. Im Fall optischer Resonatoren kann er über die Eigenfrequenz ω_0 mit der Photonenlebenszeit τ im Resonator verknüpft werden [31].

$$Q = \omega_0 \cdot \frac{\text{gespeicherte Energie}}{\text{Leistungsverlust}} = \omega_0 \tau \quad (2.13)$$

Für die Zeitabhängigkeit einer exponentiell gedämpften Oszillation des elektrischen Feldes ergibt sich somit:

$$E(t) = E_0 \cdot e^{\omega_0 t / 2Q} e^{-i\omega_0 t} \quad (2.14)$$

Somit ist es möglich, den Q-Faktor aus Abklingexperimenten (sogenannte *cavity ring down*-Experimente [41]) zu bestimmen. Solche Messungen sind experimentell

²vom englischen Begriff *free spectral range*

vergleichsweise aufwendig. Aus der Fouriertransformation dieses Ausdrucks folgt für die spektrale Abhängigkeit der Intensität:

$$|E(\omega)|^2 \propto \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\omega_0/2Q)^2} \quad (2.15)$$

Im Frequenzraum wird die Intensitätsverteilung somit durch eine Lorentzfunktion mit der Zentralfrequenz ω_0 beschrieben. Die Halbwertsbreite dieser Kurve beträgt $\delta\omega = \omega_0/Q$. Entsprechend gilt (für $\delta\lambda \ll \lambda$):

$$Q = \frac{\omega_0}{\delta\omega} \approx \frac{\lambda_0}{\delta\lambda} \quad (2.16)$$

Der Q-Faktor kann also experimentell direkt aus dem Verhältnis von Zentralwellenlänge und Halbwertsbreite bestimmt werden. Die verschiedenen Beiträge, die zu einer endlichen Lebensdauer der Photonen im Resonator führen, werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

2.3 Verlustmechanismen

Die Photonenlebenszeit im Resonator ist durch verschiedene Verlustmechanismen begrenzt. Für diese intrinsischen Verluste lassen sich drei Mechanismen identifizieren [42]. Sie werden in diesem Abschnitt vorgestellt.

Strahlungsverluste

Durch die gekrümmte Geometrie eines Flüstergalerie-Resonators ist das Licht nicht perfekt eingeschlossen. Die daraus resultierenden Strahlungsverluste können durch ein effektives Potenzial veranschaulicht werden, das sich im Radialanteil 2.3 der Wellengleichung identifizieren lässt. In Abbildung 2.4 ist dieses Potenzial für eine dielektrische Scheibe schematisch in Abhängigkeit von der Radialkomponente ρ dargestellt.

Die Änderung des Brechungsindex führt zu einem Sprung im Potenzial und somit zu einer Potenzialbarriere, die die Photonen einschließt. Wegen der endlichen Höhe der Potenzialbarriere können Photonen diese durchtunneln und es kann somit Energie abgestrahlt werden. Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt vom Brechungsindexkontrast und dem Verhältnis von Resonatorradius zu Resonanzwellenlänge

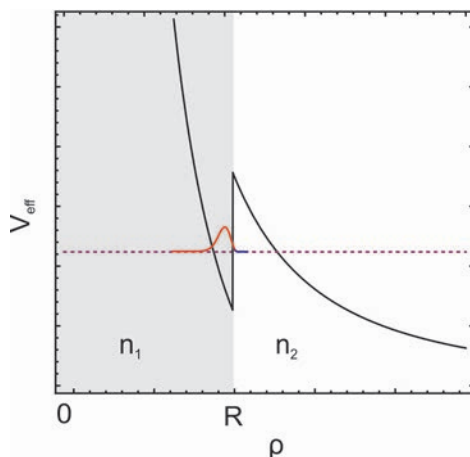


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des effektiven Potentials eines WGM-Resonators in radialer Richtung. Strahlungsverluste können im Photonenbild durch das Tunneln durch die endlich hohe Barriere verstanden werden.

$(R/\lambda_0 \propto m)$ ab. Ist der Resonator von Luft umgeben, können für die in dieser Arbeit untersuchten Resonatoren Strahlungsverluste vernachlässigt werden. Simulationen für einen Resonator mit $20 \mu\text{m}$ Radius ergeben bei einer Wellenlänge von 600 nm strahlungslimitierte Q-Faktoren im Bereich von 10^{16} [43]. Sind die Resonatoren von Wasser umgeben, können wegen des daraus folgenden niedrigeren Unterschieds der Brechungsindizes diese Verluste deutlich zunehmen.

Absorption im dielektrischen Material

Die Verluste, die durch Absorption des verwendeten Resonatormaterials verursacht werden, können durch

$$Q_{abs} = \frac{2\pi n}{\alpha \lambda} \quad (2.17)$$

berechnet werden [42]. Hierbei bezeichnet n den Brechungsindex des Resonatormaterials, λ die Wellenlänge und α den Absorptionskoeffizient des dielektrischen Materials.

Für die in dieser Arbeit diskutierten Polymerkelchresonatoren kann mit Werten für die Absorptionskoeffizienten aus der Literatur [44, 45] für den Wellenlängenbereich um 1310 nm ein absorptionslimitierter Q-Faktor von etwa $Q_{Abs} \approx 10^6$ berechnet

werden. Für den Spektralbereich um 635 nm werden Werte $Q_{Abs} \approx 10^8$ erreicht. Beim Ausdruck 2.17 wurde vorausgesetzt, dass die Absorptionsverluste im Resonator analog zu denen im Volumenmaterial berechnet werden können. Bei resonanten Strukturen können allerdings innerhalb des Materials gestreute Photonen wieder in die Resonatormode gelangen. Durch diesen Effekt können die Verluste durch Absorption fast eine Größenordnung niedriger gegenüber den durch Gleichung 2.17 berechneten Werten liegen [34].

Streuung an der Oberfläche

Ein weiterer wesentlicher Beitrag zum Gesamtverlust ist durch die Streuung gegeben. Streuzentren können hierbei herstellungsbedingte Unregelmäßigkeiten der Resonatoroberfläche sein [46]. Aber auch an Staubanlagerungen auf der Resonatoroberfläche kann Licht aus dem Resonator gestreut werden. Ein Ausdruck zur quantitativen Erfassung der Streuverluste wurde von Borselli et. al. [34] für Scheibenresonatoren mit dem Volumen V_d und Brechungsindex n_d angegeben:

$$Q_{ss} = \frac{3\lambda_0^3}{8\pi^{7/2}n_0\delta n^2\xi} \left(\frac{V_d}{V_s^2} \right) \quad (2.18)$$

Hierbei ist n_0 der Brechungsindex der Umgebung und es gilt $\delta n^2 \equiv n_d^2 - n_0^2$. ξ ist der relative dielektrische Kontrast und wird über $\xi = n_{eff}^2(n_d^2 - n_0^2)/n_d^2(n_{eff}^2 - n_0^2)$ ermittelt. V_s ist das Volumen eines typischen Streuers und kann mit $V_s = \sqrt{RL_c}h\sigma_r$ aus der Korrelationslänge L_c der Rauigkeit, der Höhe der Scheibe h und der Standardabweichung der Rauigkeitsamplitude σ_r berechnet werden.

Der Gesamtverlust kann im Resonator, wenn die einzelnen Beiträge klein sind, durch Summation der Einzelverluste angegeben werden [47]:

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{1}{Q_{rad}} + \frac{1}{Q_{abs}} + \frac{1}{Q_{ss}} \quad (2.19)$$

Zur experimentellen Untersuchung der Mikroresonatoren wird ein Wellenleiter an den Resonator gekoppelt. Die durch den Wellenleiter abgeführte Energie kann als weiterer Verlustkanal im Gesamtsystem verstanden werden:

$$\frac{1}{Q_{ges}} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_c} \quad (2.20)$$

Diese Faser-Resonator-Kopplung wird im folgenden Abschnitt genauer erläutert.

2.4 Kopplung an WGM-Resonatoren

Eine effiziente Kopplung des Lichts in und aus dem Resonator ist ein wesentlicher Aspekt bei den meisten Experimenten mit Flüstergalerie-Resonatoren. Wegen der unterschiedlichen Phasengeschwindigkeiten des Lichts in Luft und in PMMA ist die Anregung mit einem Freistrahllaser sehr ineffizient [48].

Flüstergaleriemoden sind nahe an der Oberfläche des Resonators lokalisiert (2.1). Deshalb bietet sich die Einkopplung über evaneszente Felder an. Hierzu wurden in der Literatur bereits verschiedene Methoden vorgestellt [49, 42]. Beispielsweise ist es möglich, Prismen zu benutzen. Hierbei wird das Licht eines Freistrahllasers unter einem flachen Winkel auf das Prisma gelenkt. Das unter Totalreflexion an der Grenzschicht auftretende evaneszente Feld wird zur Einkopplung des Lichts in die Resonatoren benutzt. Mit dieser Methode können hohe Kopplungseffizienzen erreicht werden [50]. Sie ist wegen des vergleichsweise hohen Platzbedarfs allerdings bei auf Substraten hergestellten Mikro-Strukturen schwierig umzusetzen.

Mit ausgedünnten optischen Glasfasern kann effizient in Resonatoren ein- und auskoppelt werden [51]. Bei diesem Ansatz werden kommerziell erhältliche monomodige Glasfasern lokal soweit verjüngt, dass die geführten Moden eine räumliche Überlappung mit der Umgebung haben. Das Licht wird im ausgedünnten Bereich durch den Brechungsindexkontrast zwischen Glas und Luft geführt. Zwar sind diese Glasfasern mechanisch vergleichsweise empfindlich, allerdings ist diese Methode für Experimente auf kleinstem Raum geeignet und erlaubt einen rein faseroptischen Messaufbau. Auch die Kopplung mehrerer Resonatoren an eine Faser ist möglich. Das Verfahren, das zur Herstellung solcher ausgedünnter Glasfasern verwendet wird, ist in Abschnitt 3.1 erläutert.

Um die Moden in Mikroresonatoren anregen zu können, wird die Glasfaser auf Abstände im Sub-Mikrometerbereich an die Resonatoren angenähert. Zur Kopplung in den Resonator müssen drei Bedingungen erfüllt sein [52]:

- Die evaneszenten Felder von Resonator und Wellenleiter müssen räumlich überlappen.
- Die Resonanzfrequenz des Resonators muss mit der Frequenz der Wellenleitermode übereinstimmen.

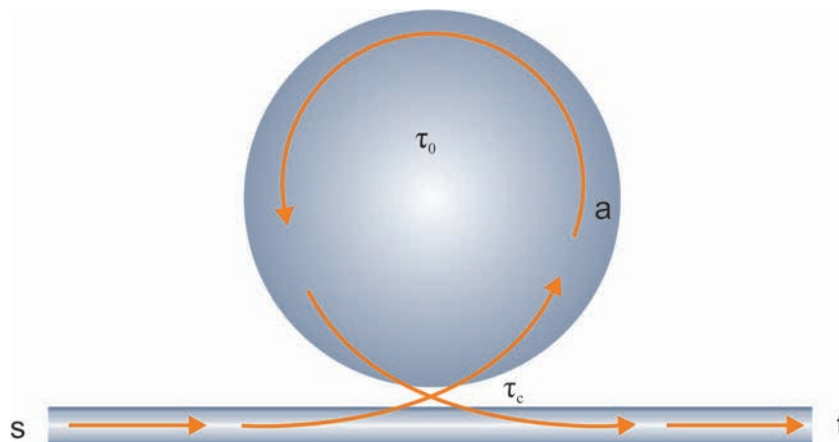


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Faser-Resonatorkopplung (nach [52]). Die Feldamplitude am Eingang wird mit s , im Resonator mit a und am Ausgang mit t bezeichnet. Die Zeitkonstanten τ_0 und τ_c beschreiben die Resonator-internen Verluste beziehungsweise den Energietransfer zwischen Faser und Resonator.

- Die Propagationskonstanten von Wellenleiter und Resonator sind angepasst.

Sind Resonator und Faser schwach gekoppelt und die resonatorinternen Verluste klein, kann die Wellenleiter-Resonator-Kopplung durch den Formalismus gekoppelter Moden (oft kurz: CMT³) beschrieben werden [47].

In Abbildung 2.5 ist das System aus Wellenleiter und WGM-Resonator schematisch dargestellt. Die Amplitude der in der Glasfaser einlaufenden Mode mit der Frequenz ω , wird mit s bezeichnet, a beschreibt die Amplitude des Feldes im Resonator. Durch t wird die durch die Glasfaser transmittierte Feldamplitude hinter dem Resonator beschrieben. Sie kann durch eine Superposition von a und s angegeben werden:

$$t = c_s \cdot s + c_a \cdot a \quad (2.21)$$

Durch die Anwesenheit der Glasfaser wird der Resonator in zweifacher Hinsicht beeinflusst. Zum einen kann dem Resonator nun die Leistung $P = |s^2|$ zugeführt werden, zum anderen wird allerdings auch durch die Glasfaser ein weiterer Verlustkanal hinzugefügt. Dieser Verlustkanal wird durch die zusätzliche Zeitkonstante $\tau_c^{-1/2}$ beschrieben. Die Stärke der Kopplung κ zwischen Glasfaser-Mode und Resonator-Mode und kann über das Überlappintegral der Faser- und Resonatormoden bestimmt

³von englischen Ausdruck *coupled mode theory*

werden [53]. Für die zeitliche Änderung der Amplitude im Resonator mit der Resonanzfrequenz ω_0 gilt somit [47]:

$$\dot{a} = i(\omega_0 - \omega)a - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_c} \right) a + \kappa s \quad (2.22)$$

Aus der stationären Lösung ($\dot{a} = 0$) von Gleichung 2.22 ergibt sich (nach [47]):

$$a = \frac{\kappa s}{1/2(\tau_0^{-1} + \tau_c^{-1}) + i(\omega - \omega_0)} \quad (2.23)$$

In Abwesenheit des treibenden externen Feldes ($s = 0$) kann der zeitliche Verlauf der im Resonator gespeicherten Energie $W = |a|^2$ durch

$$\frac{d}{dt}W = -(\tau_0^{-1} + \tau_c^{-1})W = -\tau_{ges}^{-1}W \quad (2.24)$$

angegeben werden. Die im Resonator gespeicherte Energie nimmt exponentiell mit der Zeitkonstante $\tau_{ges}^{-1} = \tau_0^{-1} + \tau_c^{-1}$ ab (siehe Gleichung 2.20). Aus der Zeitumkehrinvarianz folgt $|\kappa| = \tau_c^{-1/2}$ [47]. Hieraus folgt für Gleichung 2.21 unter Anwendung der Energieerhaltung:

$$\frac{t}{s} = -1 + \tau_c^{-1/2} \frac{a}{s} \quad (2.25)$$

Die durch die Glasfaser transmittierte Intensität $T = |t/s|^2$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge ergibt sich mit Gleichung 2.23 somit zu:

$$T = \left| \frac{t}{s} \right|^2 = \left| \frac{\tau_c^{-1} - \tau_0^{-1} - 2i(\omega - \omega_0)}{\tau_c^{-1} + \tau_0^{-1} + 2i(\omega - \omega_0)} \right|^2 \quad (2.26)$$

Mit dem intrinsischen Q-Faktor $Q_0 = \omega_0\tau_0$ und dem durch die externen Verluste gegebenen Q-Faktor $Q_c = \omega_0\tau_c$ ergibt sich:

$$T = \left| \frac{Q_c^{-1} - Q_0^{-1} - 2i(\omega - \omega_0)}{Q_c^{-1} + Q_0^{-1} + 2i(\omega - \omega_0)} \right|^2 \quad (2.27)$$

In Abbildung 2.6 ist die Transmissionsfunktion für verschiedene Q_c/Q_0 -Verhältnisse dargestellt. Es ist üblich, drei Kopplungsregime zu unterscheiden [47, 54].

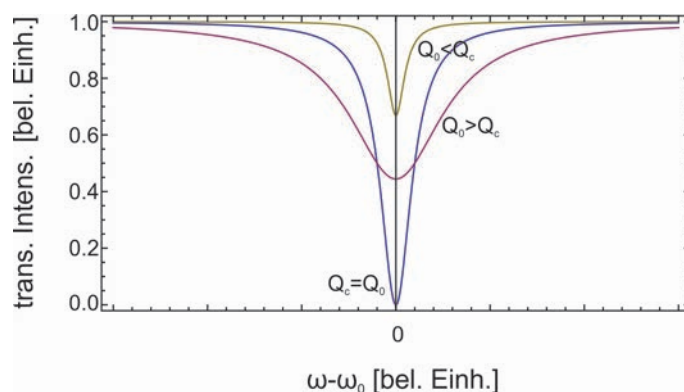


Abbildung 2.6: Nach Gleichung 2.26 berechnete Transmissionsfunktionen einer an einen Resonator gekoppelten Glasfaser. Abhängig vom Verhältnis des intrinsischen Q-Faktors zu den durch die Kopplung verursachten Verlusten ergeben sich die unterschiedlichen Kopplungsregime.

Kopplungsregime

- **Unterkopplung**

Dies ist der Fall, wenn $Q_0 < Q_c$ ist, also dann, wenn die intrinsischen Verluste größer als die Auskopplungsverluste durch den Wellenleiter sind. Hier ist die Amplitude der ausgekoppelten Resonatormode klein, verglichen mit der Amplitude der im Wellenleiter geführten Mode.

- **kritische Kopplung**

Gilt $Q_0 = Q_c$, wird von kritischer Kopplung gesprochen. Die Zeitkonstante der Kopplung ist gleich der Zeitkonstante der intrinsischen Verluste. Für einen bestimmten Faser-Resonator-Abstand (abhängig von der angeregten Mode) sind somit die Amplituden gleich, allerdings um π phasenverschoben. Die verschwindende Transmission kann als destruktive Interferenz der Felder verstanden werden. Es wird die gesamte Leistung in den Resonator eingekoppelt. Im Fall der kritischen Kopplung gilt für den Q-Faktor des Faser-Resonator-Systems:

$$Q_{ges} = \frac{\omega_0 \tau_0}{2} = \frac{Q_0}{2} \quad (2.28)$$

- **Überkopplung**

Im Fall von $Q_0 > Q_c$ übertreffen die durch die Kopplung hervorgerufenen Verluste die resonatorinternen Verluste. Die Gesamtleistung im Resonator ist im Vergleich zur kritischen Kopplung reduziert.

Über die Variation des Abstands von Wellenleiter und Resonator kann der Koppelungsparameter κ bzw. Q_c variiert und somit die verschiedenen Regime erreicht werden. Messungen der Resonatorgüte werden im stark unterkoppelten Bereich durchgeführt. Der parasitäre Einfluss des Wellenleiters ist dann gering.

2.5 Verfahren zur Herstellung von Polymer-Kelchresonatoren

Die in dieser Arbeit untersuchten Kelchresonatoren werden in einem mehrstufigen Prozess hergestellt. Zunächst wird auf ein Siliziumsubstrat eine circa $1,1\ \mu\text{m}$ dicke Schicht des thermoplastischen Polymers Polymethylmethacrylat (PMMA) mit dem Spin-Coating-Verfahren aufgebracht. Anschließend wird das beschichtete Substrat für 180 Sekunden auf einer Heizplatte bei $110\ ^\circ\text{C}$ ausgebacken. Beim anschließendem Abkühlen entstehen wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von PMMA und Silizium Zugspannungen in der PMMA-Schicht.

In diese PMMA-Schicht werden anschließend Kreise lithographisch strukturiert. PMMA kann sowohl mit UV-Lithographie als auch mit Elektronenstrahl-Lithographie belichtet werden. In dieser Arbeit wurde Elektronenstrahl-Lithographie eingesetzt (Abb. 2.7 (a)). Nach dem Entwicklungsprozess befinden sich PMMA-Scheiben auf Siliziumsubstrat (Abb. 2.7 (b)). Der Brechungsindex von Silizium ist mit etwa 4,0 deutlich höher als der des Polymers, eine Führung des Lichts mit direkt auf Silizium liegenden PMMA-Scheiben ist somit nicht möglich. Deshalb werden in einem weiteren Prozessschritt die Polymerscheiben isotrop unterätzt. Das Ätzverfahren basiert auf Xenondifluorid. Dieser unter Standardbedingungen feste Stoff wird gepulst sublimiert und auf die Probe geleitet. Durch das gepulste Verfahren ist ein definierter isotroper Abtrag von Silizium auf der Mikrometerskala möglich. Dieses Verfahren ist sehr selektiv. In den nun freistehenden PMMA-Scheiben (Abb.2.7 (c)) können durch den Brechungsindexkontrast zur Luft Flüstergaleriemoden geführt werden.

Weil Flüstergaleriemoden nahe an der Oberfläche lokalisiert sind, führen bei diesen Resonatoren Rauigkeiten, vor allem an den Seitenwänden der Polymerscheiben, zu Verlusten durch Lichtstreuung. Diese Rauigkeiten sind hauptsächlich durch das lithographische Herstellungsverfahren verursacht und können durch eine thermische Behandlung der Polymerstrukturen deutlich reduziert werden. Hierzu werden die Proben auf eine Temperatur von $125\ ^\circ\text{C}$ erhitzt. Diese Temperatur liegt leicht über

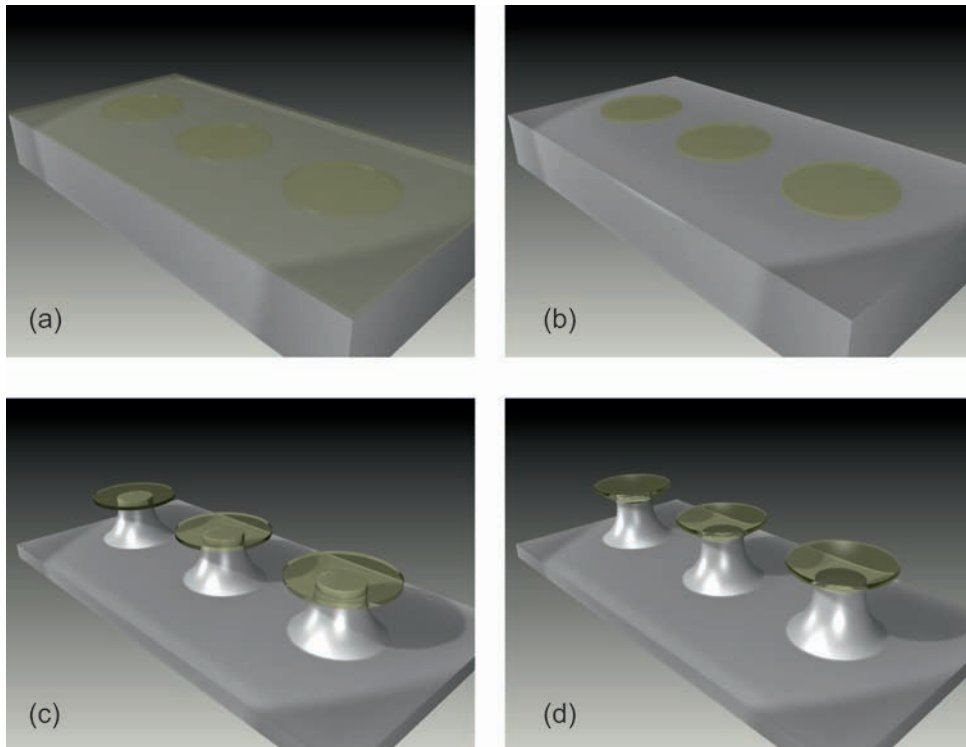


Abbildung 2.7: Herstellung polymerer Kelchresonatoren: Die etwa $1,1\ \mu\text{m}$ dicke PMMA-Schicht auf einem Siliziumsubstrat wird lithographisch strukturiert **(a)**. Nach einem Entwicklungsschritt **(b)**, werden die Polymer-Scheiben mit XeF_2 unterätzt **(c)**. Beim Erhitzen auf einer Heizplatte relaxieren Verspannungen in der Polymerschicht, die Oberfläche wird geglättet und die Kelchform entsteht **(d)**.

der Glasübergangstemperatur von PMMA [55]. Durch die somit über dem Siliziumfuß selektiv zugeführte Wärme können die durch den ersten Ausbackschritt entstandenen Verspannungen abgebaut werden, die Scheiben wölben sich in die Kelchform und die Oberfläche wird geglättet (Abb. 2.7 (c)). Details zum Herstellungsverfahren können den Quellen [56, 25] entnommen werden.

Abbildung 2.8 zeigt rasterelektronenmikroskopische (REM-)Aufnahmen der Polymer-Resonatoren nach der thermischen Behandlung über der Glasübergangstemperatur des PMMA. Die Scheibe ist nach oben geklappt und bildet den Kelchresonator. Die Polymeroberfläche ist nun sehr glatt.

Durch die Kombination der lithographischen Prozessierung mit einem parallelen Prozess zur Oberflächenvergütung, ermöglicht es die vorgestellte Herstellungsmethode in kurzer Zeit eine Vielzahl von Resonatoren hoher Güte auf einem Substrat herzu-

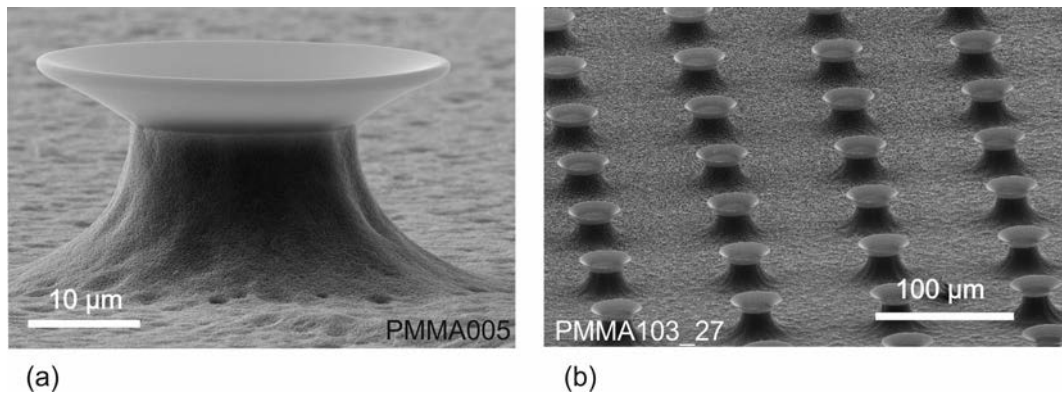


Abbildung 2.8: **(a)**: REM-Aufnahmen eines einzelnen PMMA-Kelchresonators. Durch das Herstellungsverfahren können in kurzer Zeit eine Vielzahl von Resonatoren prozessiert werden **(b)**.

stellen (Abb. 2.8 (b)).

Die Prozessierungsschritte sind parallelisierbar und somit sehr gut an massenproduktionstaugliche Prozesse anpassbar. Durch die Kombination potenziell niedriger Herstellungskosten und den niedrigen Materialkosten bei Polymeren ist dieser Ansatz auch für Bauteile zur Einweg-Anwendung geeignet.

Kapitel 3

Optische Charakterisierung polymerer Kelchresonatoren

In diesem Kapitel wird auf die optischen Eigenschaften von Polymerkelchresonatoren eingegangen. Die dazu verwendeten experimentellen Methoden werden erläutert. Insbesondere wird hierbei auf die Herstellung der zur Lichteinkopplung genutzten ausgedünnten Glasfasern näher eingegangen. Die Anforderungen an diese Glasfasern werden erläutert und der Aufbau zur deren Herstellung wird vorgestellt.

Die optischen Eigenschaften der Polymer-Resonatoren in verschiedenen Spektralbereichen werden verglichen und die relevanten Verlustmechanismen werden diskutiert. Für den Einsatz der Resonatoren als Sensoren werden diese zusätzlich in wässriger Umgebung untersucht.

Darüber hinaus wird das Auftreten von Interferenzeffekten bei der Kopplung an nicht-monomodigen Glasfasern untersucht.

3.1 Ausgedünnte Glasfasern zur evaneszenten Licht-Einkopplung

Zur effizienten Einkopplung des Lichts in die Resonatoren werden in dieser Arbeit ausgedünnte Glasfasern genutzt. In diesem Abschnitt werden zunächst die Anforderungen vorgestellt, die an den Wellenleiter gestellt werden, um eine möglichst verlustarme Kopplung erreichen zu können. Anschließend wird die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Anlage zur Herstellung von ausgedünnten Glasfasern vorgestellt. Optische Stufenindexglasfasern bestehen aus einem Kern (Brechungsindex n_K) und

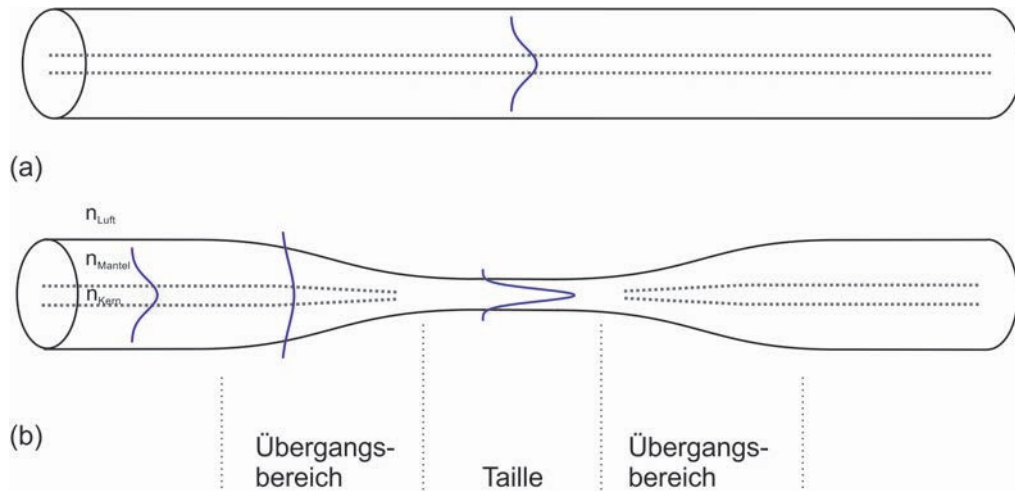


Abbildung 3.1: Zur Einkopplung von Licht in Mikroresonatoren können ausgedünnte Glasfasern benutzt werden. Eine kommerziell erhältliche Mono-Moden-Glasfaser (a) wird hierzu lokal verjüngt (b). An der Verjüngung hat die geführte Mode eine Überlappung mit der Umgebung (nach [57]).

einem Mantel mit Brechungsindex n_M . Durch eine leichte Dotierung (typischerweise mit Germanium) ist der Brechungsindex des Kerns leicht erhöht. Bei monomodigen Glasfasern wird der Durchmesser des Faserkerns so klein gewählt, dass nur die Grundmode geführt wird. Wegen des niedrigen Brechungsindexkontrastes zwischen Faserkern und -mantel lappt die Mode weit in den Mantel, es wird von schwach geführten Moden gesprochen (Abb. 3.1).

Wird diese Glasfaser so weit ausgedünnt, dass ihr Durchmesser in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts liegt, dann wird das Licht durch den Brechungsindexkontrast zwischen Glas und Luft geführt. Ein Teil der Glasfasermode propagiert nun außerhalb der Glasfaser und kann zur Einkopplung in den Resonator genutzt werden. In Abbildung 3.1 ist eine schematische Zeichnung einer solchen ausgedünnten Glasfaser gezeigt.

Durch Anpassen des Fasertailendurchmessers kann die Anzahl der propagierenden Moden kontrolliert und deren Propagationskonstante beeinflusst werden. Unter dem Grenzdurchmesser

$$r_G \leq \frac{x_{01}\lambda}{\pi\sqrt{n_K^2 - n_U^2}} \quad (3.1)$$

kann nur noch die Grundmode geführt werden [58]. Hierbei ist x_{01} die erste Nullstelle der Besselfunktion J_0 und n_U der Brechungsindex der Umgebung.

Für eine möglichst verlustfreie Führung des Lichts in der Faser sind neben der Vermeidung von Streuverlusten an Oberflächenrauigkeiten die beiden Übergangsbereiche (siehe Abb. 3.1) von entscheidender Bedeutung. An diesen Übergängen kann Modenkonversion auftreten. Dieser Vorgang ist umso wahrscheinlicher, je weniger sich die Propagationskonstanten der einzelnen Moden unterscheiden. Es tritt hauptsächlich Kopplung zwischen der Grundmode und der ersten höheren Mode auf [57].

Um den Energieaustausch zwischen den Moden zu minimieren, muss an jeder Position der Glasfaser für den Verjüngungswinkel Ω gelten [57]:

$$\Omega(z) < \frac{r(z)}{2\pi}(\beta_1(z) - \beta_2(z)) \quad (3.2)$$

Hierbei ist β_1 die lokale Propagationskonstante der Grundmode und β_2 die der nächsthöheren Mode.

Verjüngte Glasfasern werden nicht ausschließlich zur Ankopplung an optische Resonatoren verwendet. Wegen des starken Lichteinschlusses in den ausgedünnten Bereich und den somit hohen Intensitäten werden diese Glasfasern vielfältig in der hochsensitiven Absorptionsspektroskopie und der nichtlinearen Optik eingesetzt [59, 60]. Mit in Schleifen gelegten ausgedünnten Fasern können resonante Strukturen verwirklicht werden [61].

Herstellungsverfahren

Es gibt verschiedene Ansätze zur Herstellung ausgedünnter Glasfasern. So können die kommerziell erhältlichen monomodigen Glasfasern beispielsweise mit Flußsäure geätzt werden [17]. Der Umgang mit Flußsäure ist sehr gefährlich. Darüberhinaus wird beim Ätzen die Oberfläche der Glasfaser angeraut. Zudem ist das Profil des Übergangs zum ausgedünnten Bereich nicht ideal und ist schwierig zu beeinflussen. Die Rauigkeit und das nicht ideale Profil verschlechtern die Transmissionseigen-

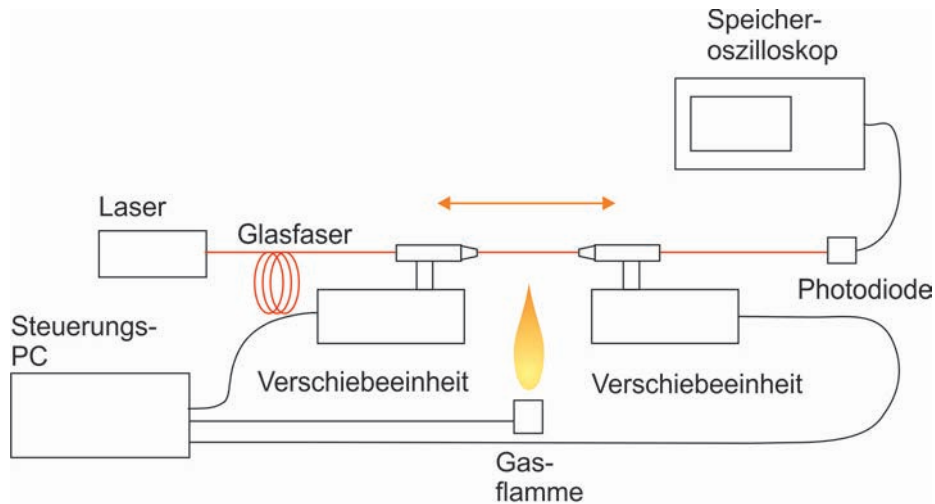


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Herstellung ausgedünnter Glasfasern. Eine kommerzielle monomodige Glasfaser wird lokal erhitzt und auseinandergezogen. Der Gasfluss und die Ziehgeschwindigkeit werden von einem Rechner gesteuert. Die Transmission durch die Glasfaser kann während des Ziehens beobachtet werden.

schaften des Wellenleiters.

Wird die Glasfaser durch lokales Erhitzen und gleichzeitiges Ziehen ausgedünnt [51], lässt sich ein Faserprofil mit fast adiabatischem Übergang herstellen und es lassen sich sehr glatte Faseroberflächen erzeugen. Diese Methode ist daher gegenüber der Ätzmethode zu bevorzugen. In Abbildung 3.2 ist die Anlage zur Herstellung der ausgedünnten Glasfaser schematisch dargestellt. Die Automatisierung dieser Anlage ist in Zusammenarbeit mit dem im Rahmen dieser Arbeit betreuten Bachelorstudenten Philipp Brenner [62] entstanden.

Zur Herstellung der taillierten Glasfasern wird zunächst bei einer kommerziellen monomodigen Glasfaser ein etwa drei Zentimeter langer Abschnitt des Polymerschutzmantels entfernt und dieser Bereich gründlich mit Ethanol gereinigt. Die Glasfaser wird anschließend zwischen zwei gegenüberliegende motorisierte Verschiebetische eingespannt. Die Mono-Moden-Glasfaser wird mit einer geregelten Butan-Gas-Flamme erhitzt und durch die entgegengesetzt fahrenden Verschiebetische zeitgleich in die Länge gezogen. Durch eine Acrylglas-Box, die Teile des Aufbaus umschließt, werden Störungen durch die Umgebungsluft verringert, die Gasflamme kann so sehr stabil gehalten werden.

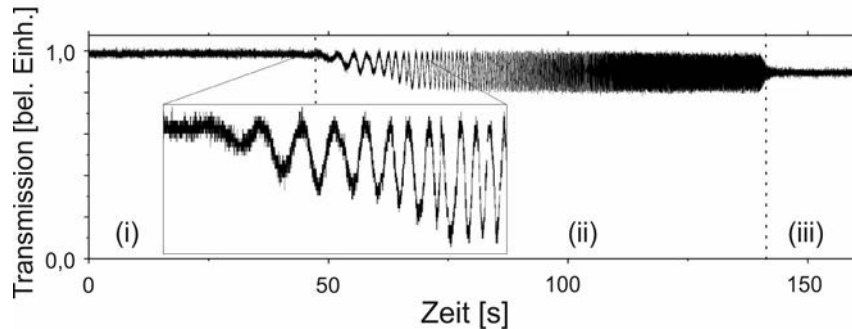


Abbildung 3.3: Transmittierte Intensität während eines Faserziehvorgangs [62]. Es können drei Phasen identifiziert werden. Die Faser ist zunächst monomodig (i). Wird ein Grenzdurchmesser unterschritten, wird sie multimodig, Interferenzeffekte führen zu Oszillationen (ii). Diese verschwinden, sobald die Faser erneut nur noch die Grundmode führt (iii).

Zudem wird das Licht eines Lasers in die Glasfaser eingekoppelt. Die Transmission durch die Glasfaser kann während des Ziehvorgangs mit einer Photodiode gemessen werden. In Abbildung 3.3 ist der zeitliche Verlauf der Transmissionsintensität während eines Ziehvorgangs dargestellt.

Bis zu einer bestimmten Faserdicke wird das Licht weiterhin im Kern der Glasfaser geführt. Die Intensität bleibt auf dem Ausgangsniveau (Abb. 3.3 (i)). Beim Ziehvorgang wird zeitgleich der Durchmesser von Fasermantel und Faserkern verringert. Unterschreitet der Durchmesser der Fasertaille einen Grenzwert, wird die Mode im ausgedünnten Bereich nicht weiter vom Kern geleitet; sie propagiert nun im Mantel. Wegen des vielfach größeren Durchmessers des Mantels ist nun die Monomode-Bedingung nicht mehr erfüllt. Es können jetzt neben der Grundmode weitere, höhere Moden geführt werden, die am Übergang zum taillierten Bereich erzeugt werden. Für kleine Übergangswinkel wird vorwiegend die nächsthöhere Mode zusätzlich angeregt [57]. Durch die unterschiedlichen Propagationskonstanten der verschiedenen Moden kommt es in Abhängigkeit von der Länge des verjüngten Bereichs beim Einkoppeln im zweiten Übergangsbereich zu konstruktiver beziehungsweise destruktiver Interferenz. Dies lässt sich durch Oszillationen in der Transmissionsintensität beobachten (Abb. 3.3 (ii)). Aus dem annähernd harmonischen Verlauf der Transmissionsintensität kann darauf geschlossen werden, dass nur die erste höhere Mode zur Interferenz beigetragen hat [57].

Ist der Grenzwinkel an jeder Stelle des Übergangsbereichs soweit reduziert, dass keine Modenkonversion mehr stattfindet (vgl. Gleichung 3.2), wird im ausgedünnten Bereich nur noch die Grundmode geführt, die Oszillationen verschwinden (Abb. 3.3

(iii)). Wird die Glasfaser weiter dünner gezogen, kann die Überlappung der propagierenden Mode mit der Umgebung vergrößert werden.



Abbildung 3.4: **(a)** Lichtmikroskopische Aufnahme einer ausgedünnten Glasfaser. Zu Demonstrationszwecken wurde der Verjüngungswinkel sehr steil gewählt. **(b)** REM-Aufnahme des dünnsten Bereichs einer Glasfasertaille. Der Minimal-Durchmesser beträgt hier etwa 450 nm.

Ist der Ziehvorgang beendet, wird die Glasfaser an einer Metall-Gabel befestigt und kann so sicher zum Messaufbau (siehe Abschnitt 3.2) transportiert werden. In Abbildung 3.4 sind mikroskopische Aufnahmen von ausgedünnten Glasfasern zu sehen. Der Durchmesser der Glasfaser in Abbildung 3.4(b) beträgt an der Taille etwa 450 nm.

Die sehr stark verjüngten Glasfasern sind mechanisch nicht sehr stabil. Für Anwendungen, die erhöhte Anforderungen an die Stabilität der Glasfaser stellen, wird mit Durchmessern über dem der Monomode-Bedingung gearbeitet. Bei Faserdurchmessern, die nur leicht über dem der Monomode-Bedingung liegen, ist die Kopplung an die Grundmode dominant und kann deshalb hier näherungsweise als ideal angenommen werden [52].

3.2 Faseroptischer Messaufbau

Um über das evaneszente Feld ausgedünnter Glasfasern Licht in optische Resonatoren einkoppeln zu können, müssen Glasfaser und Resonator sehr präzise zueinander ausgerichtet werden. In Abbildung 3.5 ist der Aufbau, der zur Charakterisierung der

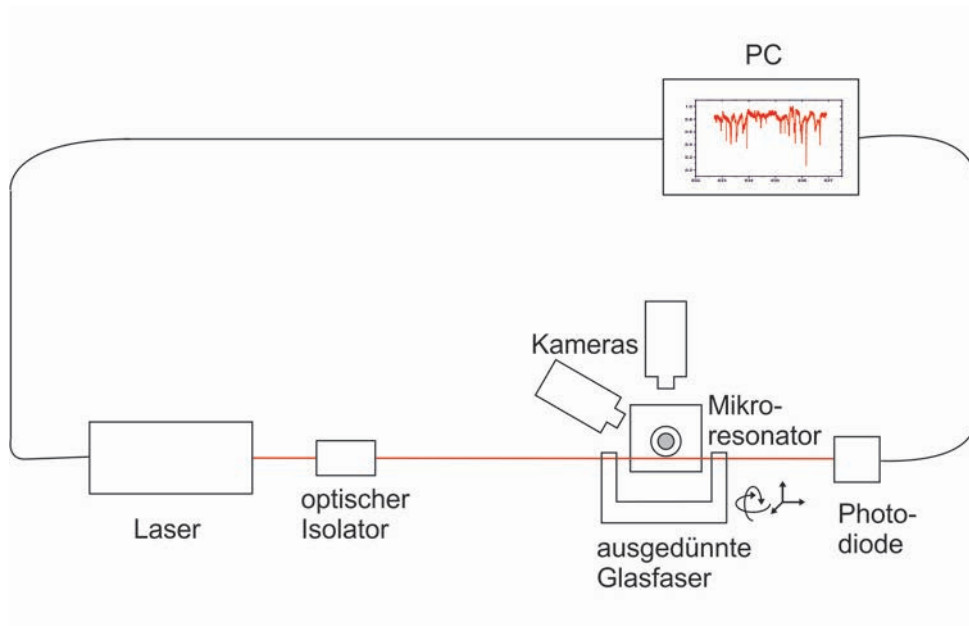


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Charakterisierung der Mikroresonatoren. Das Licht eines durchstimmbaren monomodigen Lasers wird in eine ausgedünnte Glasfaser eingekoppelt. Diese ausgedünnte Glasfaser kann präzise zum Resonator ausgerichtet werden. Die transmittierte Intensität wird mit einer Photodiode gemessen.

Resonatoren benutzt wird, schematisch dargestellt.

Die Resonatoren befinden sich auf einem Probenstisch, dessen Temperatur mit einem Peltierelement geregelt werden kann. Durch Mikroskope mit CCD-Kameras können Faser und Resonator von oben (Abb. 3.6(a)) und von der Seite (Abb. 3.6(b)) beobachtet werden. Der ausgedünnte Bereich der Glasfaser wird durch eine Metallgabel gehalten und kann mit Hilfe von Piezo-unterstützten Kipp- und Verschiebeeinheiten mit einer Genauigkeit von etwa 10 nm relativ zu den Resonatoren positioniert werden. Das Licht einer schmalbandigen durchstimmbaren Laserquelle wird in eine Glasfaser eingekoppelt. Die Intensität des durch die Glasfaser transmittierten Lichts wird mit einer Photodiode gemessen. Während die Glasfaser an den Resonator angenähert wird, wird die Wellenlänge des Lasers durchgestimmt und zugleich der zeitliche Verlauf der Transmission aufgezeichnet. Die ausgedünnte Glasfaser wird senkrecht zu dieser Reihe an die Resonatoren angenähert. Sind Kopplungs- und Resonanzbedingung erfüllt, koppelt das Licht in den Resonator ein. Im Transmissionspektrum sind die lorentzförmigen Minima zu erkennen. Dies kann bei Untersuchungen im sichtbaren Spektralbereich durch Aufleuchten des Resonators direkt beobachtet werden (Abb. 3.6 (a) und (b)). Über die seitliche Kameraansicht (Abb.3.6(b)) kann die par-

alle Ausrichtung der Faser relativ zum Resonator überprüft werden. Durch die Wahl unterschiedlicher Laserquellen und Photodetektoren können Messungen sowohl im infraroten (um 1310 nm) als auch im sichtbaren Spektralbereich (um 635 nm) durchgeführt werden.

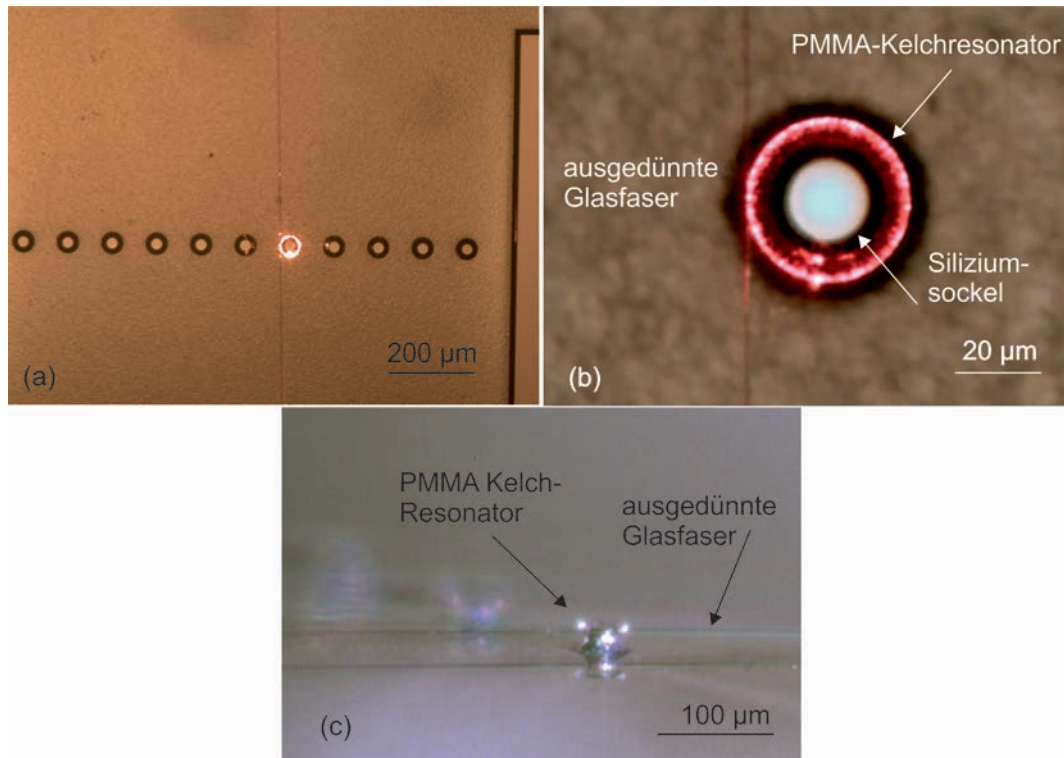


Abbildung 3.6: Blick von oben auf eine Reihe aus Kelchresonatoren in der Übersicht (a) und in der Detailansicht (b). An einen Resonator wurde eine ausgedünnte Glasfaser angenähert und mit Licht mit einer Wellenlänge von 635 nm resonant eingekoppelt. (c) Seitenansicht: Mit der seitlichen Kamera kann die parallele Ausrichtung der Glasfaser überprüft werden.

3.2.1 Eigenschaften der eingesetzten Lasersysteme

An die Laserlichtquelle werden durch das im vorherigen Abschnitt beschriebene Messprinzip besondere Anforderungen gestellt. Die Laserquelle muss mono-modig und durchstimmbar sein. Die Linienbreite des Lasers bestimmt die maximale spektrale Auflösung des Messaufbaus. Um einen spektral möglichst großen Bereich ab-

decken zu können, ist eine breite modensprungfreie Verstimmbarkeit der Laserwellenlänge notwendig.

ECD-Laser¹ können diese Anforderungen erfüllen. Bei diesem Lasertyp wird eine Laserdiode von einem externen Resonator mit einem zusätzlichen wellenlängenselektiven Element umschlossen. Aus der breitbandigen und multimodigen Emission der Diode wird durch die Resonanzbedingung eine bestimmte Wellenlänge ausgewählt. Durch Änderung der Resonanzbedingung kann der Laser verstimmt werden.

Zur Untersuchung der Resonatoren wurden zwei kommerziell erhältliche ECD-Laser-Systeme eingesetzt: Im Spektralbereich von 1280 bis 1390 nm wurde ein ECD-Laser in der sogenannten Littrow-Konfiguration [63] (Thorlabs, INTUNE TB 1300-B) verwendet. Die Linienbreite der Emission liegt bei 200 kHz (≈ 1 fm). Die Wellenlänge dieses Lasers kann mit einer Geschwindigkeit von bis zu 50 nm/s mit einer Wiederholgenauigkeit von 50 pm verändert werden.

Das zweite System (New Focus, Velocity TLB 6304) basiert auf einer modifizierten Littman-Metcalf-Anordnung [64]. Die Zentralwellenlänge liegt bei 635 nm und die Linienbreite ist kleiner 300 kHz ($<0,3$ fm). Die Position des Spiegels zur Wellenlängenselektion kann in zwei verschiedenen Betriebsmodi verändert werden. Zum einen mit einem Gleichstrommotor im Intervall von 632 bis 637 nm mit einer Geschwindigkeit von maximal 6 nm/s. Die Wiederholgenauigkeit der Wellenlängeneinstellung ist hier auf 100 pm begrenzt. Zum anderen kann der Spiegel mit Hilfe eines Piezokristalls mit hoher Wiederholgenauigkeit feinverstellt und die Laserwellenlänge somit über einen spektralen Bereich von ca. mit 80 GHz (≈ 110 pm) verstimmt werden. Die Verstimmung ist mit einer Frequenz von bis zu 200 Hz möglich.

Im Hinblick auf Anwendungen in Sensorik für biologische Materialien bietet das zweite System wesentliche Vorteile: Zum einen ist die Absorption von Wasser im Spektralbereich von 635 nm auf etwa ein 1/500 des Wertes bei 1310 nm reduziert und zum anderen sind durch die Möglichkeit der Verstimmbarkeit mittels Piezo höher aufgelöste Messungen in Echtzeit möglich.

3.3 Flüstergaleriemoden in PMMA-Mikrokelchen

Mit Hilfe des vorgestellten faseroptischen Messaufbaus wird das Modenspektrum der Polymerkelche sowohl im infraroten (um 1310 nm) als auch im sichtbaren (um 635 nm) Spektralbereich untersucht. Es werden die dominanten Verlustmechanismen diskutiert. Um negative Einflüsse durch thermische Effekte [56, 65] zu vermeiden, werden typischerweise Laserleistungen von wenigen μ W genutzt. Im Hinblick auf

¹vom englischen Wort *external cavity diode laser*

eine Anwendung als Sensoren für biologische Substanzen in wässriger Lösung werden (neben den Messungen an Luft) die Eigenschaften der Resonatoren untersucht, wenn sie von Wasser umgeben sind.

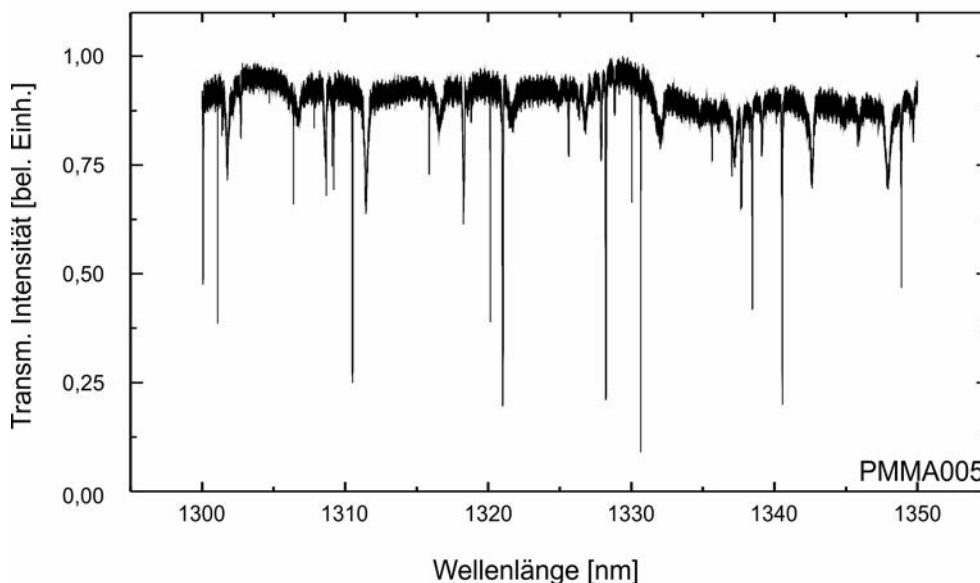


Abbildung 3.7: Transmission einer ausgedünnten Glasfaser, die an einen Kelchresonator mit etwa 40 μm Durchmesser angenähert wurde.

In Abbildung 3.7 ist die Transmission durch eine ausgedünnte Glasfaser, die an einen Kelchresonator angekoppelt wurde, dargestellt. Die Wellenlänge des Lasers wird im Spektralbereich von 1300 bis 1350 nm durchgestimmt. Neben den Grundmoden wird eine Vielzahl höherer Moden angeregt, dies führt jeweils, wie in Kapitel 2 erläutert, zu lorentzförmigen Minima in der Transmission. Weil die Kopplungsstärke vom Überlappungsintegral von Glasfaser- und Resonatormode abhängig ist, werden die verschiedenen Moden unterschiedlich effizient eingekoppelt. Dies lässt sich experimentell durch die unterschiedlichen Tiefen der Minima beobachten.

Für diesen Resonator kann ein freier Spektralbereich von etwa 9,7 nm bestimmt werden. Der Messwert stimmt gut mit dem nach Gleichung 2.12 für einen Resonator mit etwa 40 μm Durchmesser erwarteten Wert überein. Der Q-Faktor der optischen Moden kann aus den Halbwertsbreiten der Transmissionsminima bestimmt werden. In diesem Spektralbereich können die Q-Faktoren Werte von bis zu $Q = 3,2 \cdot 10^6$ [66] erreichen. Verglichen mit Messungen an Resonatoren, die nicht thermisch behandelt wurden (siehe Abschnitt 2.5), ergibt sich eine Erhöhung der Photonenlebenszeit um mehr als eine Größenordnung. Der maximale Q-Faktor der kelchförmigen Strukturen liegt im Spektralbereich um 1310 nm in der Größenordnung des durch Materialab-

sorption begrenzten Q-Faktors (siehe Abschnitt 2.3). Dies zeigt deutlich die Effizienz des thermischen Glättungsprozesses.

Zudem wurden auch größere Resonatoren mit einem Maximaldurchmesser von etwa $90\ \mu\text{m}$ untersucht. Der maximale Q-Faktor bei diesen Strukturen überschreitet Werte von $Q = 3 \cdot 10^5$ nicht. Diese niedrigeren Photonenlebenszeiten werden auf Streuverluste zurückgeführt, da beim größeren Radius vermutlich die Oberfläche durch das Aufschmelzen nicht mehr so effizient geglättet wird.

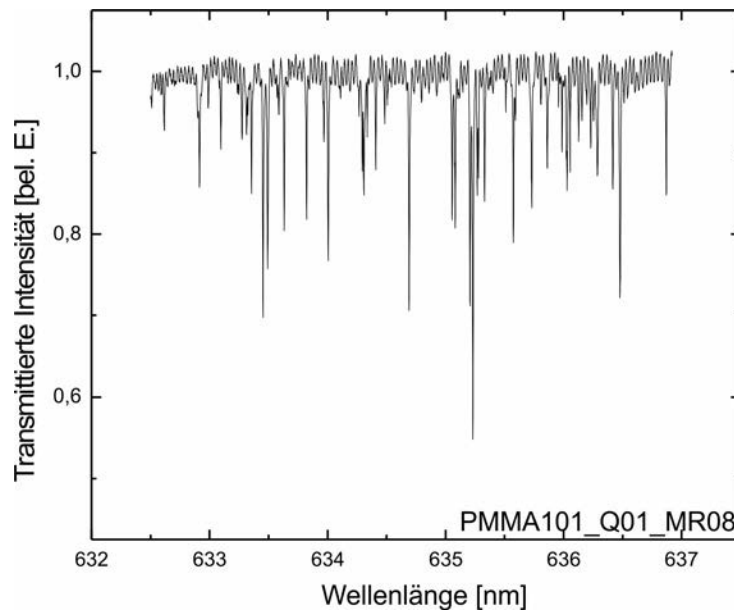


Abbildung 3.8: Spektrum eines Kelchresonators mit $40\ \mu\text{m}$ Durchmesser um $635\ \text{nm}$. Die Absorption des dielektrischen Materials ist hier im Vergleich zum nah-infraroten Spektralbereich etwa zwei Größenordnungen niedriger.

In Abbildung 3.8 ist das Spektrum eines $40\text{-}\mu\text{m}$ -Resonators im Wellenlängenintervall von $632,5$ bis $637\ \text{nm}$ dargestellt. Auch hier werden, wie im infraroten Spektralbereich, neben den Grundmoden eine Vielzahl höherer Moden angeregt. Der freie Spektralbereich ist entsprechend des quadratischen Zusammenhangs mit der Resonanzwellenlänge (siehe Gleichung 2.12) auf etwa $2\ \text{nm}$ verringert. Der Absorptionskoeffizient PMMA hat in diesem Spektralbereich einen Wert von etwa zwei Größenordnungen geringer [45] als im nah-infraroten Bereich um $1310\ \text{nm}$. Somit kann für den Q-Faktor eine obere Grenze von etwa $1 \cdot 10^8$ abgeschätzt werden. Werden die Spektren im unterkoppelten Regime aufgenommen, lässt sich ein maximaler Q-Faktor von $1,3 \cdot 10^7$ experimentell bestimmen (siehe Abb. 3.9). Es wird

deshalb davon ausgegangen, dass die Photonlebenszeit im Resonator durch Streuung an Oberflächen-Imperfektionen limitiert ist. Diese im Spektralbereich um 635 nm gemessenen Q-Faktoren sind höher als die bisher in der Literatur [67, 68] berichteten Werte für Polymer-Mikroresonatoren. Diese Polymer-Mikroresonatoren müssen zudem mit vergleichsweise aufwendigen Abformungstechniken hergestellt werden. Leicht höhere Werte konnten in Polymeren bisher nur mit einzeln hergestellten, makroskopischen (Durchmesser im Bereich mehrerer Millimeter) PMMA-Resonatoren [69] demonstriert werden.

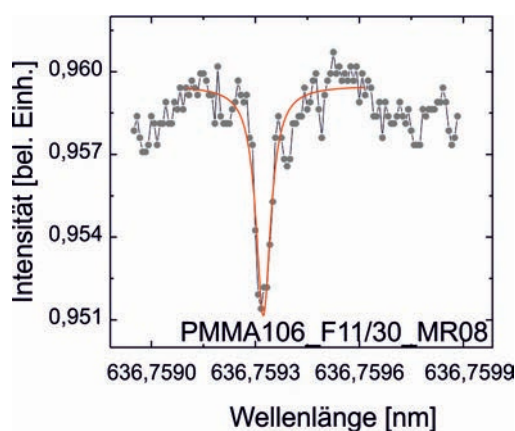


Abbildung 3.9: Ausschnitt eines Transmissionsspektrums einer an einen Kelchresonator gekoppelten ausgedünnten Glasfaser im unterkoppelten Regime. Die Q-Faktoren werden aus der Halbwertsbreite einer an die Transmissionskurve angepassten Lorentz-Kurve (rot markiert) ermittelt. Sie erreichen im Spektralbereich um 635 nm Werte von $Q = 1,3 \cdot 10^7$.

3.3.1 Modenstruktur bei von Wasser umgebenen Kelchresonatoren

Hinsichtlich einer Verwendung der Polymer-Resonatoren als Sensoren sind nicht nur deren Eigenschaften an Luft interessant, sondern auch deren Charakteristika wenn sie von Wasser umgeben sind. In Abbildung 3.10(a) ist das Spektrum des im Abschnitt 3.3 zuvor an Luft charakterisierten Resonators dargestellt.

Wasser besitzt einen Brechungsindex von 1,33. Der Indexkontrast zwischen PMMA-Resonator und dem umgebenden Medium ist also im Vergleich zu Luft ($n \approx 1$) deutlich reduziert. Deshalb könnten wegen zunehmender Bedeutung der Strahlungsverluste viele der in Luft geführten höheren Moden nicht mehr geführt werden. Das

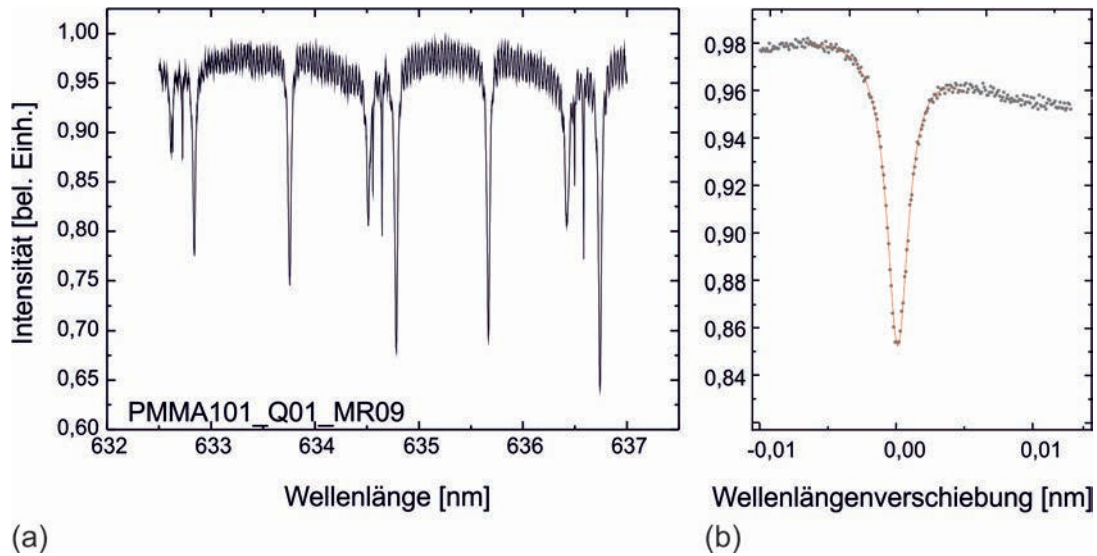


Abbildung 3.10: (a) Spektrum eines von Wasser umgebenen Polymerresonators mit 40 μm Durchmesser. Die Anzahl der anregbaren Moden ist deutlich reduziert. Der Q-Faktor der Moden erreicht Werte bis $3,3 \cdot 10^5$ (b).

Modenspektrum ist deshalb im Vergleich zu den Messungen an Luft deutlich weniger komplex. Der maximale Q-Faktor ist ebenso durch die niedrigere Tunnelbarriere limitiert. Dieser beträgt etwa $Q = 3,3 \cdot 10^5$ (vgl. Abb. 3.10(b)). Deutlich ist in Abbildung 3.10(a) der Unterschied der Halbwertsbreite zwischen den wenigen Moden zu erkennen. Wird von strahlungslimitierten Q-Faktoren ausgegangen, ist die Grundmode (mit ihren beiden Polarisierungen) die Mode mit den niedrigsten Verlusten. Die weiteren Minima mit größeren Halbwertsbreiten können somit höheren Moden zugeschrieben werden. Der freie Spektralbereich der Grundmoden liegt bei etwa 1,9 nm. Er ist somit im Vergleich zum von Luft umgebenen Resonator leicht kleiner geworden. Dies ist wahrscheinlich auf die Quellfähigkeit von PMMA zurückzuführen [70]. Die Resonatoren werden in wässriger Umgebung also leicht größer, was durch den etwas niedrigeren freien Spektralbereich experimentell beobachtbar ist.

3.3.2 Kopplung der Resonatoren an multimodige Glasfasern

Wie in Abschnitt 3.1 diskutiert, können – abhängig vom Verjüngungswinkel Ω – im Übergangsbereich ausgedünnter Glasfasern höhere Moden angeregt werden. Der Grenzwinkel, ab dem diese Modenkonversion auftritt, ist von den Propagationskon-

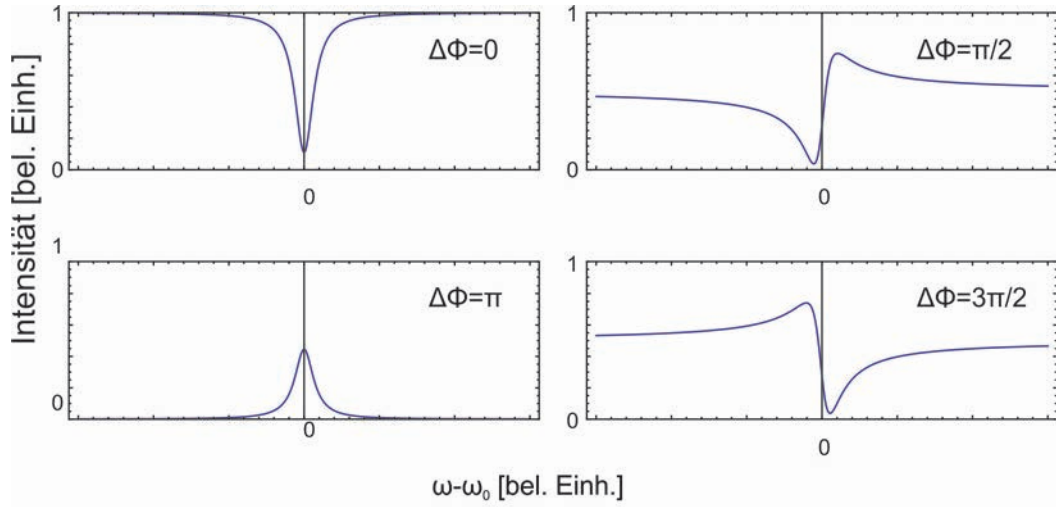


Abbildung 3.11: Darstellung der Transmissionsfunktion gemäß Gleichung 3.3 (mit $c_1 = -c_2 = 1$ und $\tau_c^{-1} = \tau_0^{-1}$) für vier verschiedene Phasendifferenzen $\Delta\phi$.

stanten und somit vom effektiven Brechungsindex der beteiligten Moden abhängig (siehe Abschnitt 3.1). Bei höheren Moden ist ein größerer Anteil des Lichts außerhalb der Faser lokalisiert [35]. Eine Erhöhung des Umgebungsbrechungsindex führt bei höheren Moden zu einer stärkeren Zunahme der Propagationskonstante. Der Grenzwinkel wird somit kleiner.

Daher können beispielsweise bei Glasfasern, die an Luft die Grenzwinkelbedingung 3.2 erfüllen, unter Wasser höhere Moden angeregt werden. Wird das Licht mit multimodigen Glasfasern in die Mikroresonatoren eingekoppelt, lassen sich zusätzliche Interferenzphänomene beobachten.

Wird der Grenzwinkel nur leicht überschritten, wird bei ausgedünnten multimodigen Glasfasern neben der Grundmode vor allem die nächsthöhere Mode angeregt [57]. Das durch die Glasfaser transmittierte Signal setzt sich somit im wesentlichen aus zwei Anteilen zusammen. Erfüllt eine der beiden Moden für eine bestimmte Frequenz die Resonanzbedingung, kann sie in den Mikrokelch resonant einkoppeln. Die Transmissionsamplitude $t_1(\omega)$ für diese Mode ist analog zu Abschnitt 2.4 gegeben. Sind die Propagationskonstanten der beiden Moden verschieden, kann die zweite Glasfasermode im selben Frequenzbereich die Resonanzbedingung nicht erfüllen. Die Transmissionsamplitude für diese Mode ist somit eine Konstante ($t_2 = const.$). Beide Moden sammeln wegen der unterschiedlichen Propagationskonstanten eine unterschiedliche Phase auf. Mit der Phasendifferenz $\Delta\phi$ zwischen t_1 und t_2 ergibt sich somit für die Transmission durch die ausgedünnte Glasfaser:

$$T \propto \left| c_1 \frac{\tau_c^{-1} - \tau_0^{-1} - 2i(\omega - \omega_0)}{\tau_c^{-1} + \tau_0^{-1} - 2i(\omega - \omega_0)} + c_2 \cdot e^{i\Delta\phi} \right|^2 \quad (3.3)$$

In Abbildung 3.11 ist die Transmissionsfunktion im Fall gleicher interner und externer Verluste ($\tau_c^{-1} = \tau_0^{-1}$) für vier Phasendifferenzen $\Delta\phi = n\frac{\pi}{2}$ dargestellt. Abhängig von der Phasendifferenz zwischen den beiden Moden können sich unterschiedliche Linienformen ausbilden. Diese Linienformen werden auch als Fano-Resonanzen bezeichnet [71]. Solche Resonanzen treten immer dann auf, wenn diskrete Zustände mit einem Kontinuum interferieren [72, 73].

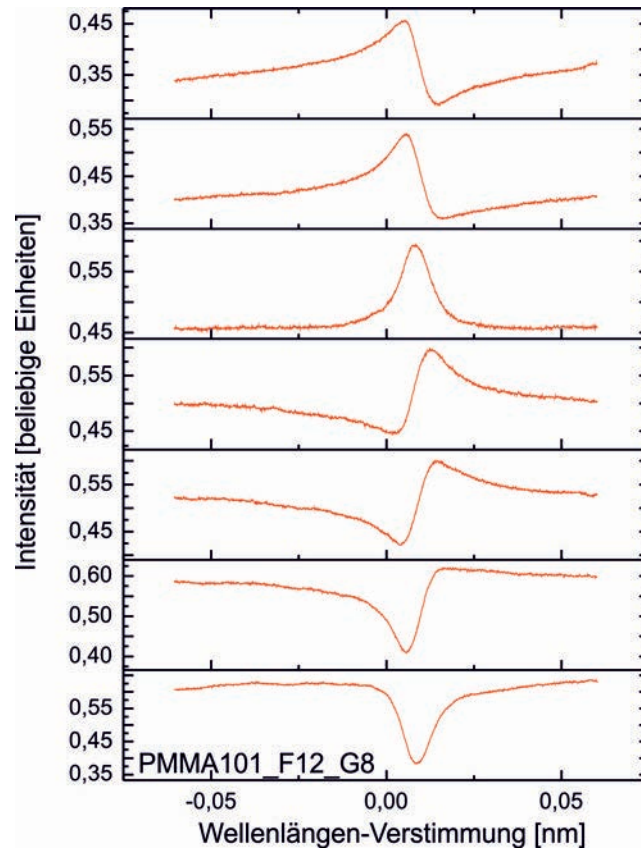


Abbildung 3.12: Transmission einer ausgedünnten, multimodigen Glasfaser, die an einen Kelchresonator angenähert wurde. Die asymmetrische Linienform kann durch eine Überlagerung einer resonanten und einer nicht-resonanten Mode verstanden werden. Wird der Abstand der Faser zum Resonator geändert, ändert sich die relative Phasenlage der einzelnen Moden.

Experimentell lässt sich die Phasendifferenz zwischen den beiden Moden beispielsweise durch eine Änderung des Kopplungsabstandes zwischen Faser und Resonator verändern. In Abbildung 3.12 sind experimentelle Transmissionsspektren einer multimodigen Glasfaser dargestellt, die an einen Kelchresonator angekoppelt wurde. Der Abstand von Wellenleiter und Glasfaser wurden variiert. Je nach gewähltem Abstand zwischen Faser und Resonator lassen sich die unterschiedlichen Linienformen erzeugen. Beispielsweise wird, wie im Modell vorhergesagt, bei entsprechender Phasendifferenz aus dem Transmissionsminimum ein -maximum.

Die Phasenbeziehung zwischen den Moden kann nicht nur durch den Kopplungsabstand kontrolliert werden, sondern auch durch nichtlineare Eigenschaften des Resonators. Im einfachsten Fall können das Temperatur-Effekte sein [56]. Die daraus resultierende intensitätsabhängige Transmissionsfunktion bei festem Faser-Resonator-Abstand könnte beispielsweise bei Bauteilen zu einem rein optischen Schalten ausgenutzt werden [74].

3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde auf die optische Charakterisierung der Kelchresonatoren eingegangen. Zur Lichteinkopplung in die resonanten Strukturen wurden ausgedünnte Glasfasern eingesetzt. Eine Anlage, mit der es möglich ist, solche ausgedünnten Glasfasern mit Taillendurchmessern weit unter einem Mikrometer herzustellen, wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut. Über das evaneszente Feld der Glasfasermode kann Licht sehr effizient in die Mikroresonatoren eingekoppelt werden. Der Aufbau, mit dem die dazu notwendige präzise Ausrichtung von Glasfaser und Resonator möglich ist, wurde eingeführt.

Die optischen Eigenschaften der Polymer-Kelchresonatoren im nah-infraroten (um 1310 nm) und im sichtbaren Spektralbereich (um 635 nm) wurden untersucht. Im infraroten Spektralbereich können für die thermisch behandelten Mikrokelche Q-Faktoren von bis zu $Q = 3,2 \cdot 10^6$ nachgewiesen werden. Die Photonenlebenszeit ist hier hauptsächlich durch Absorptionsverluste im Polymer begrenzt. Um 635 nm ist diese Materialabsorption in PMMA deutlich geringer. Der aus dem Absorptionskoeffizienten abgeschätzte maximale Q-Faktor liegt bei etwa 10^8 . Experimentell konnten im Wellenlängenbereich um 635 nm Q-Faktoren von bis zu $Q = 1,3 \cdot 10^7$ nachgewiesen werden. Bei den typischen Resonatorradien sind an Luft Strahlungsverluste in beiden Spektralbereichen zu vernachlässigen. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass im sichtbaren Spektralbereich die Photonenlebenszeit durch Streuverluste limitiert ist.

Strahlungsverluste können bei untersuchten Resonatoren ebenfalls einen Beitrag liefern, wenn der Brechungsindexkontrast zur Umgebung sinkt. Dieser Effekt konnte

bei Resonatoren mit Radien von etwa $20\ \mu\text{m}$, die von Wasser umgeben sind, demonstriert werden. Der maximale Q-Faktor reduziert sich wegen der steigenden Tunnelwahrscheinlichkeit der Photonen auf Werte im Bereich von 10^5 .

Wird das Licht in die Kelchresonatoren mit multimodigen Glasfasern eingekoppelt, können Interferenzeffekte auftreten. Die Überlagerung einer resonanten und einer nicht-resonanten Wellenleiter-Mode führt zur Ausbildung von Fano-Resonanzen im Transmissionsspektrum. Die Linienform dieser Fano-Resonanzen hängt von der Phasendifferenz der beiden Glasfasermode ab. Experimentell konnte diese Phasendifferenz durch die Variation des Kopplungsabstandes kontrolliert und somit die verschiedenen Linienformen ausgewählt werden.

Kapitel 4

Polymerresonatoren als Sensoren

Durch das evaneszente Feld können die optischen Moden in Flüstergalerie-Resonatoren mit ihrer Umgebung wechselwirken. Eine Änderung der Polarisierbarkeit des den Resonator umgebenden Mediums führt deshalb zu einer spektralen Verschiebung der Resonanzfrequenz der optischen Mode. Da die Resonanzen auf Grund der hohen Photonenlebenszeiten sehr schmal sind, können sehr kleine Änderungen der Polarisierbarkeit aufgelöst werden. Unterschiedliche Sensoranwendungen nach diesem Prinzip konnten mit WGM-Resonator-Systemen wie Mikro-Glaskugeln [17], ultradünnen Kapillaren [75] oder Silizium-Mikroringen [76] bereits demonstriert werden. Armani et. al. [8] konnten beispielsweise die Anlagerung einzelner Moleküle an die Oberfläche von Mikrotoroiden aus Glas nachweisen.

In diesem Kapitel wird die Verwendung der vorgestellten Polymer-Kelchresonatoren als optische Sensoren erläutert. Hierzu werden wichtige Kenngrößen wie Sensitivität und Auflösung eingeführt und Mechanismen diskutiert, die diese Größen physikalisch begrenzen. Die Detektionsgrenze der untersuchten Kelchresonatoren wird dann aus experimentellen Daten bestimmt.

4.1 Flüstergalerie-Resonatoren als Sensoren

In Kapitel 2 wurde gezeigt, dass die optischen Moden in Flüstergalerie-Resonatoren nahe an der Oberfläche des Resonators lokalisiert sind. Ein gewisser Anteil der Intensitätsverteilung des elektrischen Feldes einer Mode ist außerhalb des Resonators lokalisiert. Über dieses exponentiell abfallende Feld kann die optische Mode somit mit der Resonatorumgebung wechselwirken. Änderungen der Polarisierbarkeit in der

Resonatorumgebung führen über die Interaktion mit dem elektrischen Feld zur spektralen Verschiebung der Resonanz.

Im Fall einer räumlich homogenen Änderung des Brechungsindex der Resonatorumgebung Δn_{Umg} kann das spektrale Verschieben der Resonatormoden sehr gut makroskopisch durch die Änderung des effektiven Brechungsindex Δn_{eff} einer Mode beschrieben werden [77]. Für die Änderung der Resonanzwellenlänge $\Delta\lambda$ gilt dann:

$$m \cdot \Delta\lambda = 2\pi R \cdot \Delta n_{eff} = 2\pi R \cdot \Delta [n_{Res}(1 - \eta_{Umg}) + n_{Umg}\eta_{Umg}] \quad (4.1)$$

Hierbei entspricht R dem Resonatorradius und n_{Res} dem Brechungsindex des Resonatormaterials. Der Anteil der optischen Moden außerhalb des Resonators wird mit η_{Umg} bezeichnet. Bei kleinen Änderungen des Brechungsindex kann angenommen werden, dass dieser Anteil der Mode außerhalb des Resonators konstant ist. Der Brechungsindex im Resonator bleibt unverändert ($\Delta n_{res} = 0$) und somit gilt mit $2\pi R n_{eff} = m\lambda$:

$$\Delta\lambda = \eta_{Umg} \Delta n_{Umg} \frac{\lambda}{n_{eff}} \quad (4.2)$$

Die Änderung der Resonanzwellenlänge $\Delta\lambda$ ist somit proportional zur Änderung des Brechungsindex außerhalb des Resonators Δn_{Umg} .

4.2 Kenngrößen brechungsindexbasierter Sensoren

Im Folgenden werden die Kenngrößen, die zur Charakterisierung von brechungsindexbasierten, optischen Sensoren relevant sind, eingeführt und erläutert.

4.2.1 Brechungsindex-Sensitivität

Die Antwort des Sensors, also wie groß die spektrale Verschiebung der Resonanzfrequenz $\Delta\lambda$ bei einer bestimmten Änderung des Brechungsindex des Umgebungs-

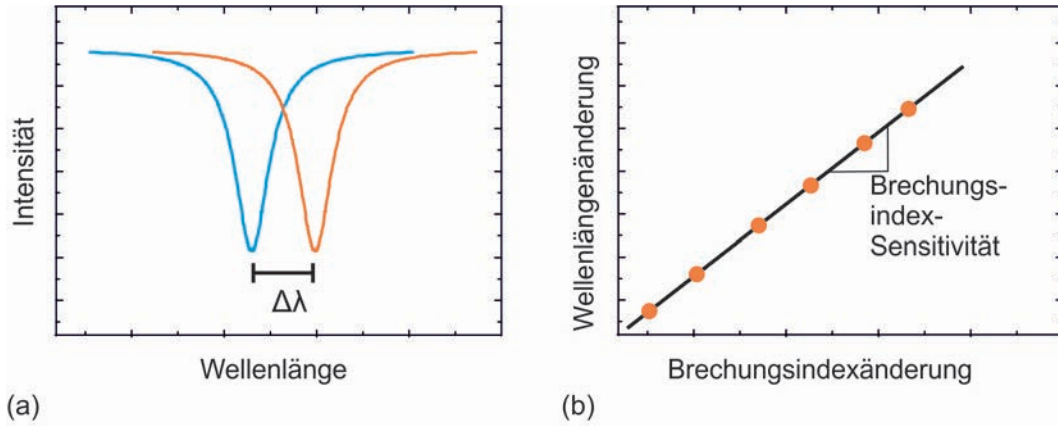


Abbildung 4.1: Die Änderung des Brechungsindexes in der Resonatorumgebung führt zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz $\Delta\lambda$. Wird diese spektrale Verschiebung $\Delta\lambda$ in Abhängigkeit von der Brechungsindexänderung der Sensorumgebung Δn_{Umg} aufgetragen, kann aus der Steigung die Kenngröße Brechungsindex-Sensitivität ermittelt werden.

mediums Δn_{Umg} ist, wird durch die Kenngröße Brechungsindex-Sensitivität S_B ¹ wiedergegeben. Die Kenngröße S_B ergibt sich daher zu:

$$S_B = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n_{Umg}} \quad (4.3)$$

Mit Gleichung 4.2 und unter der Annahme, dass die optische Mode überwiegend innerhalb des Resonators² lokalisiert ist, kann der effektive Brechungsindex n_{eff} durch den Brechungsindex des Resonatormaterials n_{res} genähert werden und es gilt:

$$S_B = \frac{\lambda}{n_{eff}} \eta_{Umg} \approx \frac{\lambda}{n_{Res}} \eta_{Umg} \quad (4.4)$$

Die Sensitivität S_B ist somit proportional zum Anteil η_{Umg} der Mode, der sich außerhalb des Resonators befindet und somit mit der Umgebung wechselwirken kann. S_B wird typischerweise in Einheiten von nm/RIU³ angegeben.

¹In der Literatur hat sich die Abkürzung BRIS vom englischen Ausdruck *bulk refractive index sensitivity* etabliert.

²Numerische Simulationen zeigen, dass diese Bedingungen für das untersuchte System gültig sind [32].

³Hilfsmaßeinheit von englisch: *refractive index unit*. 0,1 RIU entspricht dabei beispielsweise einer Differenz zweier Brechungsindizes $n=1,7$ und $n=1,8$.

4.2.2 Auflösungsvermögen

Die Leistungsfähigkeit eines Sensors wird nicht allein durch die Sensitivität beschrieben. Ebenso entscheidend ist, wie präzise die Verschiebung der Resonanzfrequenz gemessen werden kann.

Diese Eigenschaft eines Sensors wird durch das sogenannte Auflösungsvermögen beschrieben. Das Auflösungsvermögen gibt die kleinste noch experimentell nachweisbare Wellenlängenänderung an. Es lassen sich drei prinzipielle Einflüsse identifizieren [77], die das Auflösungsvermögen begrenzen:

- **Temperaturrauschen**

Jeder brechungsindexbasierte Sensor kann wegen der nicht-verschwindenden thermooptischen Koeffizienten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien von Veränderungen der Umgebungstemperatur beeinflusst werden. Änderungen der Temperatur können also den Brechungsindex und die Größe des Resonators ändern. Somit können Temperaturschwankungen zu Änderungen der optischen Weglänge und somit der Resonanzfrequenz führen. Diese temperaturbedingten Verschiebungen der spektralen Position der Mode überlagern das eigentliche Detektionssignal.

- **Amplitudenrauschen**

Weil jede Messung mit Rauschen behaftet ist, lässt sich die spektrale Position einer Resonanz nur mit einer endlichen Genauigkeit bestimmen. Zu dieser Unsicherheit können Detektorrauschen, Intensitätsschwankungen des Lasers und Quantisierungsfehler bei der Datenerfassung beitragen.

Ein Größtfehler wurde von White et al. mittels Monte-Carlo-Simulationen [77] abgeschätzt. Die Standardabweichung der spektralen Zentralposition der Resonanz σ_{SNR} kann in Abhängigkeit von der Halbwertsbreite der Resonanz $\delta\lambda$ und dem Signal-Rausch-Verhältnis (SNR⁴) angegeben werden:

$$\sigma_{SR} \approx \frac{\delta\lambda}{4,5(\text{SNR}^{0.25})} \quad (4.5)$$

Das Auflösungsvermögen ist also über die Halbwertsbreite mit dem Q-Faktor ($Q = \lambda/\delta\lambda$) verknüpft. Ein hoher Q-Faktor trägt somit zu einem hohen Auflösungsvermögen und somit zu einer niedrigen Auflösungsgrenze bei.

- **Spektrale Auflösung**

Ein weiterer limitierender Einfluss ist das spektrale Auflösungsvermögen des

⁴von englischen *signal-to-noise ratio*

Messaufbaus. Bei Mess- und Detektorkonzepten, bei denen die Position der Resonanz beispielsweise mit einem Spektrometer [78] oder optischen Spektrumanalysatoren [79] bestimmt wird, ist dies häufig die wesentliche Limitierung.

Das Gesamttrauschen kann durch die Summe der Einzelbeiträge genähert werden. Üblich ist es, die 3σ -Genauigkeit anzugeben. Für die Gesamtauflösung des Sensorsystems gilt somit:

$$3\sigma_{total} = 3\sqrt{\sigma_{Amp}^2 + \sigma_{Temp}^2 + \sigma_{SR}^2} \quad (4.6)$$

Hierbei steht σ_{Amp} für den Einfluss durch das endliche Signal-zu-Rausch-Verhältnis, σ_{Temp} beschreibt den Fehler durch die Temperatur und σ_{SR} den durch das spektrale Auflösungsvermögen des Messaufbaus.

4.2.3 Detektionsgrenze

Die kleinste Änderung des Brechungsindex, die gerade noch nachgewiesen werden kann, wird durch die sogenannte Detektionsgrenze D_{min} beschrieben. Sie wird über den Quotienten von Auflösung des Systems und Sensitivität berechnet:

$$\text{Detektionsgrenze}(D_{min}) = \frac{\text{Auflösung}(R)}{\text{Sensitivität}(S)} \quad (4.7)$$

Mit der Detektionsgrenze steht somit eine Größe, die den Vergleich aller Sensoren ermöglicht, deren Messprinzip auf der Änderung des Brechungsindex basiert, zur Verfügung. Sind die Temperatureffekte zu vernachlässigen und ist die spektrale Auflösung des Systems nicht limitierend, kann ein minimales Detektionslimit somit für ein maximales Verhältnis aus Überlappung der optischen Mode mit dem Analyten und spektraler Breite der Mode $\delta\lambda \setminus \eta_{Um_g}$ erreicht werden.

Soll der Sensor zum Nachweis einer Anlagerung biologischer Substanzen eingesetzt werden (siehe Kapitel 5), müssen weitere Faktoren, wie beispielsweise die Affinität des Sensors für diese Substanzen, beachtet werden.

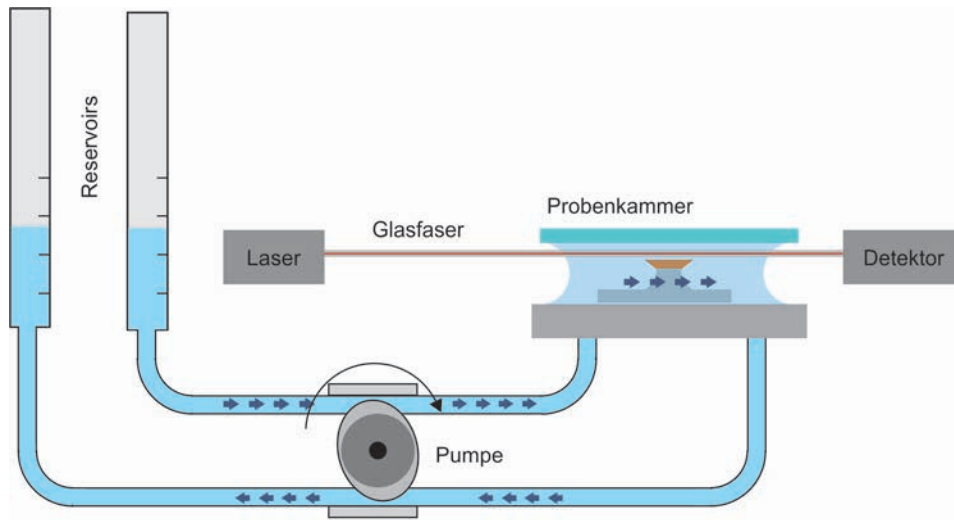


Abbildung 4.2: Fluidik-Aufbau zur Untersuchung der Kelchresonatoren in flüssiger Umgebung: Das Analyt wird mit einer Peristaltikpumpe durch die Probenkammer gepumpt. Die Flüssigkeit wird durch Kapillarkräfte in der an den Seiten offenen Kammer gehalten. Durch diese seitlichen Öffnungen kann die Glasfaser zum Resonator geführt werden.

4.3 Erweiterung des Messaufbaus für Sensorik-Anwendungen

Im Folgenden wird der Messaufbau und das experimentelle Verfahren zur Verwendung der Kelchresonatoren in der Sensorik erläutert.

4.3.1 Fluidik-Aufbau

Um die Mikro-Kelchresonatoren für Sensorik-Anwendungen untersuchen zu können, wurde der in Abschnitt 3.2 beschriebene Messaufbau zur Charakterisierung der optischen Resonatoren mit einer ausgedünnten Glasfaser erweitert.

Da die ausgedünnten Glasfasern einen Durchmesser von nur wenigen Mikrometern besitzen, sind diese Wellenleiter mechanisch empfindlich. Deshalb müssen Flüssigkeiten sehr vorsichtig zugegeben werden. Darüber hinaus muss im Hinblick auf Anwendungen in der Bioanalytik (siehe Kapitel 5) beachtet werden, dass die nachzuweisenden Substanzen (z. B. Proteine) nicht beschädigt werden. Daher wurde eine Peristaltikpumpe verwendet, mit der die Flüssigkeiten besonders schonend befördert werden

können.

Mit dieser Pumpe werden Flüssigkeiten aus einem Vorratsgefäß durch eine die Resonatoren umgebende Probenkammer gepumpt. Die etwa 220 μl fassende Probenkammer besteht aus einem Aluminiumkörper, der von einem mit einer Metallklammer befestigten Glasplättchen bedeckt ist. Die Kammer besitzt an der Unterseite jeweils einen Ein- und Auslass für die Analytflüssigkeit. An zwei Seiten ist die Kammer offen. So kann die ausgedünnte Glasfaser zu den Resonatoren geführt werden. Kapillarkräfte halten die Flüssigkeit trotz der offenen Seitenwände in der Kammer. Bei ausgedünnten Glasfasern wird Licht außerhalb der Faser geführt. Um Streuverluste zu verhindern, wenn die Glasfaser durch das Wasser zum Resonator geführt wird, muss beachtet werden, dass beim Übergang von Luft zu Wasser die optische Mode noch vollständig in der Glasfaser geführt wird. Die Höhe der Wassersäule über den Resonatoren beträgt nur etwa 500 μm . Somit können auch nach der Zugabe von Wasser Faser und Resonator durch ein Mikroskop über der Probenkammer beobachtet und präzise zueinander ausgerichtet werden.

Ein Temperaturfühler ermöglicht die Erfassung der Temperatur direkt in der Kammer. Die Temperatur der Probenkammer kann mit Hilfe eines Peltierelements unter der Probenkammer auf etwa 0,005 Kelvin genau geregelt werden. Die Analyt-Durchflussgeschwindigkeit kann zwischen 30 $\mu\text{l} / \text{min}$ und 800 $\mu\text{l} / \text{min}$ variiert werden. Da hohe Durchflussraten aber zu einer mechanischen Instabilität des Faser-Resonator-Systems führen, wurden bei den Messungen Raten bis max. 480 $\mu\text{l} / \text{min}$ verwendet. Änderungen der Durchflussgeschwindigkeit können dazu führen, dass die Position der Glasfaser geändert wird und somit die Kopplungsbedingung nicht mehr erfüllt ist. Deshalb wurde die Anordnung so konzipiert, dass es möglich ist, verschiedene Flüssigkeiten durch die Kammer zu spülen, ohne die Pumpe anhalten zu müssen.

4.3.2 Verfahren zur zeitabhängigen Messung der Modenposition

Zur Erfassung von Brechungsindexänderungen oder Anlagerungsprozessen an den Resonator muss die zeitliche Änderung einer Resonanzfrequenz angenommen werden. Hierzu wird zunächst die Glasfaser an den Resonator angenähert. Bei Messungen in wässriger Umgebung wird die Glasfaser leicht an die Resonatoren gedrückt. Dies gewährleistet eine höhere mechanische Stabilität des Systems. Der theoretisch negative Einfluss auf den Q-Faktor durch die leichte Überkoppelung kann beim untersuchten System in Wasser vernachlässigt werden.

Zunächst wird ein Gesamtspektrum aufgenommen und die spektrale Position einer

optischen Mode identifiziert. Zur Echtzeitmessung der spektralen Position der Resonanz wird der Laser mit einem Piezokristall verstimmt. In diesem Betriebsmodus kann der Laser über Wellenlängenintervalle von etwa 100 pm verstimmt werden. Die Wellenlänge kann mit Frequenzen bis 200 Hz mit hoher Wiederholgenauigkeit verstimmt werden. Die Spektren werden automatisiert mit einem Computer erfasst. Anhand der Anpassung einer Lorentzfunktion an das Minimum im Transmissionspektrum wird die spektrale Position der Resonanz ermittelt. Durch die Auftragung der spektralen Position der optischen Mode in Abhängigkeit von der Zeit ergibt sich dann das sogenannte Sensogramm. Ist die spektrale Verschiebung der optischen Mode größer als der Verstimmungsbereich im Piezomodus, wird die Zentralwellenlänge des Lasers angepasst. Dies ist im Sub-Sekunden-Bereich und somit schnell im Vergleich zu den untersuchten Vorgängen möglich. Der Gesamtverlauf ergibt sich durch das stetige Anfügen der Einzelkurven.

Wie bereits in Kapitel 3 diskutiert, kann PMMA in Wasser quellen. Dadurch ändern sich der Brechungsindex und der Durchmesser des Resonators und somit verschiebt sich die Resonanzwellenlänge während des Quellens. Deshalb wird der Resonator bereits zwei Stunden vor der eigentlichen Messung von Wasser umspült. Nach diesem Zeitraum kann der gequollene Kelch einen Gleichgewichtszustand erreichen, die geometrische Form bleibt dann unverändert; die spektrale Position der Resonanzen ist somit dann stabil.

4.4 Bestimmung der Detektionsgrenze der Polymerkelchresonatoren

Um die Leistungsfähigkeit der Kelchresonatoren als optische Sensoren beurteilen zu können, werden die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Einflussfaktoren experimentell untersucht und daraus eine Detektionsgrenze für das untersuchte System ermittelt. Die Messungen sind aus einer Zusammenarbeit mit dem im Rahmen dieser Arbeit betreuten Diplomanden Martin Mai [80] hervorgegangen.

4.4.1 Experimentelle Bestimmung der Brechungsindex-Sensitivität

Zur experimentellen Ermittlung der Brechungsindexsensitivität werden Resonatoren zunächst von destilliertem Wasser (Brechungsindex 1,3329) umgeben. Dann werden

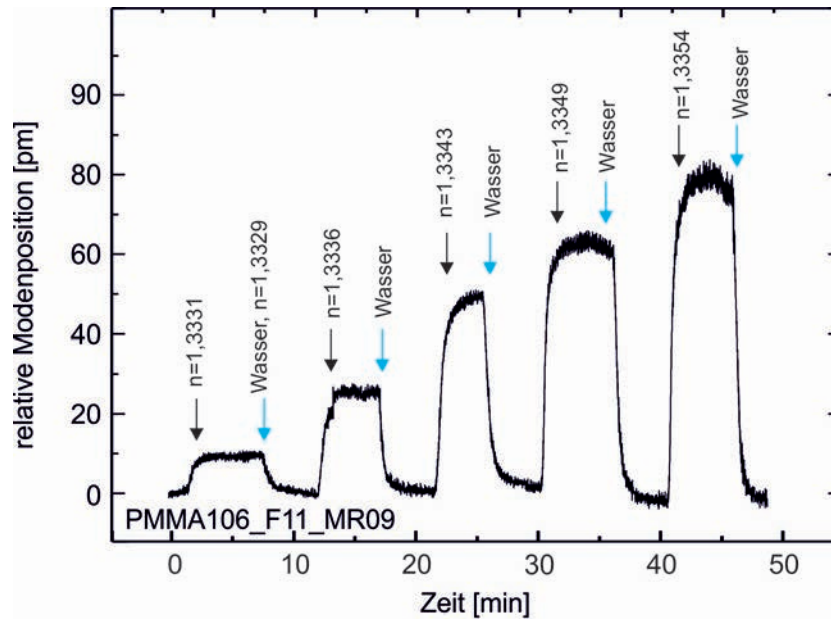


Abbildung 4.3: Zeitlicher Verlauf der spektralen Position einer Resonanz um 635 nm. Durch die Zugabe von Glycerin-Wasser-Mischungen im Wechsel mit reinem Wasser wurde der Brechungsindex des den Resonator umgebenden Mediums verändert. Die spektrale Position der optischen Mode verschiebt sich reversibel durch die Änderung des effektiven Brechungsindex.

im Wechsel Glycerin-Wasser-Mischungen und reines Wasser durch die Probenkammer gepumpt (siehe Abbildung 4.3). Durch die Wahl verschiedener Mischungsverhältnisse von Glycerin und Wasser können unterschiedliche Brechungsindizes im umgebenden Medium ($n=1,3331 - 1,3354$) realisiert werden. Wie erwartet, lässt sich deutlich die Verschiebung der Resonanz zu höheren Wellenlängen bei steigendem Brechungsindex in der Umgebung erkennen. Wird wieder reines Wasser in die Probenkammer gegeben, verschiebt sich durch das Senken des Brechungsindex die spektrale Position wieder zurück auf das Ausgangsniveau, die Änderung ist also reversibel.

Wird nun die spektrale Modenverschiebung aus Abbildung 4.3 in Abhängigkeit von der Änderung des Brechungsindex des Flüssigkeitsgemisches aufgetragen, ergibt sich der in Abbildung 4.4 gezeigte Verlauf. Die Sensitivität S_B wird aus der Steigung der angepassten Gerade ermittelt. Es ergibt sich für den untersuchten Resonator ein Wert von $31,0 \pm 0,9 \text{ nm/RIU}$.

In weiteren Messungen an anderen Resonatoren mit ähnlichem Durchmesser um

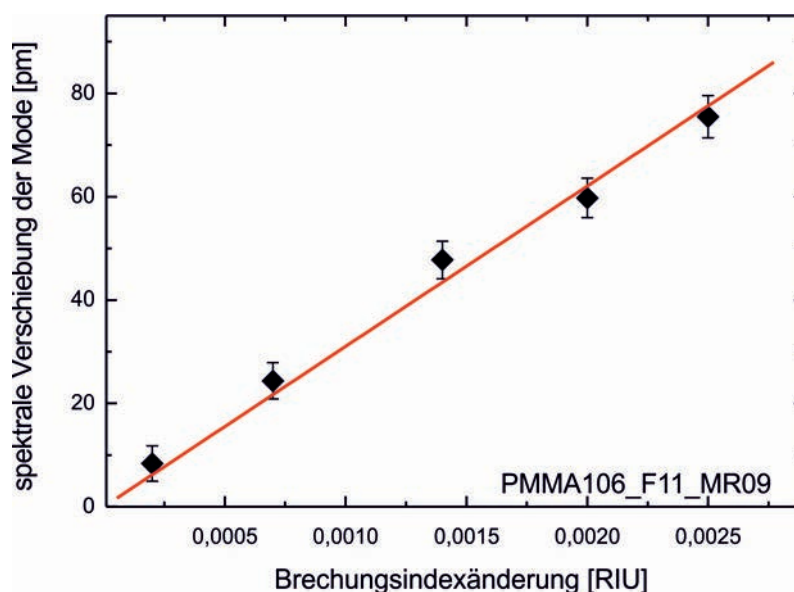


Abbildung 4.4: Zur Bestimmung der Volumenbrechungsindex-Sensitivität wird die Veränderung der Resonanzwellenlänge in Abhängigkeit vom Brechungsindex des umgebenden Mediums dargestellt. Für einen Kelchresonator mit einem Durchmesser von $42\ \mu\text{m}$ ergibt sich für die Sensitivität aus der Steigung der Ausgleichsgerade ein Wert von $31,0\ \text{nm}/\text{RIU}$.

$40\ \mu\text{m}$ konnten Werte für die Sensitivität von etwa $30\ \text{nm}/\text{RIU}$ bestätigt werden. Diese Messwerte stimmen sehr gut mit den aus Finite-Elemente-Simulationen [78] numerisch ermittelten Werten überein. Bei diesen Simulationen wurde für einen Mikrokelch mit einem Durchmesser von etwa $42\ \mu\text{m}$ ein Wert von $30\ \text{nm}/\text{RIU}$ ermittelt. Mit Ausdruck 4.2 kann die Sensitivität S mit dem Anteil des mit der Resonatorumgebung interagierenden Feldes η_{Umg} abgeschätzt werden. Es ergibt sich mit $S = 31,0$ für η_{Umg} ein Wert von 7% . Aus numerischen Simulationen [78] wurde ein Wert von 6% berechnet.

4.4.2 Einfluss der Umgebungstemperatur

Wie bereits in Kapitel 3 diskutiert, wird die spektrale Position der optischen Resonatormoden durch die Temperatur beeinflusst. In einem vereinfachten Modell [65] wird die optische Weglänge im Resonator zum einen durch die temperaturabhängigen Brechungsindizes von Resonator und zum anderen durch die thermische Ausdehnung

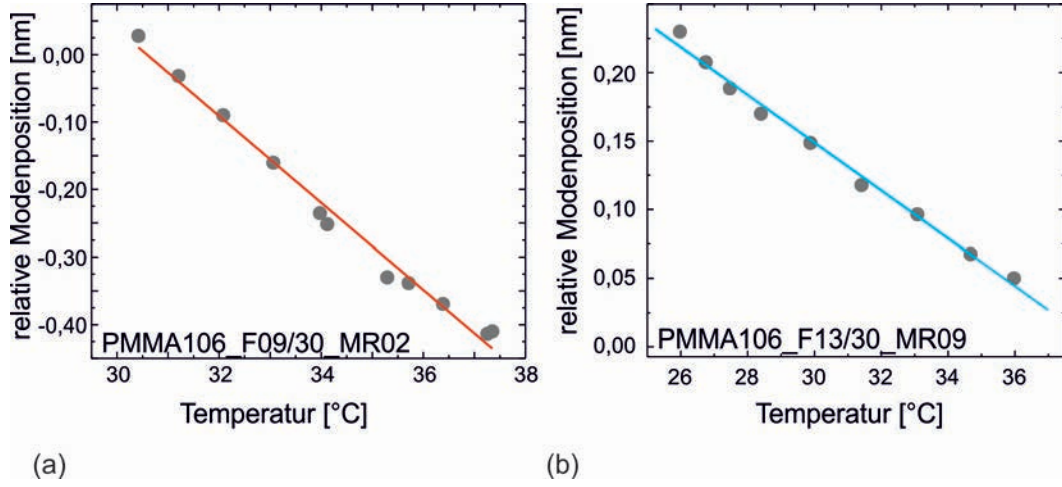


Abbildung 4.5: Temperaturabhängigkeit der spektralen Position einer Resonatormode an Luft **(a)** und in Wasser **(b)**. Über einen PID-Regler kann die Temperatur in Probenkammer kontrolliert werden. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt an Luft 64 pm/K. In wässriger Umgebung verringert sich der Einfluss der Temperatur auf 17,5 pm/K **(b)**.

des Resonators α beeinflusst. Die temperaturabhängige Änderung der Resonanzwellenlänge $\Delta\lambda$ wird dann durch den Ausdruck [81]

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \alpha\Delta T + \frac{\partial n_{eff}}{\partial n_{Res}} \frac{\kappa_{Res}}{n_{eff}} \Delta T + \frac{\partial n_{eff}}{\partial n_{Res}} \frac{\kappa_{Umg}}{n_{eff}} \Delta T \quad (4.8)$$

beschrieben. Der thermooptische Koeffizient κ beträgt $-10,5 \cdot 10^5 K^{-1}$ für PMMA [82]. Er ist somit im Vergleich zum ebenfalls üblichen Resonatormaterial [17, 8] SiO_2 ($0,55 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [83]) fast zwei Größenordnungen höher. Deshalb ist ein stärkerer Einfluss zu erwarten. Zudem besitzt der thermooptische Koeffizient von PMMA ein negatives Vorzeichen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient α beträgt bei PMMA $68 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, der thermooptische Koeffizient von Wasser ist $\kappa_{Wasser} = -0,9 \cdot 10^{-6}$ [84]. Eine Erhöhung der Temperatur sollte also zu einer Blauverschiebung der Resonanzwellenlänge führen.

Es konnte bereits im Wellenlängenbereich um 1310 nm gezeigt werden [56], dass sich bei von Luft umgebenen Kelchresonatoren das temperaturabhängige Verhalten der Resonanzposition nicht allein durch diese zwei Effekte erklären lässt. Zusätzliche Effekte wurden auf Änderungen der im Material vorhandenen Verspannungen bei Temperaturänderungen und daraus resultierenden Brechungsindexveränderungen zurückgeführt [56].

Um den Einfluss einer Temperaturänderung auf das Auflösungsvermögen des Sensors bestimmen zu können, wurde im Wellenlängenbereich um 635 nm sowohl an Luft als auch in Wasser die Temperaturabhängigkeit der Resonanzposition untersucht.

Hierzu wurde die Temperatur des Resonators in der Probenkammer mit Hilfe eines PID-geregelten Peltierelements stufenweise geändert. Die spektrale Position der Resonanzmode wurde zeitgleich erfasst. In Abbildung 4.5 ist die Änderung der spektralen Position über der Temperaturänderung aufgetragen. Abbildung 4.5 (a) zeigt die Abhängigkeit für einen von Luft umgebenen Resonator. Die spektrale Position der optischen Mode verschiebt sich, wie erwartet, mit steigender Temperatur zu niedrigeren Wellenlängen. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt sich ein Wert für die temperaturinduzierte Modenverschiebung von -64 pm/K .

Ist der Resonator von Wasser umgeben, reduziert sich der Wert auf $-17,4 \text{ pm/K}$. Diese deutliche Reduktion kann nicht allein durch die in Formel 4.8 beachteten Mechanismen beschrieben werden. Ein Erklärungsansatz hierfür könnten ebenfalls die Veränderungen der Materialverspannungen im PMMA nach den Quellvorgängen sein.

Die Temperatur der Flüssigkeit in der Probenkammer kann mit einem PID-Regler maximal auf 0,005 Kelvin genau geregelt werden. Es ergibt sich somit durch Schwankungen der spektralen Position einer Mode auf Grund von Temperatureinflüssen ein Fehler von $\sigma_{\text{Temperatur}}=86 \text{ fm}$.

4.4.3 Einfluss von spektraler Auflösung und Amplitudenrauschen

Bereits im vorherigen Kapitel wurden Q-Faktoren von $3,3 \cdot 10^5$ für die von Wasser umgebenen Kelchresonatoren ermittelt. Wird von einem Signal-Rausch-Verhältnis von 30 dB ausgegangen, kann mit der Relation 4.5 die Unsicherheit der spektralen Position mit etwa 76 fm angegeben werden.

Im Fall des hier vorgestellten Messprinzips werden die Resonanzen mit einem schmalbandigen Laser abgerastert. Die Begrenzung der Auflösung ist dabei prinzipiell nur durch die Linienbreite des verstimmbaren Lasers gegeben. Die in dieser Arbeit verwendeten Laserquellen besitzen Linienbreiten im Bereich von wenigen hundert kHz. Bei dem für die Detektionsexperimente benutzten 635 nm ECD-Laser entspricht die vom Hersteller spezifizierte Linienbreite von 300 kHz einem Wert von 0,4 fm und ist somit praktisch nicht limitierend.

Die durch Temperaturschwankungen verursachte Unsicherheit liefert somit den größten Betrag. Dies zeigt deutlich, dass bereits bei Q-Faktoren im Bereich von 10^5 der starke Einfluss der Temperatur das Auflösungsvermögen des Sensors begrenzt.

4.4.4 Detektionsgrenze

Zur Ermittlung der Detektionsgrenze wird zunächst das Gesamtauflösungsvermögen des Systems bestimmt. Mit der Beziehung 4.6 ergibt sich die Auflösung des untersuchten Systems zu $R = 3\sigma_{ges} = 345$ fm.

Aus dem Quotienten dieser Auflösung und dem Wert für die Sensitivität von 31 nm/RIU ergibt sich somit für das untersuchte System eine Detektionsgrenze von $D_{min} = 1,1 \cdot 10^{-5}$.

Durch eine Vergrößerung des Resonatorradius könnten die Strahlungsverluste zwar reduziert werden, beim gegebenen Temperaturfehler kann dadurch die Auflösung aber nur geringfügig verbessert werden⁵. Da mit zunehmendem Radius allerdings die Sensitivität des Resonators [85] sinkt, liegt der Resonatorradius von etwa 20 μm für PMMA nahe am Optimum.

Zwar konnten mit SiO_2 Resonatoren [8, 86] bereits deutlich niedrigere Nachweisgrenzen demonstriert werden, jedoch lassen sich diese nicht mit einfachen parallelen Herstellungsverfahren kostengünstig fertigen. Mikroresonatoren mit parallelen Herstellungsverfahren [87, 88, 89] weisen ein Detektionslimit im Bereich von 10^{-5} auf. Die in dieser Arbeit untersuchten Resonatoren zeigen also vergleichbar gute Detektionsgrenzen.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde auf die Anwendbarkeit der Polymer-Kelchresonatoren als brechungsindexbasierte Sensoren eingegangen. Hierzu wurden zunächst Kenngrößen eingeführt und Einflussfaktoren auf des Auflösungsvermögen des WGM-Sensors diskutiert.

Es wurde der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Fluidik-Messaufbau vorgestellt. Mit diesem Aufbau ist es möglich, Flüssigkeiten zum sensiblen Glasfaser-Resonator-System zu fördern. Dieser Aufbau bildet somit die technische Grundlage für die Sensorik-Anwendungen der Kelchresonatoren.

⁵Eine Beispielrechnung zeigt, dass bei sonst gleichbleibenden Parametern, eine Steigerung des Q-Faktors um zwei Größenordnungen das Auflösungsvermögen lediglich um den Faktor 1,3 verbessern würde.

Aus Messungen mit variiertem Umgebungsbrechungsindex wurde für die untersuchten Polymer-Kelchresonatoren eine Sensitivität von etwa 30 nm/RIU ermittelt. Der Messwert stimmt sehr gut mit den in numerischen Simulationen berechneten Werten überein.

Sind die Resonatoren von Wasser umgeben, sind die Q-Faktoren auf $3,3 \cdot 10^5$ limitiert. Bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von 30 dB liegt die Unsicherheit der spektralen Position bei ca. 76 fm.

Der Einfluss der Umgebungstemperatur auf die spektrale Position der Mode in der temperaturgeregelten Probenkammer wurde mit temperaturabhängigen Messungen untersucht. Ist der Resonator von Wasser umgeben, ergibt sich eine Temperatursensitivität von 17,4 pm/K. Selbst bei einer hohen Regelgenauigkeit von 0,005 K ergibt sich eine Unsicherheit von etwa 86 fm. Somit bilden die temperaturbedingten Einflüsse auf die Resonanzposition die größte Begrenzung des Auflösungsvermögens.

Das Detektionslimit für eine Brechungsindexänderung des den Resonator umgebenden Mediums wurde aus dem Quotienten von Sensitivität und Auflösungsvermögen zu $1,1 \cdot 10^{-5}$ RIU bestimmt. Dieser Wert liegt beim Vergleich mit anderen Konzepten zur optischen Detektion im Mittelfeld. Im Vergleich zu anderen mit parallelen Prozessen herstellbaren Resonatorstrukturen erreichen die in dieser Arbeit untersuchten Mikrokelchresonatoren eine ähnlich gute Detektionsgrenze.

Kapitel 5

Protein-Detektion mit funktionalisierten Kelchresonatoren

In vielen Bereichen der Lebenswissenschaften besteht ein großer Bedarf an Nachweismethoden für Stoffe mit biologischen Funktionalitäten. In der medizinischen Forschung und Diagnostik können dies beispielsweise Kandidaten für neue Medikamente oder auch Krankheitserreger sein. Im Bereich der Lebensmittelkontrolle sind Tests der Nahrungsmittel auf den Toxingehalt relevant. Ein weiteres Anwendungsbeispiel ist in der Umweltanalytik die Untersuchung von Trink- und Abwasser auf Schadstoffe [90].

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass mit Flüstergalerie-Resonatoren empfindliche Messungen von Änderungen der dielektrischen Resonatorumgebung möglich sind. Dieses Prinzip kann auch zum Nachweis von Molekülanlagerungen an den Sensor genutzt werden.

Sollen spezielle biologische Materialien mit diesen Sensoren nachgewiesen werden, ist das gezielte Anpassen der Oberflächeneigenschaften des Sensors notwendig. Mit dieser Biokonjugation des Sensors lässt sich das Anlagerungsverhalten von Molekülen beeinflussen. Somit ist der gezielte Nachweis bestimmter Moleküle möglich.

In diesem Kapitel wird zunächst ein kurzer Überblick über die verschiedenen Konzepte zum Nachweis von Molekülen gegeben, die für biologische Fragestellungen relevant sind. Anschließend werden zwei Methoden vorgestellt, die es erlauben, Rezeptor-Moleküle kovalent an die Oberfläche der PMMA-Mikrokelche zu binden. Diese Funktionalisierungsstrategien werden zunächst fluoreszenzmikroskopisch untersucht.

Danach wird die Eignung der funktionalisierten PMMA-Mikrokelche als Protein-

sensoren untersucht. Dazu wird die gezielte Anlagerung der Proteine durch eine Rezeptor-Ligand-Wechselwirkung an die Oberfläche des Resonators nachgewiesen, indem die spektrale Verschiebung der optischen Moden verfolgt wird.

5.1 Konzepte zur Moleküldetektion

In der Bioanalytik kann grundsätzlich zwischen markerbasierten und markerfreien Nachweismethoden unterschieden werden. Bei den markerbasierten Verfahren wird zunächst über einen Zwischenschritt der nachzuweisende Stoff an einen Marker gebunden. Diese Marker können beispielsweise Fluoreszenzfarbstoffe, Enzyme (ELISA) oder auch Radionuklide (Radioimmunassay) sein [91]. Sie liefern das zu detektierende Signal. Bei diesen Methoden sind quantitative Aussagen oft schwierig zu treffen, weil die Anbindung von mehreren Markern an ein einzelnes Molekül der Zielsubstanz nicht auszuschließen ist [92].

Markerfreie Detektionsmechanismen hingegen basieren auf inhärenten Merkmalen der Substanzen wie der Masse oder den dielektrischen Eigenschaften. Dadurch können Arbeitsschritte eingespart werden und eine Beeinflussung der nachzuweisenden Substanzen durch Marker kann ausgeschlossen werden. Darüber hinaus ist es mit markerfreien Methoden möglich, die Bindungskinetik des untersuchten Systems in Echtzeit zu erfassen. Weil das Detektionssignal bei markerfreien Nachweiskonzepten meist nicht von der absoluten Menge des Analyten abhängig ist, sind diese Konzepte prinzipiell skalierbar.

Bei markerfreien Detektionstechnologien kann zwischen mechanischen, elektrischen und optischen Sensoren unterschieden werden [6, 93]. Ein System ist aus den Entwicklungen der Rasterkraftmikroskopie hervorgegangen. Die Änderungen der mechanischen Eigenschaften eines Kantilevers durch Anlagern von Molekülen liefern hier das Messsignal. In statischen Anordnungen wird die Verbiegung des Kantilevers durch die zusätzliche Masse des Moleküls erfasst [94]. In anderen Konfigurationen wird der Kantilever zum Schwingen angeregt. Die Änderung der Resonanzfrequenz bei z.B. Zellanlagerungen wird hier zum Nachweis genutzt [95]. Auch Konzepte mit Halbleiter-Nanosäulen [96] oder bei Kohlenstoff-Nanoröhren [97, 98], bei denen die Änderung des Leitwertes zum Nachweis von Molekülanlagerungen genutzt wird, werden untersucht.

Die meisten optischen Sensoren zum markerfreien Nachweis biologischer Materialien

basieren auf einer Interaktion eines evaneszenten Feldes mit der nachzuweisenden Substanz. Es werden hier mehrere Konzepte verfolgt, die beispielsweise auf Mach-Zehnder-Interferometern [99] basieren oder mit photonischen Kristallen arbeiten [100]. Ein bereits kommerziell erhältliches Konzept basiert auf Oberflächenplasmonen [101]. Die kommerziellen Geräte erreichen Nachweisgrenzen von etwa 1 pg/mm^2 [6].

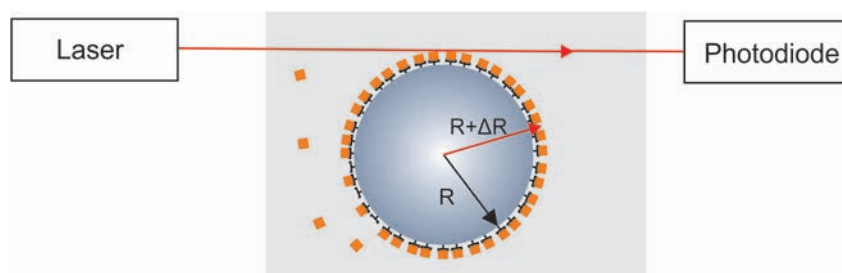


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Detektionsprinzips. Die Änderung der Resonanzwellenlänge durch die Anlagerung von Molekülen an den (funktionalisierten) Resonator kann im einfachsten Modell durch die Vergrößerung des Resonatorradius verstanden werden.

5.2 Biosensorik mit Flüstergalerie-Resonatoren

In resonanten Strukturen kann von der hohen Photonenlebenszeit profitiert werden. Die effektive Wechselwirkungslänge des Lichts mit der Umgebung ist deshalb im Vergleich zu den im vorherigen Abschnitt vorgestellten optischen Sensoren um ein Vielfaches erhöht.

Bei der Anlagerung einer homogenen Molekülschicht kann die Verschiebung der Resonanzfrequenz in einem einfachen geometrischen Bild verstanden werden. Die homogene Schicht aus Molekülen (mit gleichem Brechungsindex) vergrößert den Resonatorradius R um ΔR und führt somit nach Gleichung 2.1 zur Verschiebung $\Delta \lambda$ der Resonanzwellenlänge λ_0 .

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta R}{R} \quad (5.1)$$

Von Arnold et. al. [102] wurde in einem halbklassischen Modell der Einfluss eines einzelnen Partikels auf die Resonanzfrequenz mit einem störungstheoretischen Ansatz erster Ordnung beschrieben.

Der evaneszente Anteil des Feldes $\mathbf{E}_0(\mathbf{x})e^{-i\omega t}$ der Resonatormode induziert bei einem an der Resonatoroberfläche angelagerten Partikel ein Dipolmoment $\delta\mathbf{p}e^{-i\omega t}$. Hieraus resultiert eine Änderung der Photonenenergie um $\hbar\delta\omega = -\frac{1}{2}\delta\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_0^*(\mathbf{x}_i)$. Mit der Polarisierbarkeit α_{ex} des Partikels gilt $\delta\mathbf{p} = \alpha_{ex}\mathbf{E}_0(\mathbf{x}_i)$. Die Änderung der Energie wird nun auf die Gesamtenergie der Mode $2 \int \epsilon(\mathbf{x})|\mathbf{E}_0(\mathbf{x})|^2 dV$ bezogen. Es ergibt sich somit [102]:

$$\left(\frac{\delta\omega}{\omega}\right)_i = \frac{-\alpha_{ex}|\mathbf{E}_0(\mathbf{x}_i)|^2}{2 \int \epsilon(\mathbf{x})|\mathbf{E}_0(\mathbf{x})|^2 dV} \quad (5.2)$$

In der Regel lagern sich eine Vielzahl von Molekülen an die Resonatoroberfläche an. Die Summe der N diskreten Einzelbeiträge kann dann durch ein Integral über eine Oberflächendichte der Moleküle $\sigma_P = N/A$ genähert werden $\sum_i^N |\mathbf{E}_0(\mathbf{x}_i)|^2 = \sigma_P \int |\mathbf{E}_0(\mathbf{x})|^2 dA$. Für die Gesamtverschiebung der Resonanzfrequenz ergibt sich somit:

$$\frac{\delta\omega}{\omega} = \frac{-\alpha_{ex}\sigma_P}{2} \frac{\int |\mathbf{E}_0(\mathbf{x})|^2 dA}{\int \epsilon(\mathbf{x})|\mathbf{E}_0(\mathbf{x})|^2 dV} \quad (5.3)$$

Ist die Mode zum Großteil im Resonator lokalisiert, kann das Integral im Nenner von Gleichung 5.3 über das Resonatorvolumen gebildet werden.

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Kenngröße Brechungsindex-Sensitivität S_B eingeführt. Es wurde gezeigt, dass diese Größe zu η_{Umg} , also dem Verhältnis der Energie der Mode außerhalb des Resonators zur Gesamtenergie der Mode proportional ist ($S_B \approx \lambda/n_{eff} \cdot \eta_{Umg}$). Die Abnahme der Energie der optischen Mode außerhalb des Resonators kann durch einen exponentiellen Verlauf mit der Abklingkonstante L beschrieben werden (vgl. Abschnitt 2.1.1). Diese Abklingkonstante L kann durch $L = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{n_{res}^2 - n_{Umg}^2}}$ [103] genähert werden. Ist zudem der Resonator groß im Vergleich zur Abklingkonstante, gilt:

$$\eta_{Umg} = \frac{\int \epsilon_0 \epsilon_{Umg} |\mathbf{E}_0(\mathbf{x})|^2 dV_{Umg}}{\int \epsilon_0 \epsilon(\mathbf{x}) |\mathbf{E}_0(\mathbf{x})|^2 dV_{ges}} \approx \frac{\int n_{Umg}^2 |\mathbf{E}_0(\mathbf{x})|^2 dA \cdot L}{\int n_{Res}^2 |\mathbf{E}_0(\mathbf{x})|^2 dV_{res}} \quad (5.4)$$

Somit ergibt sich aus den Gleichungen 5.4 und 5.3 mit $\delta\omega/\omega \approx \delta\lambda/\lambda$:

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \sigma_P \alpha_{ex} \frac{2\pi \sqrt{n_r^2 - n_s^2} n_r}{\epsilon_0 \lambda^2 n_s^2} S_B \quad (5.5)$$

Die spektrale Verschiebung der optischen Mode aufgrund von Molekülanlagerungen ist proportional zur Oberflächenbedeckung σ_P und zur Volumen-Brechungsindex-Sensitivität S_B [104].

5.3 Oberflächenfunktionalisierung

Wird eine Materialoberfläche modifiziert, um diese mit zusätzlichen Funktionalitäten auszustatten, wird dieser Vorgang als Oberflächenfunktionalisierung bezeichnet. Für Biosensoren spielt diese Funktionalisierung eine wichtige Rolle, weil dadurch das Anlagerungsverhalten bestimmter Moleküle beeinflusst werden kann. Grundsätzlich können Moleküle durch Adsorption, durch Rezeptor-Ligand-Interaktion oder durch kovalentes Anbinden an der Sensoroberfläche immobilisiert werden [105].

Bei der Adsorption treten in der Regel nur van-der-Waals-Kräfte auf, diese Bindungen sind unspezifisch und relativ instabil. Auch bei der Rezeptor-Ligand-Interaktion tritt keine chemische Bindung auf. Die im Vergleich zur Adsorption deutlich erhöhte Stabilität der Bindung kann anschaulich durch komplementäre Geometrien der beiden Bindungspartner verstanden werden. Aus diesen komplementären Geometrien resultiert eine erhöhte Anzahl von van-der-Waals-Kontakten mit kurzer Reichweite und Wasserstoffbrückenbindungen [91]. Die relative Bindungsstärke des Komplexes wird als Affinität bezeichnet. Diese Ligand-Rezeptor-Interaktionen können sehr selektiv sein und deshalb gut zum Nachweis einer bestimmten Substanz eingesetzt werden. Für eine bestimmte nachzuweisende Substanz wird der komplementäre Bindungspartner im Funktionalisierungsschritt auf der Resonatoroberfläche aufgebracht. Dieser Rezeptor wiederum muss sehr stabil an der Oberfläche des Resonators gebunden sein. Deshalb sind hier kovalente Bindungsmechanismen zu bevorzugen [106].

Darüber hinaus müssen die Funktionalisierungsstrategien mit dem Sensorprinzip kompatibel sein. Dies erfordert bei WGM-Sensoren eine niedrige Absorption der verwendeten Substanzen im Spektralbereich, in dem der Resonator betrieben wird und dass die Funktionalisierung zu möglichst wenig Streuverlusten führt. Darüber hinaus müssen die Funktionalisierungssubstanzen innerhalb der Längenskalen des evaneszenten Feldes der Resonatormode liegen.

Die nachweisbare Konzentration einer bestimmten Substanz ist von der Affinität der Bindungspartner abhängig. Mit der Proteinkonzentration c_{Prot} und der Dissoziationskonstante K_d gilt für den Anteil der im Gleichgewicht besetzten Bindungsstellen $\rho = c_{Prot}/(K_d + c_{Prot})$ [107]. Das Sensorsignal ist in der Regel proportional

zur bedeckten Sensorfläche. Um möglichst niedrige Konzentrationen einer Substanz nachweisen zu können, ist somit eine hohe Bedeckungsdichte von Rezeptoren an der Sensoroberfläche und eine hohe Affinität der nachzuweisenden Substanz zum Rezeptor notwendig.

5.3.1 Biotin-Streptavidin als Modellsystem

Die in diesem Kapitel vorgestellte Methode zum Nachweis von Proteinen wurde am Modellsystem Biotin-Streptavidin untersucht.

Biotin, das auch als Vitamin H bezeichnet wird, ist ein Molekül mit einer molaren Masse $m_M=244 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Es ist circa 1,5 nm lang. Eine Vielzahl von Derivaten ist kommerziell erhältlich [108]. Über die Endgruppen der Derivate kann das Biotin kovalent an die Resonatoroberfläche gebunden werden. Dieser Vorgang wird oft als Biotinylierung bezeichnet [106].

Streptavidin ist ein Protein mit einer Molekülmasse von ca. $60.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und besitzt eine tetramere Struktur. Jede der vier Untereinheiten besteht aus 128 Aminosäuren und besitzt eine sehr große Affinität zu Biotin (Dissoziationskonstante K_d ca. 10^{-15} [109]). Das Tetramer bietet also vier Bindungsstellen zur Anbindung an Biotin. Die Biotin-Streptavidin-Bindung ist eine der stärksten nicht-kovalenten Bindungen in der Biologie. Der Komplex ist gegen Temperatur- und pH-Wert-Änderungen vergleichsweise stabil und wird in der Bioanalytik vielfältig verwendet. Im Vergleich zum ebenfalls sehr stark an Biotin bindende Avidin zeigt Streptavidin wenig unspezifische Anlagerung.

Mit dem Biotin-Streptavidin-System steht somit ein vergleichsweise robustes Testsystem zu Verfügung. Darüber hinaus bildet eine mit Streptavidin bedeckte Sensoroberfläche eine Plattform für mehrstufige Funktionalisierungsstrategien mit weiteren biotinylierten Substanzen.

5.4 Aminierung der Polymeroberfläche

Zur kovalenten Funktionalisierung von PMMA-Oberflächen werden verschiedene Methoden vorgeschlagen [110, 111, 112]. Der hier beschriebene Ansatz zur kovalenten Bindung von Biotin an PMMA wurde von Fixe et. al. [113] für Volumenmaterial eingeführt und in der Diplomarbeit von Saskia Becker an die Anforderungen der Kelchresonatoren angepasst [114]. Die Methode basiert auf der Aminierung der Oberfläche mit Hilfe von Hexamethyldiamid (kurz HMDA) und kommt mit vergleichsweise wenigen Prozessschritten aus.

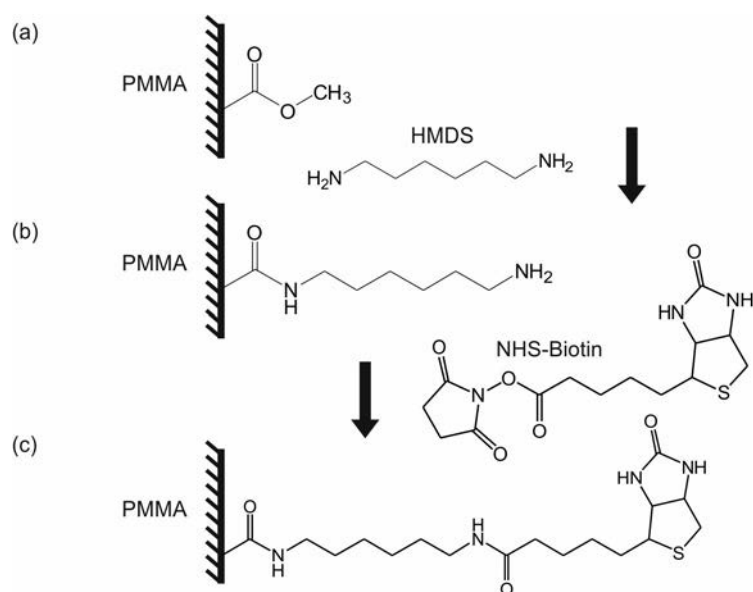


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Biotinylierung der PMMA-Oberfläche mit HMDA.

In Abbildung 5.2 ist schematisch die Biotinylierung der PMMA-Oberfläche mit HMDA dargestellt. Im ersten Schritt reagieren in einer basischen Umgebung die Methyl ester auf der PMMA-Oberfläche mit einer der Aminogruppen des HMDA und binden das Molekül kovalent an das Polymer. Es stehen nun Aminogruppen an der Oberfläche des Resonators zur Verfügung. An diese Aminogruppen kann NHS¹-Biotin kovalent anbinden.

Fluoresceinisothiocyanat (kurz FITC) ist ein dem Fluorescein verwandter Reaktivfarbstoff, der spezifisch an Aminogruppen bindet. Mit FITC kann also der Erfolg des Aminierungsschrittes (Abbildung 5.2(b)) überprüft werden. Abbildung 5.3 zeigt eine fluoreszenzmikroskopische Aufnahme eines aminierten Resonators, der an den FITC (Emissionsmaximum 518 nm) angebunden wurde. Die gleichmäßige Fluoreszenz des Reaktivfarbstoffes belegt eine homogene Verteilung der Aminogruppen auf der PMMA-Oberfläche.

Der Biotinylierungsschritt (Abbildung 5.2(c)) kann ebenfalls fluoreszenzmikroskopisch überprüft werden. Hierzu wird farbstoffmarkiertes Streptavidin auf die bioti-

¹N-Hydroxysuccinimid kurz NHS ist eine in der Biochemie häufig eingesetzte reaktive Gruppe zur kovalenten Bindung an Amine. Es ist eine Vielzahl von NHS-Derivaten kommerziell erhältlich.

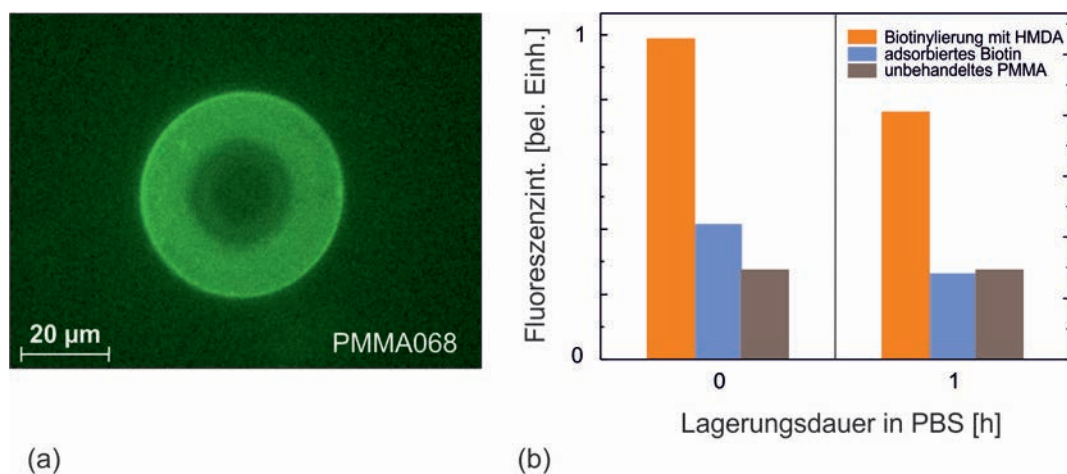


Abbildung 5.3: **(a)**: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme eines mit HMDA aminierten PMMA-Resonators. Zum Nachweis der Aminierung wurde FITC spezifisch angebunden. **(b)** Fluoreszenzintensität einer biotinylierten und einer unfunktionalisierten Probe im Vergleich ([114]).

nylierte Oberfläche gegeben. In Abbildung 5.3(b) ist die Intensität der Fluoreszenz einer biotinylierten mit einer unbehandelten Probe vergleichend dargestellt. Zusätzlich ist die zum Vergleich gemessene Eigenfluoreszenz [115] von PMMA aufgetragen. Nach einer Lagerung der Proben für eine Stunde in einem Phosphat-Puffer (PBS) hat sich bei der unfunktionalisierten Probe das nur adhäsiv gebundene Protein wieder abgelöst. Die Fluoreszenz geht auf das Niveau der Eigenfluoreszenz des Polymers zurück. Bei der funktionalisierten Probe hingegen nimmt die Intensität der Fluoreszenz nur leicht ab. Der Hauptteil der Proteine ist somit weiterhin an die PMMA-Oberfläche gebunden. Der leichte Rückgang der Fluoreszenz wird auf das Ablösen von nur adhäsiv gebundenen Proteinen zurückgeführt.

Mit dieser Methode ist es also mit wenigen Prozessschritten möglich, gleichzeitig eine Vielzahl von Resonatoren kovalent zu biotinylieren. Weil neben dem NHS-Biotin eine Vielzahl von weiteren NHS-Derivaten kommerziell erhältlich ist, stellt der Zwischenschritt der Aminierung der PMMA-Oberfläche zudem einen guten Ausgangspunkt für weitere kovalente Funktionalisierungsstrategien dar.

5.5 Räumlich selektive Funktionalisierung

Sollen verschiedene Substanzen auf einem Bauteil mit mehreren Resonatoren nachgewiesen werden, ist es notwendig, selektiv einzelne Resonatoren funktionalisieren zu können. Mit der im vorherigen Abschnitt diskutierten Methode ist dies unter Verwendung von Mikrodruck-Techniken möglich. Ein solcher Mikrodruck-Aufbau wurde vom, im Rahmen dieser Arbeit betreuten, Diplomanden Julian Fischer aufgebaut [116]. Auch Konzepte, die auf der *dip-pen nanolithography*-Technologie (DPN) basieren, wurden zur räumlich selektiven Funktionalisierung untersucht [117, 118]. Bei dieser seriellen Methode werden mit einer Rasterkraftmikroskop-Spitze Substanzen auf Oberflächen aufgebracht. Die aufgetragenen Substanzen haften allerdings nur durch weniger stabile Physisorptionsprozesse [118].

Mit der in diesem Abschnitt vorgestellten Methode kann vergleichsweise einfach eine kovalente und räumliche selektive Oberflächenfunktionalisierung erreicht werden. Sie basiert auf der Anbindung von Biotin mit Hilfe einer photoreaktiven Substanz. Durch gezielte Belichtung können einzelne Resonatoren funktionalisiert werden. Diese Vorgehensweise wird im Folgenden erläutert. Die Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit dem im Rahmen dieser Arbeit betreuten Diplomanden Martin Mai entstanden und wurden in [119] veröffentlicht.

5.5.1 Biotin-PEG₃-Benzophenon

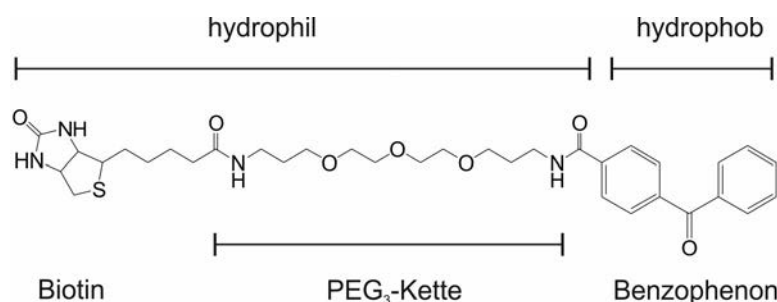


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung des heterobifunktionalen Moleküls (nach [106]). Das photoreaktive Molekül Benzophenon ist über einen Abstandhalter aus Polyethylenglykol mit dem Biotinmolekül verbunden.

Zur photoinduzierten Funktionalisierung der Kelch-Resonatoren wird das Benzophenon-Derivat Biotin – dPEG₃TM – Benzophenon (kurz: BPB) verwendet. Das Molekül ist 3,4 nm lang und setzt sich aus drei funktionellen Untereinheiten (siehe

Abbildung 5.4) zusammen [106]:

Benzophenon ist eine organische Verbindung, die als Photoinitiator verwendet werden kann. Die Absorptionsbanden um 252 nm und um 330 nm können dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang beziehungsweise dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet werden [120]. Bei Bestrahlung mit Licht der entsprechenden Wellenlängen können diradikalische Triplettzustände entstehen. Durch die Wechselwirkung des elektrophilen Sauerstoffatoms mit schwachen C-H- σ -Bindungen an der PMMA-Oberfläche kann ein Wasserstoffatom abgespalten werden. Es bildet sich eine O-H-Gruppe und das Benzophenon bindet über eine C-C-Bindung an die PMMA-Oberfläche [121]. Steht kein geeigneter Wasserstoff-Donor zur Verfügung, relaxiert Benzophenon in den Grundzustand. Die photochemische Reaktion ist also reversibel, Benzophenon kann im Gegensatz zu anderen photoreaktiven Molekülen erneut angeregt werden. Dies führt zu hohen Bindungswahrscheinlichkeiten im Vergleich zu anderen Photoinitiatoren. Benzophenon ist hydrophob.

Der Mittelteil des Derivats besteht aus drei (hydrophilen) Ethylenglykol-Einheiten (PEG₃) und dient als Abstandshalter. Er schließt gegenseitige negative Beeinflussung von Biotin und Benzophenon aus [106]. Das hydrophile Biotin bildet den eigentlichen Rezeptor für das nachzuweisende Streptavidin.

Durch die Kombination aus hydrophoben und hydrophilen Einheiten kann sich BPB selbstorganisiert mit dem Biotinteil nach außen ausrichten und sich somit den Bindungspartnern ideal anbieten.

Um die Schädigung des Biotins durch die Belichtung mit hochenergetischem UV-Licht zu vermeiden, wird trotz deutlich geringerer Absorption der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Benzophenons genutzt.

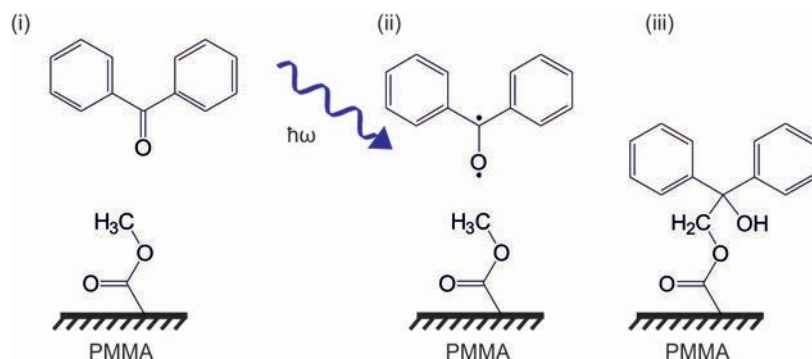


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der photoinduzierten Anbindung von Benzophenon an eine PMMA-Oberfläche: Durch Bestrahlung mit UV-Licht entsteht beim Benzophenon ein diradikalischer Triplettzustand (ii). Von der CH_3 -Endgruppe des PMMA wird ein Wasserstoffatom abgespalten. Somit kann das Benzophenonmolekül über eine C-C-Bindung an die PMMA-Oberfläche anbinden (iii)(nach [121]).

5.5.2 Verfahren zur photoinduzierten Funktionalisierung

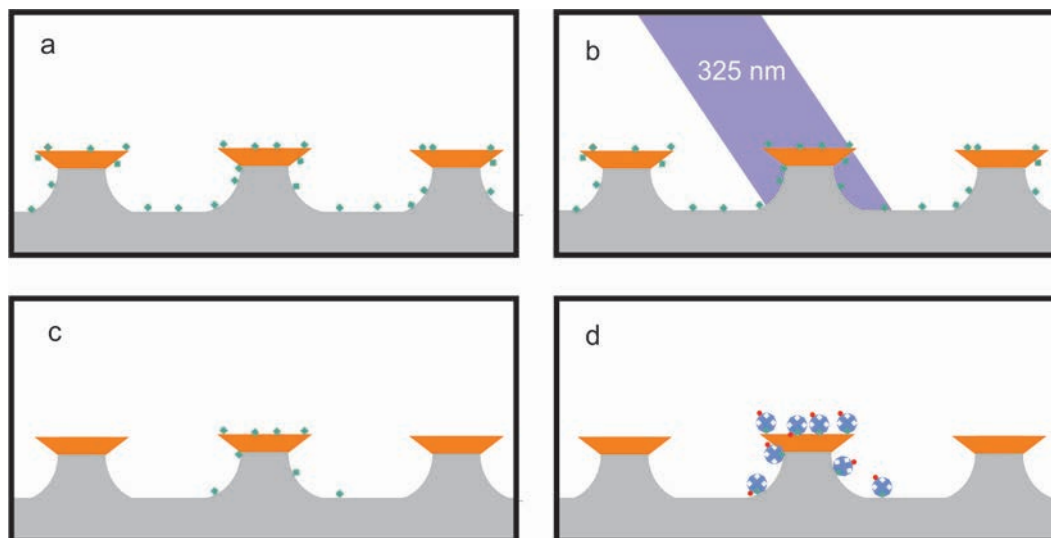


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der Methode zur räumlich selektiven Proteinanbindung: Das Benzophenon-Derivat wird flächig auf die Probe aufgebracht (a). Durch die Belichtung mit einem HeCd-Laser (325 nm) wird BPB kovalent an die Resonatoroberfläche gebunden (b). Danach werden nicht gebundene Moleküle ab gespült (c). Wird eine Streptavidinlösung auf die Resonatoren gegeben, bindet das Protein selektiv an die Biotinmoleküle im belichteten Bereich (d).

Zunächst wird BPB in einer Konzentration von etwa 500 nM in Ethanol gelöst. Mit einer Pipette werden wenige Mikroliter der Lösung auf ein Substrat mit Kelchresonatoren aufgebracht. Das Lösungsmittel verdunstet sehr schnell.

Zur Belichtung wird der Strahl eines HeCd-Lasers (Wellenlänge 325 nm) mit einer Quarzlinse auf die Probe fokussiert. Die Leistung des Lasers beträgt etwa 3 mW.

Der Strahldurchmesser auf der Probe wird im Bereich des Durchmessers der Resonatoren gewählt. Die Probe kann durch eine Mikroskopoptik beobachtet werden und wird mit Hilfe einer x-y-Verstelleinheit relativ zum Laserstrahl verschoben (siehe Abbildung 5.7). Somit ist es möglich, gezielt einzelne Resonatoren für die Belichtung auszuwählen und zu belichten.

Die einzelnen Resonatoren werden je für 120-240 s belichtet. Durch die gezielte Belichtung bindet die Benzophenonendgruppe des Photolinkers kovalent an die PMMA-Oberfläche. Der anschließende Spülschritt mit destilliertem Wasser entfernt den Großteil der ungebundenen BPB-Moleküle.

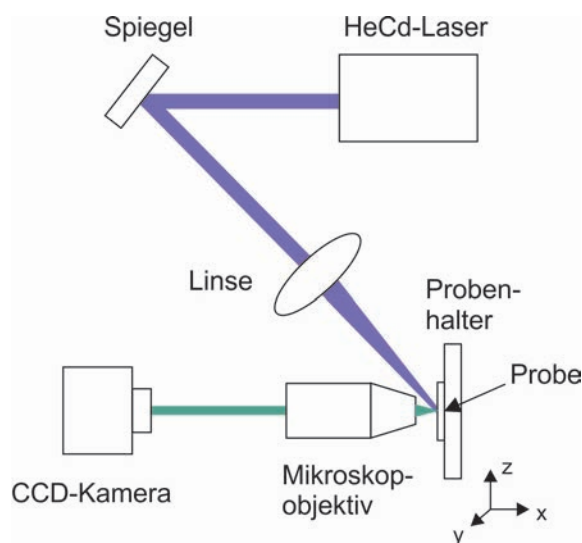


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung des Aufbaus zur räumlich selektiven Oberflächenfunktionalisierung. Das Licht eines HeCd-Lasers wird mit auf die Probe fokussiert. Die Probe kann durch ein Mikroskopobjektiv beobachtet werden. Mit Hilfe eines verfahrbaren Positionierendes kann die Probe relativ zum Laserstrahl verfahren werden und somit können gezielt einzelne Resonatoren zur Belichtung ausgewählt werden.

5.5.3 Fluoreszenzmikroskopische Untersuchung

Um die Biotinylierung mit der im vorherigen Abschnitt vorgestellten Photofunktionalisierungsmethode zu überprüfen, wurden die belichteten Substrate zunächst fluoreszenzmikroskopisch untersucht. Abbildung 5.8(a) zeigt eine solche Aufnahme. In einem Feld mit zwölf PMMA-Resonatoren wurden zwei Polymerkelche (Nummer eins und sechs) durch das im vorherigen Abschnitt beschriebene Verfahren selektiv funktionalisiert. Anschließend wurde die gesamte Probe mit Streptavidin, das mit dem Farbstoff Atto532 (Absorptionsmaximum 532 nm, Fluoreszenzmaximum 553 nm [122]) markiert ist, flächig benetzt und inkubiert. Dabei wurden Proteinkonzentrationen im Bereich von 10-30 nM eingesetzt. Die Probe wurde anschließend mit destilliertem Wasser gereinigt, um ungebundenes Streptavidin wieder zu entfernen. In der fluoreszenzmikroskopischen Aufnahme sind wegen der Eigenfluoreszenz des Polymers [115] alle zwölf Resonatoren zu erkennen. Bei den Resonatoren eins und sechs ist allerdings im Vergleich zu den unfunktionalisierten Resonatoren eine deutlich erhöhte Fluoreszenzintensität feststellbar. Ist der Strahldurchmesser größer als der Resonator, werden auch Teile des Siliziumsubstrates belichtet. Auch hier

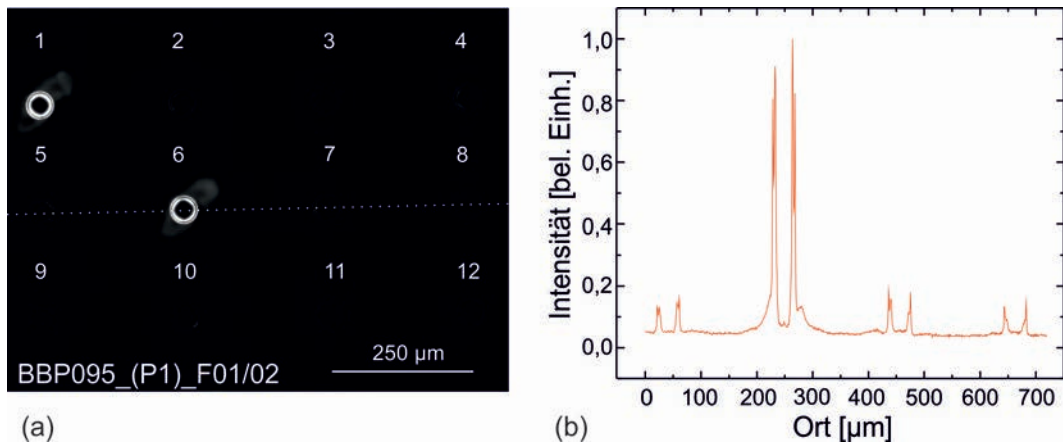


Abbildung 5.8: **(a)**: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme eines Resonatorenfeldes. Zwei Resonatoren wurden mit BPB funktionalisiert. Auf das gesamte Feld wurde anschließend Streptavidin-Atto532 gegeben und danach mit Wasser gespült. Die unfunktionalisierten Resonatoren sind aufgrund der Eigenfluoreszenz des PMMA zu erkennen. Die beiden funktionalisierten Resonatoren zeigen im Vergleich zu den unbelichteten Bereichen eine deutlich stärkere Fluoreszenz. In **(b)** ist das Intensitätsprofil entlang der in **(a)** eingezeichneten Linie dargestellt. Die Fluoreszenzintensität ist bei den belichteten Resonatoren fast eine Größenordnung größer.

kommt es zu einer photoinduzierten Bindung [123]. Die leicht elongierte Form des belichteten Bereichs entsteht durch das nicht senkrechte Einstrahlen des Lasers. In Abbildung 5.8(b) ist die Intensität entlang der in (a) markierten Linie dargestellt. Die Intensität der Fluoreszenz der zuvor funktionalisierten Resonatoren ist etwa eine Größenordnung größer als die der unbelichteten Mikrokolche. Es kann somit von einer im Wesentlichen selektiven Bindung des markierten Proteins an die funktionalisierte Polymer-Oberfläche ausgegangen werden.

Die Güte der Resonatormoden nach der Funktionalisierung mit BPB ist nur wenig geringer als die Güte der unbehandelten Resonatoren. Der Q-Faktor der funktionalisierten Resonatoren in wässriger Umgebung beträgt $1 \cdot 10^5$. Bei vergleichbaren unfunktionalisierten Resonatoren wurden Werte bis $3,3 \cdot 10^5$ erreicht. Der verringerte Q-Faktor ist wahrscheinlich vor allem durch zusätzliche Streuverluste aufgrund der Verschmutzung der Resonatoren durch die zusätzlichen Prozessschritte zu erklären. Die vorgestellte Methode ist nicht auf das Biotin-Streptavidin-System beschränkt. Wird beim Benzophenon-Derivat statt Biotin eine andere funktionelle Endgruppe gewählt, können für eine Vielzahl weiterer Substanzen Bindungspartner auf die Oberfläche aufgebracht werden. Werden Resonatoren auf einem Substrat mit unterschiedlichen Rezeptormolekülen funktionalisiert, können mehrere Substanzen durch

ein Sensorsystem nachgewiesen werden und ermöglichen somit parallele Detektion.

5.6 Protein-Detektion mit photofunktionalisierten PMMA-Kelchen

Im diesem Abschnitt werden Experimente zum Nachweis einer Protein-Anlagerung mit funktionalisierten Mikrokelchen gezeigt. Dazu wurden die photofunktionalisierten Resonatoren in den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Messaufbau eingebracht. Zunächst wurde die Probenkammer mit Wasser gespült. Anschließend wurde Streptavidin in einer Konzentration von 75 nM in Wasser gelöst, mit der Peristaltikpumpe durch die Probenkammer gespült und gelangte somit zu den Resonatoren. Insgesamt wurden 5 ml der Proteinlösung mit einer Geschwindigkeit von 89 $\mu\text{l}/\text{min}$ durch die Probenkammer gespült. In Abbildung 5.9 ist die Verschiebung der Resonanzwellenlänge einer optischen Mode durch die Anlagerung von Streptavidin dargestellt. Sobald sich das Streptavidin an den Resonator anlagert, beginnt die optische Mode sich spektral zu höheren Wellenlängen zu verschieben. Diese spektrale Verschiebung erreicht nach etwa 80 Minuten ein Sättigungsniveau. Die Gesamtverschiebung erreicht dann einen Wert von 285 pm.

Wie in Abschnitt 5.2 gezeigt wurde, ist die Wellenlängenverschiebung proportional zur Oberflächenbedeckung $[104]^2$.

Aus der Wellenlängenverschiebung im gesättigten Zustand kann mit Hilfe von Gleichung 5.5 die Bedeckung der Resonatoroberfläche mit Streptavidin σ_{Stv} berechnet werden. Mit der Polarisierbarkeit des Proteins $\alpha_{ex,Stv} = 4\pi\epsilon_0 3.3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$ [124] und dem Messwert von $S_B=31 \text{ nm}/\text{RIU}$ ergibt sich nach Gleichung 5.5 ein Wert von $3,96 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Zum Vergleich wurde mit Größenangaben aus kristallographischen Untersuchungen [125] eine maximale Bedeckung geometrisch abgeschätzt. Es ergibt sich hierbei ein Wert von $\sigma_{est} = 3.85 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich mindestens eine komplette Monolage Streptavidin angelagert hat. Nachdem das Sättigungsniveau erreicht ist, wird die Probenkammer mit destilliertem Wasser gespült. Die Resonatormode bleibt dabei spektral an der gleichen Position. Das Streptavidin löst sich also nicht wieder von der Resonatoroberfläche. Dies bestätigt sowohl die stabile Anbindung des Biotins an den Resonator als auch die starke Affinität von Streptavidin an Biotin.

²Wegen der sehr hohen Affinität von Streptavidin zu Biotin wird erwartet, dass die Oberflächenbedeckung in Sättigung nahezu unabhängig von der Konzentration des Proteins ist.

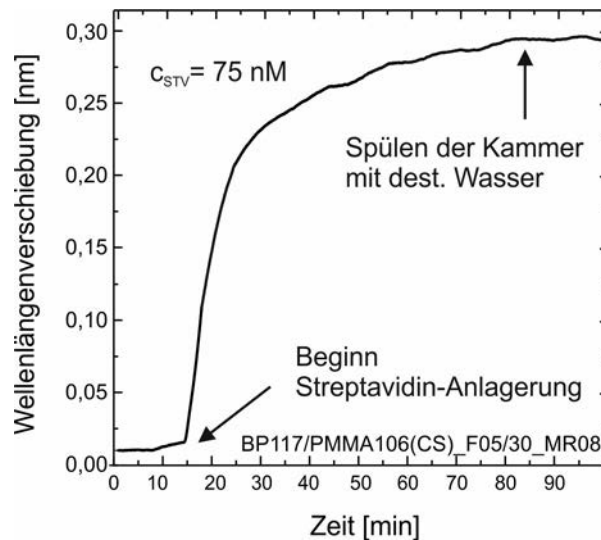


Abbildung 5.9: Detektionssignal bei der Anlagerung von Streptavidin (STV) in wässriger Lösung (Konzentration 75 nM) an einem mit Biotin-PEG-Benzophenon funktionalisierten Polymerresonator. Die Resonanzwellenlänge verschiebt sich insgesamt um etwa 285 pm. Beim anschließenden Spülen der Probenkammer mit destilliertem Wasser bleibt die spektrale Position unverändert (nach [119]). Das Streptavidin ist also fest an die funktionalisierte Resonatoroberfläche gebunden.

In Abbildung 5.10 wird ein weiteres Sensogramm dargestellt. Der hier verwendete Kelchresonator wurde ebenso mit BPB-funktionalisiert, allerdings nach der Funktionalisierung drei Wochen gekühlt (4°C) gelagert. Hier wurde eine Streptavidin-Lösung in einer Konzentration von 500 nM zum Resonator gegeben. Die Proteinkonzentration ist im Vergleich zu dem in Abbildung 5.9 gezeigten Versuch höher, daher steigt das Signal schneller an. Allerdings erreicht die Verschiebung schon nach etwa 90 pm das Sättigungsniveau. Es lagern sich trotz der höheren Konzentration weniger Proteine an die Resonatoroberfläche an, es wird also nur noch ein wesentlich niedrigerer Bedeckungsgrad von etwa 30 % erreicht. Wie im zuvor diskutierten Versuch wurde nach Erreichen des Sättigungsniveaus die Kammer mit Wasser gespült³. Beim Nachspülen der Probe mit destilliertem Wasser geht die Wellenlängenverschiebung um etwa 20 pm zurück. Dies wird auf das teilweise Ablösen nur adhesiv gebundener Proteine zurückgeführt. Sowohl das niedrigere Sättigungsniveau als auch der

³Die leichte Schwankung im Signal beim Spülen ist durch die vorübergehende Änderung der Faserposition bedingt.

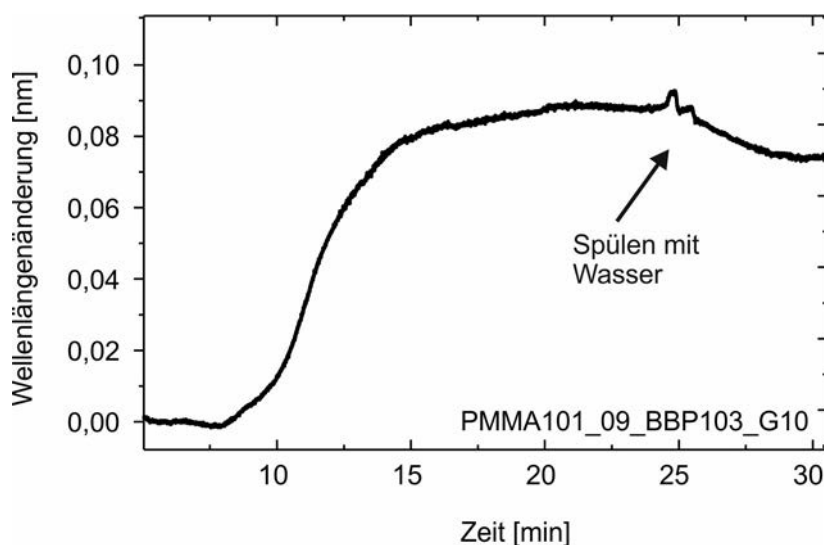


Abbildung 5.10: Anlagerung von Streptavidin ($c=500$ nM) an einen Kelch, der nach der Funktionalisierung über mehrere Wochen gelagert wurde. Das im Vergleich niedrigere Sättigungsniveau der spektralen Verschiebung von etwa 90 pm ist auf eine nicht vollständige Funktionalisierung der Oberfläche zurückzuführen. Beim Spülen mit destilliertem Wasser löst sich ein Teil der lose angelagerten Proteine wieder von der Resonatoroberfläche ab.

leichte Rückgang der spektralen Verschiebung deuten auf die teilweise Degeneration der Bindungspartner an der PMMA-Oberfläche durch die Lagerung hin. Diese teilweise Degeneration der Funktionalisierung durch Lagerung konnte durch fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen bestätigt werden.

Detektionsgrenze

Analog zur Detektionsgrenze für Brechungsindexänderungen (siehe Abschnitt 4.4), kann ein Wert für die kleinste nachweisbare Oberflächendeckung σ_{min} abgeschätzt werden. Aus Gleichung 5.5 und $D_{min} = R/S_B$ folgt:

$$\sigma_{min} = \left(\frac{n_{Umg}^2}{n_{Res} \sqrt{n_{Res}^2 - n_{Umg}^2}} \frac{\epsilon_0 \lambda}{2\pi \alpha_{ex}} \right) D_{min} \quad (5.6)$$

Für die kleinste nachweisbare Oberflächenbedeckung ergibt sich ein Wert von $\sigma_{min} \approx$

$4,8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Mit dem Molekulargewicht von Streptavidin (60 kDa) kann daraus für Streptavidin ein Massendetektionslimit von 5 pg/mm^2 ermittelt werden. Aus einer geometrischen Abschätzung der effektiven Sensoroberfläche⁴ von $A_{eff} \approx 450 \text{ }\mu\text{m}^2$ ergibt sich für Streptavidin die minimal nachweisbare Masse von 2,2 fg.

5.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde auf die Anwendung von Polymer-Resonatoren zur markierfreien Detektion biologischer Substanzen eingegangen. Um eine stabile und gezielte Bindung von Proteinen an die Resonatoren zu ermöglichen, wurden Strategien zur kovalenten Funktionalisierung der PMMA-Oberfläche entwickelt. Eine Methode basiert auf der Aminierung des Polymerkerns mit Hexametylendiamin (kurz HMDA). An die dadurch an der Oberfläche zur Verfügung stehenden Aminogruppen konnte NHS-Biotin kovalent gebunden werden. Mit dieser Methode können größere Flächen kovalent biotinyliert werden. Der Zwischenschritt der Aminierung der PMMA-Oberfläche stellt zudem einen guten Ausgangspunkt für die kovalente Anbindung anderer Rezeptoren dar.

Des Weiteren wurde eine Methode zur räumlich selektiven Biokonjugation der PMMA-Mikrokerns entwickelt. Sie basiert auf einem photoreaktiven Prozess, bei dem durch UV-Belichtung der Rezeptor kovalent an die Resonatoroberfläche gebunden wird. Durch die Belichtung mit einem fokussierten Laserstrahl ist es möglich, gezielt einzelne Resonatoren auf einem Substrat kovalent zu funktionalisieren. Die erfolgreiche Funktionalisierung konnte durch Untersuchungen mit einem Fluoreszenzmikroskop nachgewiesen werden.

Mit Hilfe dieser entwickelten Funktionalisierungsmethoden wurden nun erfolgreich Sensoren zum Protein-Nachweis verwirklicht. Hier bindet das Protein Streptavidin aus der Analyt-Lösung durch eine stabile Rezeptor-Ligand-Interaktion an die Resonatoroberfläche und führt zur Verschiebung der spektralen Position der optischen Moden. Mit der zeitabhängigen Messung der Wellenänderung konnte der Anlagerungsprozess in Echtzeit verfolgt werden. Aus dem Sättigungsniveau im Sensogramm konnte auf eine Anlagerung mindestens einer Monolage Streptavidin geschlossen werden. Daraus kann ein sehr hoher Bedeckungsgrad der Resonatoroberfläche mit dem Rezeptor abgeleitet werden.

Für die Detektionsgrenze von Streptavidin wurde ein Wert von $\approx \sigma_{\min} = 4,8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$

⁴Diese Fläche wird durch die Oberfläche eines Torus mit $R=21 \text{ }\mu\text{m}$ und $r=0,55 \text{ }\mu\text{m}$ nach oben abgeschätzt.

ermittelt, was einem Massendetektionslimit von etwa 5 pg/mm^2 entspricht. Es können somit ähnlich gute Ergebnisse wie bei Mikrokapillar-Resonatoren [126] erzielt werden. Im Vergleich zu interferometrischen und zu anderen parallel herstellbaren resonatorbasierten Sensoren kann eine niedrigere Detektionsgrenze erreicht werden. PMMA-Mikroresonatoren stellen somit eine gute Basis für parallele Nachweise verschiedener Substanzen in einem kostengünstigen Bauteil dar.

Kapitel 6

Gekoppelte Kelchresonatoren als photonische Moleküle

In den bisherigen Kapiteln wurde auf das Modenspektrum einzelner Resonatoren eingegangen. Werden jedoch zwei oder mehr dieser Resonatoren optisch aneinander gekoppelt, kommt es zu einer Reihe weiterer Effekte.

Die Eigenschaften der Moden in einzelnen Resonatoren sind denen elektronischer Zustände in Atomen sehr ähnlich (siehe Abschnitt 2.1). Führt man diese Analogie weiter, so können durch das Koppeln mehrerer Resonatoren sogenannte photonische Moleküle [30] entstehen. Durch die reduzierte Symmetrie werden die in den Einzelsystemen bestehenden Entartungen der optischen Moden teilweise aufgehoben. Die Kontrolle der Kopplungsbedingungen ermöglicht es die Modenstruktur der photonischen Moleküle gezielt zu beeinflussen.

Diese Systeme aus gekoppelten Resonatoren können zum Beispiel zur Herstellung verstimmbarer Filter genutzt werden [127]. Auch in der Sensorik kann von den besonderen Eigenschaften von photonischen Molekülen profitiert werden. So wurde von Boriskina et al. [11] ein System aus zwei gekoppelten Resonatoren vorgeschlagen, mit dem es möglich ist, Änderungen der Resonanzwellenlänge durch spezifische Anlagerungen von Molekülen von Änderungen zu unterscheiden, die durch die Veränderung des Brechungsindex des umgebenden Mediums verursacht werden.

In dieser Arbeit wurden zwei Ansätze verfolgt, mit denen es möglich ist, zwei oder mehr Polymer-Resonatoren miteinander zu koppeln. Eine dieser Methoden basiert auf der Verwendung freihängender Resonatoren. Hierzu werden die auf einem Substrat prozessierten Resonatoren abgelöst und können dann zu gekoppelten Systemen angeordnet werden. Beim zweiten Ansatz werden die Resonatoren in Reihen schiefwinklig zur bevorzugten Bruchrichtung auf dem Siliziumsubstrat orientiert und das

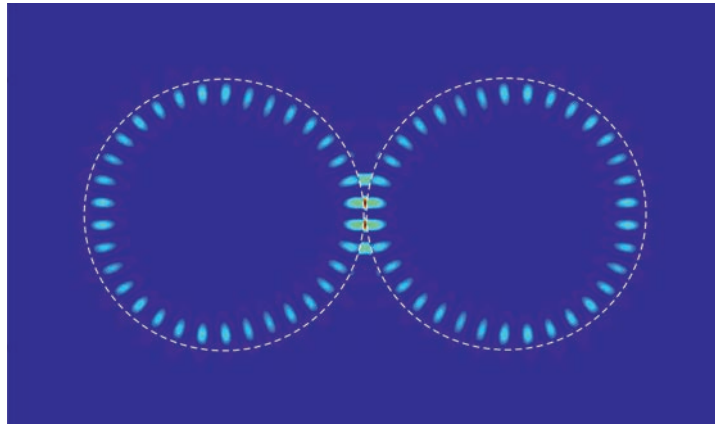


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Energiedichteverteilung einer TE-Mode in einem gekoppelten Resonatoren-Paar (nach [32]). Es lässt sich eine deutliche Feldüberhöhung im Bereich des Kopplungsspalts erkennen. Die Mode interagiert also hier stärker mit der Umgebung. In Sensoranwendungen kann von der daraus folgenden höheren Sensitivität dieser Mode auf Änderungen der dielektrischen Eigenschaften im Kopplungsspalt profitiert werden.

Substrat nach der Strukturierung gebrochen. Somit ragen dann einzelne Resonatoren über die Substratkante hinaus und können an einen weiteren Resonator auf einem anderen Substrat gekoppelt werden. Beide Methoden ermöglichen es, die Kopplungsabstände zu variieren und somit die Modenstruktur des Systems zu kontrollieren.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst grundlegende Eigenschaften gekoppelter Resonatorsysteme vorgestellt und es wird auf mögliche Anwendungen eingegangen. Es werden die beiden bereits erwähnten Methoden zur Realisierung gekoppelter Systeme vorgestellt und experimentelle Ergebnisse zu den optischen Eigenschaften präsentiert.

6.1 Grundlegende Eigenschaften von photonischen Molekülen

Werden zwei WGM-Resonatoren soweit aneinander angenähert, dass das Feld der optischen Moden des einen Resonators mit dem des anderen Resonators räumlich überlappt, kann die Leistung in den gegenüberliegenden Resonator transferiert werden. In Abhängigkeit von der spektralen und räumlichen Überlappung der Ein-

zelmoden können verschiedene Effekte auftreten. So können beispielsweise durch gezieltes Positionieren aktiver Resonatoren der freie Spektralbereich und die Abstrahlcharakteristik dieser Mikro-Laser-Systeme modifiziert werden [128, 43].

Werden eine Vielzahl von Resonatoren in einer Reihe angeordnet, entstehen Wellenleiter aus gekoppelten Resonatoren, sogenannte CROWs¹. Mit diesen Wellenleitern ist es möglich sehr kompakte optische Verzögerungsleitungen zu realisieren [129]. Die Gruppengeschwindigkeit des Lichts kann in solchen Strukturen durch das Einstellen der Kopplungsstärke zwischen den einzelnen Resonatoren (z.B. über die Variation der Kopplungsspaltbreite) manipuliert werden [130].

Ist die Kopplung der spektral überlappenden optischen Moden der einzelnen Resonatoren groß im Vergleich zu den Verlusten, können sogenannte Supermoden entstehen. Diese Moden erstrecken sich über beide Resonatoren und können eine spektrale Aufspaltung zeigen. Die im gekoppelten System aufgespaltenen Moden können in Analogie zu Molekülorbitalen behandelt werden [30]. Entsprechend wird bei der niederenergetischen Mode von einer bindenden und bei der höherenergetischen von einer antibindenden Mode gesprochen [131]. Analog zu den Molekülorbitalen befindet sich bei der bindenden Mode ein Intensitätsbauch im Spalt zwischen den beiden Resonatoren, bei antibindenden Moden ein Intensitätsknoten [132]. Daher ist die bindende Mode sensitiver auf eine Änderung der Polarisierbarkeit im Kopplungsspalt als die antibindende Mode.

6.1.1 Analytische Beschreibung der Modenaufspaltung

Die zeitliche Entwicklung der Feldamplituden $a_{1,2}$ von zwei an eine Faser gekoppelten Resonatoren (siehe Abb. 6.2) kann mit einem Ansatz analog zu Abschnitt 2.4 beschrieben werden [133]. Mit den Dissipationsraten $\kappa_{1,2}$ und den Resonanzfrequenzen $\omega_{1,2}$ ergibt sich für den Resonator, in den Licht über eine Glasfaser eingekoppelt wird:

$$\frac{da_1}{dt} = \alpha_1 a_1 - i g a_2 - \sqrt{\kappa_c} a_{in} \quad (6.1)$$

Und für den zweiten Resonator gilt entsprechend:

$$\frac{da_2}{dt} = \alpha_2 a_2 - i g a_1 \quad (6.2)$$

Des Weiteren gilt $\alpha_{1,2} = i\Omega_{1,2} - \kappa_{1,2}/2$. Hierbei steht $\Omega_{1,2}$ für die Frequenzdifferenz

¹vom englischen Begriff *coupled-resonator optical waveguide*

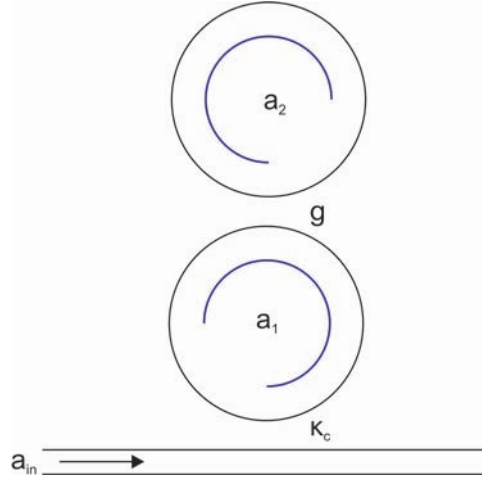


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung zweier mit der Kopplungskonstante g gekoppelter optischer Resonatoren. Licht wird über eine ausgedünnte Glasfaser evaneszent in den unteren Resonator eingekoppelt.

zwischen dem Eingangssignal a_{in} und den Resonanzfrequenzen.

Die Kopplungskonstante g hängt von der räumlichen Überlappung der evaneszenten Felder der Moden [134] und somit auch von der Breite des Kopplungsspalt ab.

Die Eigenfrequenzen ω_{\pm} der Supermoden ergeben sich mit $\alpha'_{1,2} = -i\omega_{1,2} - \kappa_{1,2}/2$ zu:

$$\omega_{\pm} = \frac{i(\alpha'_1 + \alpha'_2)}{2} \pm \sqrt{g^2 - \frac{(\alpha'_1 - \alpha'_2)^2}{4}} \quad (6.3)$$

Die Aufspaltung der Moden ist gegeben durch $\delta = |\omega_+ - \omega_-| = \sqrt{4g^2 - (\alpha'_1 - \alpha'_2)^2}$. Für den Fall der Koresonanz ($\omega_1 = \omega_2$) ergibt sich somit für die Aufspaltung:

$$\delta_{\omega_1=\omega_2} = \sqrt{4g^2 - \frac{(\kappa_1 - \kappa_2)^2}{4}} \quad (6.4)$$

Für $g < |\kappa_1 - \kappa_2|/4$ wird δ imaginär; die Frequenzaufspaltung verschwindet somit. Bei $g > |\kappa_1 - \kappa_2|/4$ ergibt sich ein reelles δ ; die Kopplung der optischen Moden führt zum kohärenten Transfer der Photonen und somit zum Austausch von Energie zwischen den beiden Resonatoren.

Mit steigender Kopplungskonstante, also abnehmendem räumlichen Abstand der Resonatoren, vergrößert sich die spektrale Aufspaltung der Moden. Für die Überlappung zweier Resonatormoden, deren Feld im Kopplungsspalt exponentiell abfällt (siehe Abschnitt 2.1.1), steigt der Kopplungskoeffizient – und somit die Aufspaltung – daher ebenso exponentiell mit abnehmender Kopplungsspaltbreite an [47].

Die Verluste der delokalisierten Moden ergeben sich zunächst aus dem Durchschnitt der Verluste der Moden der Einzelresonatoren [135]. Bei kleiner werdendem Abstand können Moden des einen Resonators allerdings auch mit höherer Wahrscheinlichkeit in Leckmoden des anderen Resonators einkoppeln oder durch Streuung zusätzliche Verluste erfahren [133].

Die Kopplung optischer Moden wurde in der Literatur anhand verschiedener optischer Resonatorkonzepte, wie beispielsweise gekoppelter Bragg-Kavitäten [30, 136] oder photonischer Kristalle mit Defekten [137], untersucht. Auch Systeme aus gekoppelten Flüstergalerie-Resonatoren wurden realisiert [133, 138]. In der Literatur diskutierte Systeme auf Basis von Polymeren wurden lithographisch strukturiert [78, 129] und sind in ihren Kopplungseigenschaften durch die Fabrikationsparameter festgelegt. Zudem führt bei diesem Herstellungsverfahren ein thermisches Nachbehandeln (zur Verbesserung der Oberflächenqualität) zur Entkopplung der Strukturen, da die mit dem Aufschmelzprozess verbundene Geometrieänderung den Kopplungsspalt zu stark vergrößert. Die optischen Güten solcher Strukturen sind entsprechend limitiert.

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Ansätzen werden die Resonatoren zunächst auf Substraten hergestellt und thermisch geglättet, können aber danach dennoch flexibel zueinander angeordnet werden.

6.2 Freihängende Polymer-Resonatoren

Um die Kopplung mehrerer Resonatoren in flexibler Anordnung zu ermöglichen, wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt, Polymer-Resonatoren vom Siliziumsubstrat abzulösen. Diese abgelösten Resonatoren können mit anderen Resonatoren auf einem Substrat zu photonischen Molekülen kombiniert werden. Die Herstellung und optische Charakterisierung dieser freien Resonatoren wurden in Zusammenarbeit mit Steffen Schlör im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt [139].

6.2.1 Herstellung frei beweglicher Polymer-Resonatoren

Zur Fabrikation von frei beweglichen Resonatoren werden Kelchresonatoren mit einem Durchmesser von circa $90\ \mu\text{m}$ nach dem in Abschnitt 2.5 beschriebenen Verfahren auf einem Siliziumsubstrat hergestellt (Abb. 6.3 (a)). Auf diesem Substrat wird neben den Resonatoren ein aus Kupferdraht gefertigter Halter fixiert. Mit dem Ende

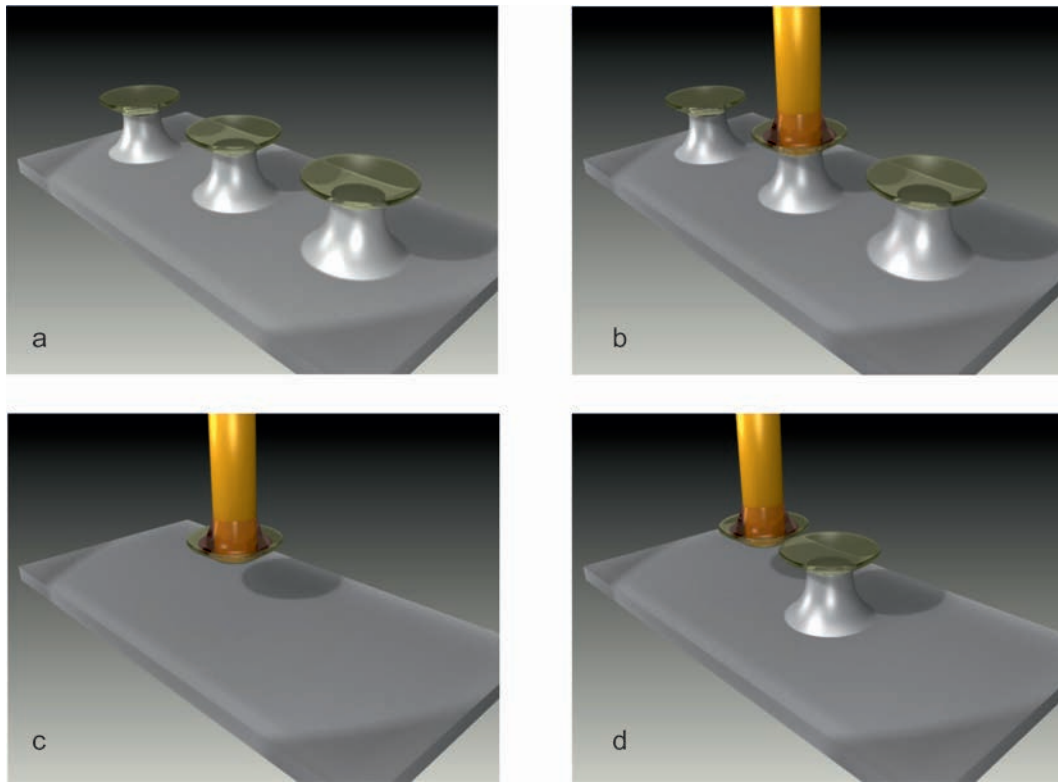


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Kopplung zweier Resonatoren: Einem auf Silizium hergestellten Kelchresonator (a) wird ein Golddraht an die Mitte des Resonators angenähert und mit UV-aushärtbarem Kleber befestigt (b). Durch einen zweiten Ätzschritt wird der Fuß des Resonators entfernt (c). Der nun freie Resonator kann an andere Resonatoren angenähert werden (d).

eines Golddrahtes (Durchmesser $50\ \mu\text{m}$), der in einem Drahtkontaktiergerät² fixiert ist, wird ein Tropfen eines UV-aushärtbaren Klebers aufgenommen. Der Draht wird nun mit Hilfe der präzisen Verschiebeeinheiten des Drahtkontaktiergerätes in der Mitte eines Resonatorkelches positioniert (Abb. 6.3 (b)). Durch Belichtung mit einem UV-Diodenlaser ($375\ \text{nm}$) wird der Kleber nun ausgehärtet. Abbildung 6.4(a) zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme zweier Kelchresonatoren. An den rechten Resonator wurde ein Golddraht angeklebt.

Das andere Ende des Drahtes wird am Kupferhalter befestigt. Um die Zerstörung des Resonators durch Zugspannungen zu vermeiden, wird der Draht zwischen Resonator und Kupferhalter zur Zugentlastung gebogen. Der Draht ist nun mit dem Polymer-Resonator fest verbunden und der Siliziumfuß kann mit einem zweiten

²englisch: *wire-bonder*

XeF₂-Ätzschritt komplett entfernt werden. Der Resonator hängt nun frei am Kupferhalter fixierten Golddraht (Abb. 6.3 (c)).

Weitere Details zur Fabrikation können der Bachelor-Arbeit von Steffen Schlör entnommen werden [139].

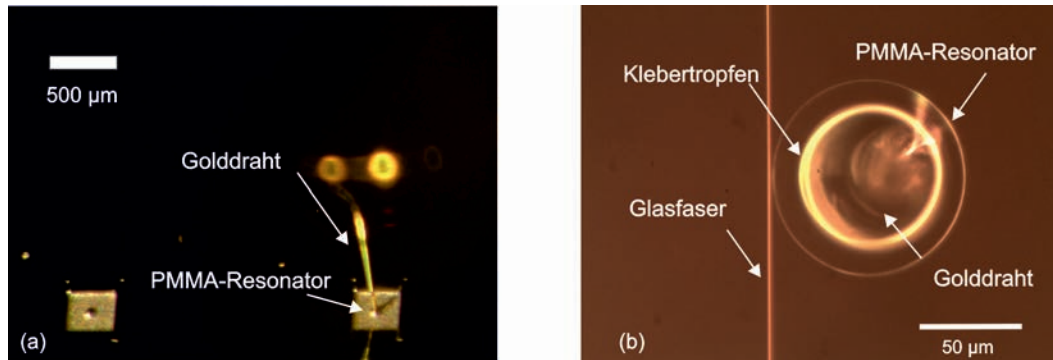


Abbildung 6.4: Lichtmikroskopische Aufnahmen: (a) Resonator mit befestigtem Golddraht. (b) Frei beweglicher Resonator, an den eine ausgedünnte Glasfaser zur Lichteinkopplung angenähert wurde.

6.2.2 Charakterisierung von einzelnen freien Resonatoren

Zur Charakterisierung wird ein freier Resonator vom Kupferhalter gelöst und an einem Arm befestigt, der mit Hilfe einer Verschiebeeinheit beweglich ist. Die Länge des Golddrahtes wird dabei sehr kurz gehalten (<1 mm), um mechanische Schwingungen des Resonators am Draht zu reduzieren. Nun kann der Resonator an eine ausgedünnte Faser angenähert werden. Mit Hilfe des in Abschnitt 3.2 beschriebenen Messaufbaus können die freien Resonatoren charakterisiert werden. Die lichtmikroskopische Aufnahme 6.4(b) zeigt einen freien Resonator mit einem Durchmesser von circa $90 \mu\text{m}$. Der Klebepunkt hat einen Durchmesser von circa $65 \mu\text{m}$ und ist somit ausreichend weit vom modenführenden Rand des Kelches entfernt.

Ein typisches Modenspektrum im infraroten Spektralbereich ist in Abbildung 6.5(a) zu sehen. Deutlich lassen sich die lorentzförmigen Minima in der Transmission erkennen. Neben den Grundmoden werden auch höhere Moden angeregt. Der freie Spektralbereich beträgt $4,5 \text{ nm}$. Die Q-Faktoren der Moden wurden aus den Halbwertsbreiten der Minima bestimmt und erreichen Werte bis $Q = 2,6 \cdot 10^5$. Sie sind somit vergleichbar groß wie der Q-Faktor der Resonatoren dieses Durchmessers auf

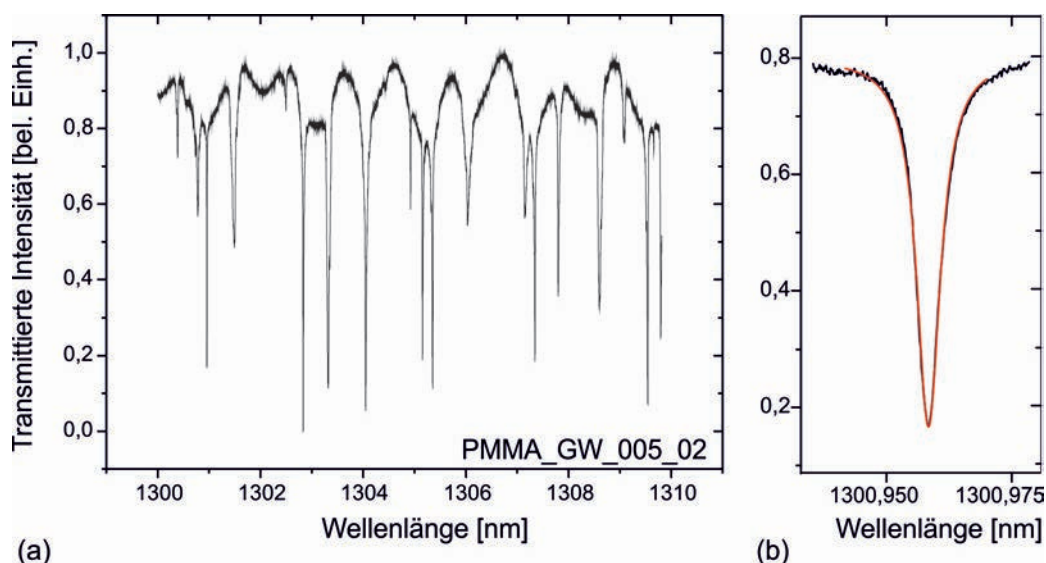


Abbildung 6.5: (a) Modenstruktur eines freibeweglichen Resonators. Der freie Spektralbereich beträgt etwa 4,5 nm. (b) Lorentzförmige Anpassung an ein Minimum im Spektrum. Q-Faktoren erreichen Werte in der Größenordnung 10^5 (nach [140]).

Silizium-Substrat (siehe Kapitel 3) vor dem Ablösen. Golddraht und Kleber im Zentrum des Resonators beeinflussen die optischen Eigenschaften also nicht.

6.2.3 Kopplung zu photonischen Molekülen

Zunächst wird die ausgedünnte Glasfaser an einen Kelch auf einem Substrat angenähert. Der freie Resonator wird dann auf der der Faser gegenüberliegenden Seite des Kelches positioniert (wie in Abbildung 6.3 (d) schematisch gezeigt). Befinden sich die beiden Resonatoren in einer Ebene und ist der Kopplungsabstand klein genug, werden Resonanzen beider Resonatoren im Transmissionsspektrum sichtbar.

In Abbildung 6.6 sind Transmissionsspektren der ausgedünnten Glasfaser, die zum einen an die jeweils einzelnen Resonatoren (freier Resonator rot, substratgebundener Resonator blau) und zum anderen an das gekoppelte System (schwarz) angenähert wurde, vergleichend dargestellt.

Im Spektrum des gekoppelten Systems können Moden der einzelnen Resonatoren wiedergefunden werden. In rötlicher Farbe sind die Resonanzen des einzelnen, freien Resonators hinterlegt, die auch im Spektrum des photonischen Moleküls zu sehen sind. Resonanzen, die sowohl im einzelnen substratgebundenen Resonator als auch

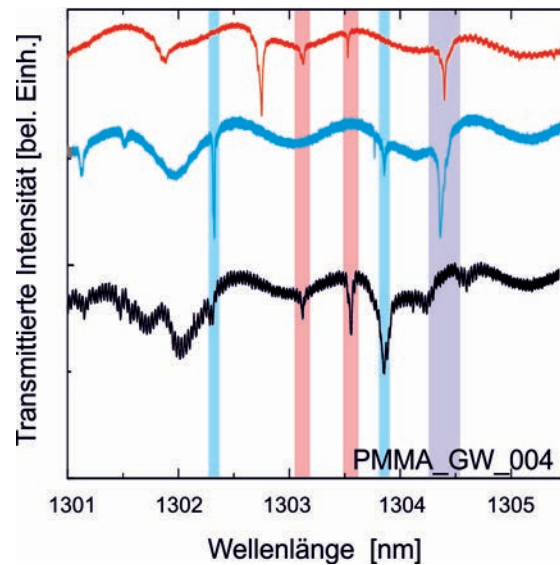


Abbildung 6.6: Transmissionsspektren durch eine ausgedünnte Glasfaser in unterschiedlichen Konfigurationen (nach [140]). Das Spektrum des freien Resonators ist in rot dargestellt, das des substratgebundenen in blau. Im Spektrum des Gesamtsystems (schwarz) können Moden beider Resonatoren identifiziert werden.

im kombinierten System auftreten, sind bläulich markiert.

Die Q-Faktoren der Moden im Resonatorsystem sind niedriger als bei Vermessung der einzelnen Resonatoren. Der Q-Faktor der Moden der Einzelresonatoren reduziert sich durch die Einkopplung in Leck-Moden des jeweils anderen Resonators aufgrund dessen räumlicher Nähe. Die Halbwertsbreiten der Resonanzen im gekoppelten System sind bis zu fünfmal größer als bei den Moden im ungekoppelten Zustand.

Weisen die beiden Einzelsysteme Resonanzen bei der gleichen Wellenlänge auf (lila hinterlegter Bereich), verschwindet im Transmissionsspektrum des gekoppelten Systems an dieser spektralen Position die Resonanz. Die Moden in den einzelnen Resonatoren besitzen Halbwertsbreiten von 14 bzw. 39 pm. Seitlich dieser spektralen Position treten zwei neue Minima mit einem spektralen Abstand von 350 pm auf. Diese neu auftretenden seitlichen Minima sind mit 137 pm und 116 pm Halbwertsbreite deutlich breiter. Dies kann durch Verluste in Leckmoden aber auch Streuverluste, wie oben diskutiert, begründet sein. Der große spektrale Abstand und die deutliche Reduktion der Q-Faktoren sprechen für eine große Kopplungskonstante.

Die Aufspaltung von zwei spektral überlappenden Moden wurde nun abhängig von der Kopplungskonstante untersucht. Mit piezo-unterstützten Verschiebetischen kann die Position der Resonatoren mit einer Genauigkeit im Submikrometerbereich kontrolliert werden. Abbildung 6.7 zeigt das Spektrum für verschiedene Resonatorabstände. Die ausgedünnte Glasfaser ist an den substratgebundenen Resonator angenähert. Zunächst ist der zweite Resonator weit entfernt und somit optisch entkoppelt (Abb. 6.7 (i)). Mit abnehmendem Abstand steigt die Kopplung zwischen den beiden Resonatoren und die Mode spaltet auf (Abb. 6.7 (ii)). Wird der Abstand weiter verringert (Abb. 6.7 (iii)), steigt die Kopplungskonstante und somit die Aufspaltung von 16 auf etwa 45 pm. Auch hier kann die Abnahme des Q-Faktors mit geringer werdendem Kopplungsabstand beobachtet werden (nach [140]).

Allerdings zeigten sich in der Praxis auch die Grenzen dieses Systems: Zwar ist es in der Wahl der Resonatoranordnung sehr flexibel, allerdings ist es auch sehr sensitiv auf mechanische Schwingungen. Da sich der Draht leicht verbiegen kann, ist ein reproduzierbares Anfahren bestimmter Kopplungsabstände schwierig. Deshalb wurde ein weiterer Ansatz verfolgt, auf den im folgenden Abschnitt genauer eingegangen wird.

6.3 Kopplung von Kelchresonatoren am Substratrand

Die zweite Methode zur Realisierung gekoppelter Resonatorsysteme mit kontrollierbarem Kopplungsspalt wird in diesem Abschnitt vorgestellt. Mit dieser Methode können zwei Resonatoren mechanisch sehr stabil aneinander angenähert werden. Zudem wird die Temperaturabhängigkeit der spektralen Position der optischen Moden zur Verstimmung der Resonanzfrequenzen eingesetzt. Die Ergebnisse zur Kopplung

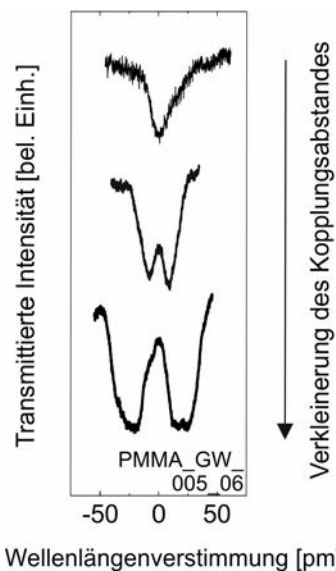


Abbildung 6.7: Durch die Verkleinerung des Abstandes zwischen den Resonatoren kommt es zur Aufspaltung der Resonanz. Die Größe der Aufspaltung steigt mit abnehmender Kopplungsspaltbreite (nach [140]).

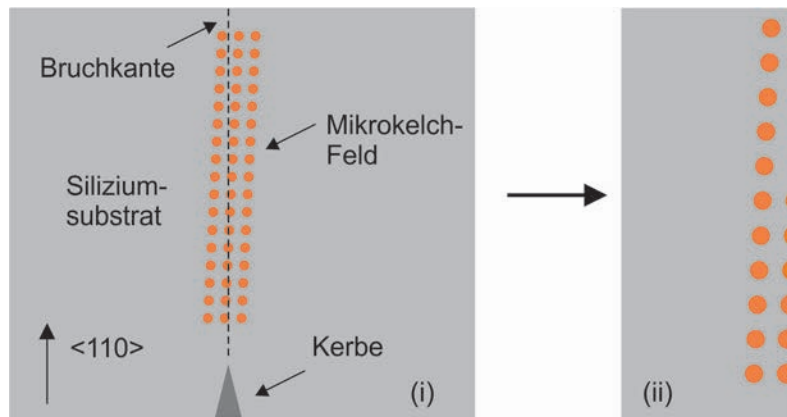


Abbildung 6.8: Schematische Darstellung des Herstellungsverfahrens von Resonatoren an der Substratkante. Die Resonatoren werden schiefwinklig zur bevorzugten Bruchrichtung von Silizium angeordnet (i). Das Substrat wird am Rand eingeritzt und gebrochen. Nach dem Brechen stehen einige Resonatoren direkt an der Bruchkante (ii)

von Kelchresonatoren am Substratrand sind in Zusammenarbeit mit Martin Mai im Rahmen seiner Diplomarbeit entstanden [80].

6.3.1 Erläuterung des Herstellungsverfahrens

Die Resonatoren werden nach der üblichen in Abschnitt 2.5 eingeführten Methode hergestellt. Dabei werden die Resonatorenreihen im Lithographieschritt auf dem Siliziumsubstrat schiefwinklig zur (110)-Richtung des Siliziums angeordnet (siehe Abb. 6.8). Zwischen den einzelnen Resonatoren wird ein Versatz von $5\ \mu\text{m}$ gewählt. Am Substratrand wird anschließend gezielt mit einer Diamantspitze eine Kerbe eingebracht und das Substrat entlang der (110)-Richtung gebrochen. Die Kerbe wird manuell eingeritzt und kann sub-Millimeter-genau positioniert werden. Durch die Anordnung der versetzten Resonatoren in mehreren parallelen Reihen wird gewährleistet, dass nach dem Brechen des Substrates mindestens ein Resonator direkt an der neuen Kante steht und der lichtführende Teil des Kelches über den Substratrand hinausragt. In Abbildung 6.9 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Teilstücks des Siliziumsubstrates gezeigt. Bei einigen Resonatoren ist das Substrat direkt am bzw. im Silizium-Fuß des Kelches gebrochen. Der Kelchrand ragt über das Substrat hinaus.

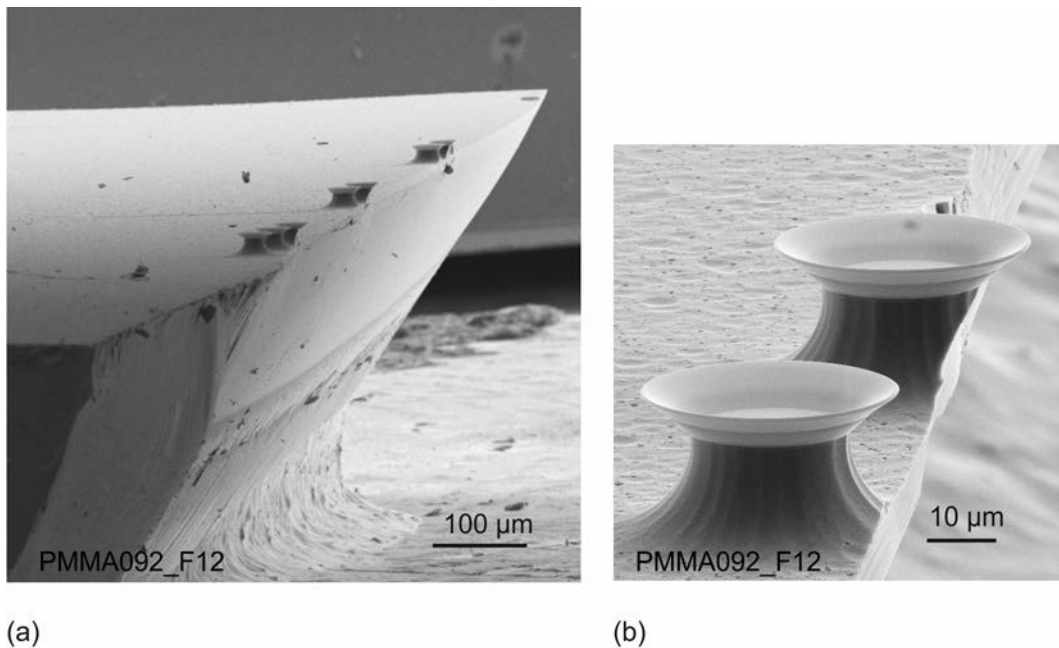


Abbildung 6.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines gezielt gebrochenen Substrates. Die Kelchresonatoren stehen nun am Rand des Substrates. Der lichtführende Teil ragt über die Kante hinaus und kann an einen weiteren Resonator gekoppelt werden.

6.3.2 Nachweis der Modenaufspaltung im gekoppelten System

Zur Untersuchung von gekoppelten Systemen wird der im Abschnitt 3.2 beschriebene faseroptische Messaufbau durch einen Piezo-Verschiebetisch erweitert. Ein Substrat wird auf den temperaturgeregelten Probenstisch gelegt. Ein weiteres Substrat kann mit Hilfe des Verschiebetisches mit einer Auflösung von 20 nm relativ zum ersten Substrat positioniert werden. Es ist somit möglich, die Faser und Resonatoren in unterschiedlichen Konfigurationen aneinander zu koppeln.

In Abbildung 6.10 (a) ist die Anordnung zur Untersuchung eines photonischen Moleküls aus zwei Kelchresonatoren schematisch dargestellt. Die ausgedünnte Glasfaser wird an den Resonator auf dem festen Probenstisch (Resonator 1) angenähert. Das zweite Substrat (Resonator 2) befindet sich auf einem zweiten Probenhalter, dessen Position mit einer Piezo-Verschiebeeinheit verändert werden kann. Im Allgemeinen

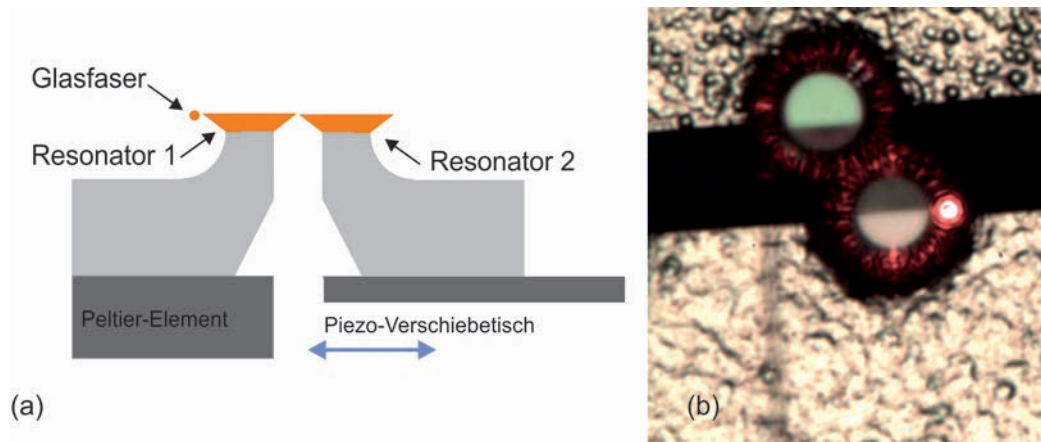


Abbildung 6.10: **(a)**: Schematische Darstellung der Kopplung zweier Resonatoren am Substratrand. Ein Resonator kann mit einem Peltier-Element thermisch verstimmt werden. Mit einem Piezo-Verschiebetisch kann der Abstand der Resonatoren variiert werden. In **(b)** ist eine lichtmikroskopische Aufnahme zweier gekoppelter Resonatoren gezeigt. Licht im Spektralbereich um 635 nm wird mit einer ausgedünnten Glasfaser über den oberen Resonator in das photonische Molekül eingekoppelt.

sind die Resonanzen der einzelnen Resonatoren durch leichte Abweichungen in den Resonatorradien gegeneinander verschoben. Durch die Änderung der Temperatur des Resonators 1 kann dessen Resonanzspektrum verschoben werden (siehe Abschnitt 4.4.2) und somit in spektrale Überlappung mit Moden von Resonator 2 gebracht werden.

Abbildung 6.10 (b) zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme zweier gekoppelter Resonatoren, die sich jeweils an der Kante eines Substrates befinden. Bei beiden Resonatoren ist ein Teil des Fußes abgebrochen. Die Resonatoren ragen fast zur Hälfte über die Substratkante hinaus und können deshalb sehr gut aneinander gekoppelt werden. Licht im Spektralbereich um 635 nm wird über eine ausgedünnte Glasfaser in das photonische Molekül eingekoppelt und ist nun in beiden Resonatoren sichtbar (siehe Abb. 6.10 (b)).

Verstimmung des Modenspektrums durch Temperaturänderung

In Abbildung 6.11 ist ein Transmissionsspektrum einer ausgedünnten Glasfaser gezeigt, die an ein Resonatoren-Paar angenähert wurde. Das in die Glasfaser einge-

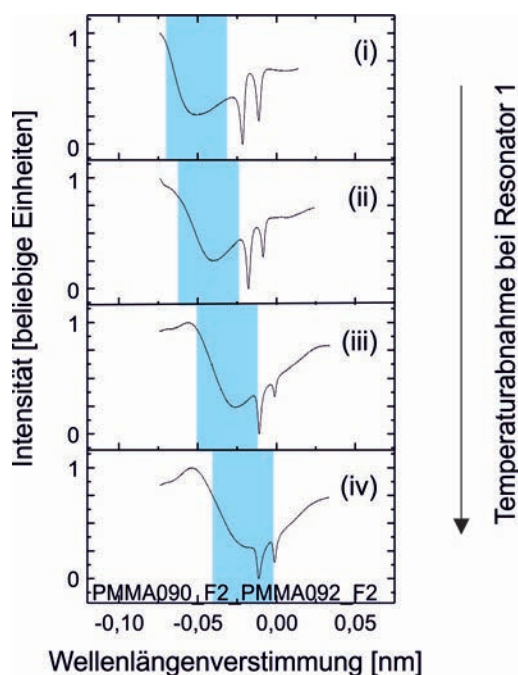


Abbildung 6.11: Transmissionsspektrum einer Glasfaser, die an zwei Resonatoren direkt angenähert wurde. Die hinterlegte Resonanz kann durch Veränderung der Resonatortemperatur relativ zu den anderen spektral verschoben werden.

koppelte Licht wird um die Zentralwellenlänge von etwa 635 nm verstimmt. Es sind drei Minima im Transmissionsspektrum zu erkennen. Das blau hinterlegte, breite Minimum kann einer Resonanz des Resonators 1 zugeordnet werden. Die schmalere Resonanzen gehören zu Resonator 2. Die Temperatur des Probenbügels, auf dem sich Resonator 1 befindet, wurde von Abbildung 6.11 (i) nach (iv) um etwa 1°C reduziert.

Durch die Verringerung der Temperatur kann die Mode von Resonator 1 zu größeren Wellenlängen verschoben werden. Die spektrale Position der Moden von Resonator 2 verschiebt sich ebenfalls leicht, da durch die räumliche Nähe der beiden Resonatoren das System nicht vollständig thermisch entkoppelt ist. Dennoch kann der relative spektrale Abstand der Moden durch die Veränderung der Temperatur gesteuert werden. Die Moden der verschiedenen Resonatoren spalten trotz spektraler Überlappung nicht auf. Dies kann auf den großen Unterschied der Halbwertsbreiten der Moden zurückgeführt werden (siehe Abschnitt 6.1.1). Darüber hinaus ist es möglich, dass die beiden Moden eine unterschiedliche Polarisation besitzen und deshalb nicht wechselwirken können [141].

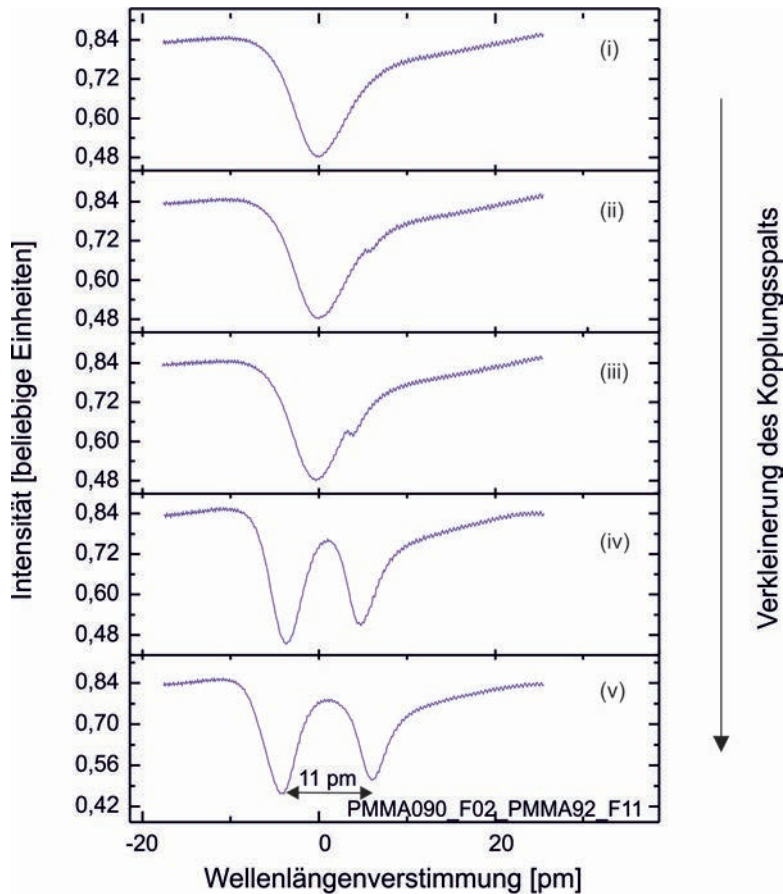


Abbildung 6.12: Transmissionsspektren einer Glasfaser die an zwei Kelchresonatoren angekoppelt wurde. Zunächst (Spektrum (i)) sind die Resonatoren noch entkoppelt. Es ist nur eine Resonanz sichtbar. Wird der Abstand verringert, lässt sich eine Mode des zweiten Resonators erkennen (ii). Beim weiteren Annähern des zweiten Resonators an den ersten auf dem etwas wärmeren Probenstück wird die Resonanz leicht blauverschoben (iii). Wird Abstand weiter verringert spalten die Moden auf (iv). Durch eine weiteres Verkleinern des Kopplungspaltes kann die Aufspaltung vergrößert werden.

Kopplungsspaltabhängige Modenaufspaltung

Zur Untersuchung der Modenaufspaltung im gekoppelten System in Abhängigkeit der Kopplungsspaltbreite werden zwei Resonatoren mit Moden vergleichbarer Güte an spektral ähnlicher Position ausgewählt. Zunächst wird die Glasfaser an den Resonator 1 angenähert. Die Temperatur des Probenstisches wird leicht über der Raumtemperatur gewählt. Abbildung 6.12 (i) zeigt eine Resonanz des einzelnen Kelches. Nun wird sukzessive der Abstand der Resonatoren verringert. In 6.12 (ii) lässt sich die Resonanz des zweiten Resonators bereits erkennen. Durch weiteres Annähern von Resonator 2 an den etwas wärmeren Probenstisch wird dessen Resonanzfrequenz blauverschoben (Abb. 6.12 (iii)). In Abbildung 6.12 (iv) sind die beiden Moden der Einzelresonatoren spektral überlappend. Zudem ist durch das weitere Verkleinern des Abstands zwischen den Resonatoren die Kopplungskonstante soweit erhöht (siehe Abschnitt 6.1.1), dass die Resonanzmoden aufspalten (Abb. 6.12 (iv)). Durch weiteres Verkleinern des Kopplungsspaltess steigt die Transferrate der Photonen weiter, die Aufspaltung vergrößert sich (Abb. 6.12 (v)). Der spektrale Abstand der aufgespaltenen Moden beträgt 11 pm. Dies entspricht bei 635 nm einer Aufspaltungsfrequenz von $\delta/2\pi = 8,2$ GHz und ist somit mit den in der Literatur berichteten Werten für gekoppelte Toroid-Resonatoren vergleichbar [133].

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden zwei Ansätze zur Kopplung optischer Kelchresonatoren vorgestellt, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit realisiert wurden. Diese photonischen Moleküle wurden auf ihre optischen Eigenschaften untersucht.

Der erste Ansatz beruht auf dem Ablösen des Polymer-Resonators vom Substrat. Hierzu wurden feine Golddrähte im Zentrum der Resonatoren befestigt und der Siliziumfuß anschließend durch einen zweiten XeF_2 -Ätzschrift komplett entfernt. Der Resonator kann dann an einem Draht frei bewegt werden. Dadurch ist es mit dieser Methode möglich, sehr flexibel Systeme aus mehreren Resonatoren aufzubauen. Auch photonische Moleküle aus mehr als zwei Resonatoren sind hiermit realisierbar. Allerdings ist diese Methode sehr sensitiv auf äußere Einflüsse, wie zum Beispiel mechanische Schwingungen. Aus einem Substrat gebundenen und einem freien Resonator konnte ein gekoppeltes System von Polymer-Resonatoren realisiert werden. Bei der zweiten Methode wird mit Resonatoren an der Kante eines Siliziumsubstrates gearbeitet. Bei diesen Resonatoren ragt ein Teil über die Substratkante hinaus. Dies wird durch gezieltes Brechen der Siliziumsubstrate erreicht. So können zwei Resonatoren mechanisch stabil aneinander angenähert werden. Durch thermisches Verstimmen konnten die Moden in spektrale Überlappung gebracht werden. Durch

die Veränderung des Abstandes zwischen den beiden Resonatoren konnten die Kopplungsstärke und somit die spektrale Aufspaltung der Moden variiert werden.

Beide Methoden sind also grundsätzlich zum Aufbau photonischer Moleküle geeignet und könnten zukünftig auch kombiniert eingesetzt werden. Gerade die freien Resonatoren am Draht sind auf einwirkende Kräfte sehr empfindlich. Somit ist diese Methode für Anwendungen in der Biosensorik weniger gut geeignet. Können die Umgebungsbedingungen hinreichend gut kontrolliert werden, bietet das System eine Basis zur Untersuchung optomechanischer Eigenschaften gekoppelter Systeme [142]. In Hinblick auf Anwendungen im Sensorikbereich bietet sich wegen der deutlich geringeren mechanischen Empfindlichkeit die Methode der Kelchresonatoren am Substratrand an. Durch die Prozessierung auf getrennten Substraten ist es hier darüber hinaus einfach möglich, nur einen der beiden gekoppelten Resonatoren zu funktionalisieren. Mit einem solchen System ist es möglich, spezifische Bindungsereignisse von sonstigen Änderungen der dielektrischen Umgebung zu unterscheiden [11].

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Im Zentrum der vorliegenden Arbeit standen polymere Flüstergalerie-Resonatoren und deren Anwendung als Sensoren. Polymer-Kelchresonatoren und ausgedünnte Glasfasern zur Lichteinkopplung wurden im Rahmen dieser Arbeit hergestellt. Durch optische Untersuchungen wurden Kenngrößen ermittelt, die für eine Verwendung als Sensor relevant sind. Mit funktionalisierten Kelchresonatoren konnten Proteinsensoren verwirklicht werden. Neben einzelnen Resonatoren wurden Systeme von gekoppelten Kelchresonatoren untersucht.

Die optischen Resonatoren werden mit Elektronenstrahl-Lithographie direkt in eine Schicht des thermoplastischen Polymers PMMA auf einem Siliziumsubstrat strukturiert. Durch selektives Ätzen des Siliziums mit Xenondifluorid (XeF_2) werden die PMMA-Scheiben unterätzt. Im anschließenden thermischen Prozess führen Verspannungen im Materialsystem zur Glättung der Resonatoroberfläche. Hierdurch ergibt sich auch die typische Kelchform.

Zur effizienten Einkopplung von Licht in die Resonatoren wurden ausgedünnte Glasfasern verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Anlage aufgebaut, mit der aus kommerziellen, monomodigen Glasfasern diese ausgedünnten Glasfasern hergestellt werden können. In einem automatisierten Prozess werden kommerzielle Glasfasern lokal erhitzt und in die Länge gezogen. Die Glasfaser kann dabei auf einen Taillen-Durchmesser im sub-Mikrometer-Bereich verjüngt werden. Über das evaneszente Feld der durch den Brechungsindexkontrast zu Luft geführten Glasfasernmoden kann an Resonatormoden angekoppelt werden.

Mit einem Messaufbau auf der Basis dieser ausgedünnten Glasfasern wurden die optischen Eigenschaften der Resonatoren im infraroten und im sichtbaren Spektralbereich untersucht. Im Wellenlängenbereich um 1310 nm können Flüstergaleriemoden mit Q-Faktoren von etwa $Q = 3 \cdot 10^6$ nachgewiesen werden. Verluste durch Absorption im dielektrischen Material begrenzen die Photonenlebenszeit in diesem Spektral-

bereich. Wegen der geringeren Absorptionsverluste erreichen die optischen Moden im Spektralbereich um 635 nm höhere Q-Faktoren. Der höchste experimentell nachgewiesene Q-Faktor erreicht Werte bis zu $Q = 1,3 \cdot 10^7$ und ist durch Streuverluste limitiert. In wässriger Umgebung werden bei den untersuchten Resonatoren wegen des niedrigeren Brechungsindexkontrastes zwischen Resonator und Umgebung die Strahlungsverluste dominant.

Für die Untersuchungen der Sensoreigenschaften der Polymer-Kelchresonatoren wurde der Messaufbau so erweitert, dass mit einer Peristaltikpumpe Flüssigkeit in den den Resonator umgebenden Probenraum gepumpt werden kann. Durch Variation des Brechungsindex der umgebenden Flüssigkeit konnte die Sensitivität des Systems bestimmt werden. Es ergaben sich Sensitivitäten von etwa $S_B = 30 \text{ nm/RIU}$ für Kelchresonatoren mit etwa 40 μm Durchmesser, bei einer Wellenlänge von 635 nm. Des Weiteren wurde die minimale Auflösung des Sensors bestimmt. Den größten Einfluss, der das Auflösungsvermögen begrenzt, haben die temperaturabhängigen Schwankungen der Modenposition. Die Auflösung ist also durch die Genauigkeit der Temperaturregelung der Probenkammer limitiert. Aus den Messwerten für Auflösung und Sensitivität konnte für Brechungsindexänderungen eine Nachweisgrenze von $1,1 \cdot 10^{-5}$ RIU bestimmt werden.

Um die Polymer-Kelche zum markerfreien Nachweis von Proteinen einsetzen zu können, mussten Strategien zur Modifizierung der Resonatoroberfläche entwickelt werden. Für das Modell-System Biotin-Streptavidin wurden zwei Methoden vorgestellt, mit denen es möglich ist, die PMMA-Mikroresonatoren kovalent zu funktionalisieren. Bei der einen Methode wird zunächst die PMMA-Oberfläche aminiert. In einem zweiten Schritt kann dann der Rezeptor kovalent an diese aminierte Oberfläche gebunden werden. Dieses Verfahren kann großflächig auf ganze Substrate angewendet werden. Darüber hinaus wurde eine Methode zur lokalen Funktionalisierung einzelner Resonatoren auf einem Substrat entwickelt. Diese Methode basiert auf einem photoreaktiven Prozess. Durch die Belichtung mit einem fokussierten Laserstrahl können Rezeptormoleküle gezielt an einzelne Resonatoren kovalent gebunden werden.

Mit den funktionalisierten Polymer-Kelchresonatoren konnten erfolgreich Sensoren zum Nachweis von Proteinen realisiert werden. Das Protein Streptavidin bindet durch eine Rezeptor-Ligand-Interaktion stabil an die biotinylierte Kelchoberfläche und kann durch die spektrale Verschiebung der Resonatormoden nachgewiesen werden. Aus dem Sättigungsniveau der spektralen Verschiebung konnte auf die Anlagerung von mindestens einer Monolage des Proteins geschlossen werden. Es wird also ein sehr hoher Bedeckungsgrad der Resonatoroberfläche mit dem Rezeptor bei der Funktionalisierung erreicht. Für Streptavidin konnte eine Detektionsgrenze von etwa 5 pg/mm^2 abgeschätzt werden.

Neben einzelnen Resonatoren wurden auch Systeme aus gekoppelten Resonatoren, sogenannte photonische Moleküle, untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei

Konzepte zur Realisierung von verstimmbaren photonischen Molekülen entwickelt. In beiden Systemen konnte die Aufspaltung optischer Moden im gekoppelten System nachgewiesen werden.

Beim ersten Ansatz wurde ein Draht im Zentrum der Polymer-Resonatoren befestigt. Anschließend wurden die Resonatoren vom Substrat abgelöst. Diese freien Resonatoren konnten dann mit dem Draht flexibel positioniert und an weitere Resonatoren angenähert werden. Die zweite Methode basiert auf der Kopplung von zwei Resonatoren, die über die Kante der Siliziumsubstrate hinausragen. Zur Herstellung solcher Resonatoren wurden Reihen von Resonatoren schiefwinklig zur bevorzugten Bruchrichtung des Siliziumsubstrates strukturiert. Das Substrat wurde anschließend gezielt gebrochen. Somit konnten zwei Resonatoren auf zwei unterschiedlichen Substraten mechanisch stabil aneinander angenähert und dadurch optisch gekoppelt werden. Durch thermisches Verstimmen konnten hier die Moden in spektrale Überlappung gebracht und die Aufspaltung der Moden in Abhängigkeit vom Kopplungsabstand gezeigt werden. Somit konnten hier die Grundlagen für Sensoranwendungen auf der Basis von photonischen Molekülen gelegt werden [11].

Ausblick

Ausgedünnte Glasfasern können in Zukunft auch genutzt werden, um in farbstoffdotierte Mikrokelche [25], die als optisch gepumpte Laser dienen, Licht einzukoppeln. Im Vergleich zum optischen Pumpen mit einem Freistrahlaufbau könnte die Laserschwelle weiter gesenkt werden, da das Pumplicht resonant in die Resonatoren eingekoppelt und somit dessen Absorption erheblich gesteigert wird. Zudem kann das emittierte Laserlicht durch die ausgedünnte Glasfaser gerichtet ausgekoppelt und somit die nutzbare Intensität gesteigert werden [143].

Durch das Aufbringen von Gold-Nanopartikeln geeigneter Größe auf die Resonatoroberfläche könnten Plasmon-Resonanzen angeregt werden. Dies kann zur lokalen Erhöhung des elektrischen Feldes außerhalb des Resonators führen. Die Sensitivität kann durch ein solches Hybrid-Sensor-Konzept weiter erhöht werden [144].

Im Hinblick auf eine kommerzielle Anwendung der passiven Kelchresonatoren als Sensoren könnten mechanisch stabile Rippenwellenleiter auf einem zweiten Substrat in einem Flip-Chip-Konzept [56] zur Lichteinkopplung genutzt werden.

Mit den vorgestellten Funktionalisierungsmethoden wurde eine sehr gute Basis für komplexere Detektionsschemata geschaffen.

Bei der Photo-Funktionalisierung ist es vorstellbar, das Licht über eine ausgedünnte Glasfaser in den Resonator einzukoppeln und somit nur den äußeren Rand des Resonators zu funktionalisieren. Auch sollte es durch entsprechend starke Fokussierung des belichtenden Lasers möglich sein, gezielt einzelne Bereiche der Resonatoren zu

funktionalisieren. Dies könnte auch bei gekoppelten Systemen eingesetzt werden, um gezielt den Bereich des Kopplungsspalt zu funktionalisieren. Die bei der Kopplung zweier Resonatoren entstehende Aufspaltung der Supermoden kann in Sensorkonzepten eingesetzt werden, um Sensoren zu verwirklichen, mit denen es möglich ist, spezifische von unspezifischer Anlagerung zu unterscheiden [11].

Mit Resonatoren an der Substratkante lässt sich die Kopplung zwischen zwei Resonatoren sehr gut kontrollieren. Dieses Konzept könnte auch bei aktiven Resonatoren eingesetzt werden, um dynamisch die Modenstruktur und Abstrahlcharakteristik der Laser zu beeinflussen.

Publikationen

Reguläre Artikel

1. **High-Q polymer resonators with spatially controlled photo-functionalization for biosensing applications** T. Beck, M. Mai, T. Grossmann, M. Hauser, T. Mappes, H. Kalt, *Applied Physics Letters*, **102**(12), 121108, 2013.
2. **Flexible coupling of high-Q goblet resonators for formation of tunable photonic molecules** T. Beck, S. Schloer, T. Grossmann, T. Mappes, H. Kalt, *Optics Express*, **20**(20), 22012-22017, 2012.
3. **Polymeric photonic molecule super-mode lasers on silicon** T. Grossmann, T. Wienhold, U. Bog, T. Beck, C. Friedmann, H. Kalt, T. Mappes, *Light: Science & Applications*, **2**, e82, 2013.
4. **On-chip microlasers for biomolecular detection via highly localized deposition of a multifunctional phospholipid ink** U. Bog, T. Laue, T. Grossmann, T. Beck, T. Wienhold, M. Hirtz, H. Fuchs, H. Kalt, T. Mappes, *Lab on a Chip*, **13**(14), 2701, 2013.
5. **Strongly confined, low-threshold laser modes in organic semiconductor microcones** T. Grossmann, S. Klinkhammer, M. Hauser, D. Flöss, T. Beck, C. Vannahme, T. Mappes, U. Lemmer, H. Kalt, *Optics Express* **19**, 10009, 2011.
6. **Direct laser writing for active and passive high-Q polymer microdisks on silicon** T. Grossmann, S. Schleede, M. Hauser, T. Beck, M. Thiel, G. von Freymann, T. Mappes, H. Kalt, *Optics Express* **19**, 11451, 2011.
7. **Low-threshold conical microcavity dye lasers** T. Grossmann, S. Schleede, M. Hauser, M.B. Christiansen, C. Vannahme, C. Eschenbaum, S. Klinkhammer, T. Beck, J. Fuchs, G.U. Nienhaus, U. Lemmer, A. Kristensen, T. Mappes, H. Kalt, *Applied Physics Letters* **97**, 063304, 2010.

8. **High-Q Conical Polymeric Microcavities** T. Grossmann, M. Hauser, T. Beck, C. Gohn-Kreuz, M. Karl, C. Vannahme, T. Mappes, H. Kalt, *Applied Physics Letters* **96**, 013303, 2010.
9. **Q-factor and density of optical modes in pyramidal and cone-shaped GaAs microcavities**
M. Karl, T. Beck, S. Li, H. Kalt und M. Hetterich *Applied Physics Letters* **92**, 231105 2008.
Ausgewählt für *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology* in der Ausgabe vom 23. Juni 2008.
10. **Reversed pyramids as novel optical micro-cavities** M. Karl, D. Rülke, T. Beck, D. Z. Hu, D. M. Schaadt, H. Kalt, M. Hetterich *Superlattices and Microstructures* **47**, 83-86, 2010.

Patentanmeldungen

1. **Mikrooptisches Element, mikrooptisches Array und mikrooptisches Sensorsystem**, T. Mappes, T. Wienhold, T. Grossmann, T. Beck, M. Brammer, H. Kalt, *Deutsche Patentanmeldung DE102011107360A1*, 2011.
2. **Mikrooptisches Bauelement und Verfahren zu seiner Herstellung**, T. Grossmann, M. Hauser, C. Vannahme, T. Mappes, T. Beck, H. Kalt, *Europäische Patentanmeldung EP09010782A2 und US-Patentanmeldung US02011-0044581A1*, 2011.

Beiträge zu internationalen Tagungen

1. **On-chip integrated lasers for biophotonic applications**, T. Mappes, T. Wienhold, U. Bog, X. Liu, S. Klinkhammer, U. Lemmer, C. Vannahme, A. Kristensen, T. Grossmann, T. Beck, H. Kalt, *International Symposium on Optomechatronic Technologies, Paris, Frankreich, Oktober 2012, eingeladener Beitrag*.
2. **Coupled polymeric microcavities**, T. Beck, S. Schloer, T. Grossmann, M. Mai, H. Kalt, *11th International Workshop on Nonlinear Optics and Excitation Kinetics in Semiconductors, Stuttgart, September 2012*.

-
3. **Integrated lasers for polymer lab-on-a-chip systems**, T. Mappes, C. Vannahme, T. Grossmann, T. Beck, T. Wienhold, U. Bog, F. Breithaupt, M. Brammer, X. Liu, S. Klinkhammer, M. Hirtz, T. Laue, M.B. Christansen, A. Kristensen, U. Lemmer, H. Kalt, *CLEO 2012: Laser Science to Photonic Applications, San Jose, Kalifornien, USA, Mai 2012*, eingeladener Beitrag.
 4. **Low-threshold polymeric microgoblet lasers**, T. Grossmann, M. Hauser, T. Beck, S. Klinkhammer, C. Vannahme, U. Lemmer, T. Mappes, H. Kalt, *492. WE-Heraeus-Seminar on Micro- and macro-cavities in classical and non-classical light, Bad Honnef, Oktober 2011*, eingeladener Beitrag.
 5. **Integrated lasers for biophotonic lab-on-a-chip systems in polymer**, T. Mappes, C. Vannahme, T. Grossmann, S. Klinkhammer, M. Hauser, T. Beck, T. Wienhold, M.B. Christansen, A. Kristensen, H. Kalt, U. Lemmer, *17th Microoptics Conference, Sendai, Japan, Oktober 2011*, eingeladener Beitrag.
 6. **On-Chip lasers for biophotonic lab-on-a-chip applications**, T. Mappes, C. Vannahme, T. Grossmann, S. Klinkhammer, M. Hauser, T. Beck, U. Bog, T. Wienhold, M.B. Christansen, A. Kristensen, U. Lemmer, H. Kalt, *III International Symposium Topical Problems Of Biophotonics 2011, St.-Petersburg - Nizhny Novgorod, Russland, Juli 2011*, eingeladener Beitrag.
 7. **Numerical analysis and optimization of microresonators**, D. Floess, T. Grossmann, M. Hauser, T. Beck, T. Mappes, H. Kalt, *Matheon-Workshop: 4th Annual Meeting Photonic Devices, Freie Universität Berlin, Februar 2011*, eingeladener Beitrag.
 8. **PMMA-Microcone Resonators for Biosensing Applications**, T. Beck, M. Hauser, T. Grossmann, S. Schleede, J. Fischer, C. Vannahme, T. Mappes, H. Kalt, *BiOS SPIE Photonics West, San Francisco, Kalifornien, USA, Januar 2011, Proceedings of SPIE 7888*, 78880A, 2011, eingeladener Beitrag.
 9. **Lasing in dye-doped high-Q conical polymeric microcavities**, T. Grossmann, S. Schleede, M. Hauser, M. B. Christiansen, C. Vannahme, C. Eschenbaum, S. Klinkhammer, T. Beck, J. Fuchs, G. U. Nienhaus, U. Lemmer, A. Kristensen, T. Mappes, H. Kalt, *LASE SPIE Photonics West, San Francisco, Kalifornien, USA, Januar 2011, Proceedings of SPIE 7913*, 79130Y, 2011.
 10. **High-Q Polymeric Microcavity for Biosensing**, T. Beck, M. Hauser, T. Grossmann, D. Floess, T. Mappes, H. Kalt, *CLEO 2011: Laser Science to Photonic Applications, Baltimore, Maryland, USA, Mai 2011*.
 11. **Low-threshold whispering-gallery dye lasers by planar and 3D lithography on silicon**, T. Grossmann, S. Schleede, M. Hauser, T. Beck, M.
-

- Thiel, G. von Freymann, T. Mappes, H. Kalt, *CLEO 2011: Laser Science to Photonic Applications, Baltimore, Maryland, USA, Mai 2011.*
12. **Low-threshold lasing in organic semiconductor microcones** T. Grossmann, S. Klinkhammer, M. Hauser, T. Beck, K. Lüll, D. Floess, C. Vannahme, T. Mappes, U. Lemmer, H. Kalt, *CLEO 2011: Laser Science to Photonic Applications, Baltimore, Maryland, USA, Mai 2011.*
 13. **High-Q polymeric whispering-gallery-mode resonators on silicon** T. Grossmann, M. Hauser, T. Beck, S. Schleede, D. Floess, M. Thiel, S. Klinkhammer, C. Vannahme, G. von Freymann, T. Mappes, U. Lemmer, H. Kalt, *FOPS2011: International Conference on Fundamental Optical Processes in Semiconductors, North Carolina, USA, August 2011.*
 14. **Fabrication and characterization of high-Q conical polymeric microcavities** M. Hauser, T. Grossmann, S. Schleede, J. Fischer, T. Beck, C. Vannahme, T. Mappes, H. Kalt *SPIE Photonics Europe, Brüssel, Belgien, April 2010, Proceedings of SPIE 7716, 77161Z, 2010.*
 15. **High-Q Polymeric Microcavities towards Biosensing Applications** T. Grossmann, M. Hauser, S. Schleede, J. Fischer, T. Beck, H. Kalt, C. Vannahme, T. Mappes, R. Diehl, K. Busch, *OSA Optics Photonics Congress - Advanced Photonics and Renewable Energy, Karlsruhe, Juni 2010.*
 16. **WGM-Resonators for Optical Sensing** H. Kalt, T. Grossmann, M. Hauser, S. Schleede, J. Fischer, T. Beck, C. Vannahme, T. Mappes, *OSA Optics Photonics Congress - Advanced Photonics and Renewable Energy, Karlsruhe, Juni 2010.*
 17. **High-Q polymeric microcavities** M. Hauser, T. Grossmann, S. Schleede, J. Fischer, T. Beck, C. Vannahme, T. Mappes, H. Kalt *CLEO/QELS 2010: Laser Science to Photonic Applications, San Jose, Kalifornien, USA, Mai 2010.*
 18. **High-Q polymeric microcavities for parallel molecule detection**, T. Grossmann, M. Hauser, T. Beck, J. Fischer, S. Schleede, H. Kalt, C. Vannahme, T. Mappes, *Matheon-Workshop: Annual Meeting Photonic Devices, Freie Universität Berlin, Februar 2010, eingeladener Beitrag.*
 19. **Optical Microcavities with Pyramidal Shape**
D. Rülke, M. Karl, T. Beck, D.Z. Hu, D.M. Schaadt, H. Kalt und M. Hetterich *Conference on Lasers and Electro-Optics – European Quantum Electronics Conference CLEO Europe – EQEC 2009, München, Juni 2009.*

-
20. **Reversed Micro-Pyramids as Novel Optical Cavities**
M. Karl, D. Rülke, T. Beck, D.Z. Hu, D. M. Schaadt, H. Kalt und M. Hetterich
9th International Conference on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures - PLMCN9, Lecce, Italien, April 2009.
 21. **GaAs micro-pyramids serving as optical micro-cavities**
M. Karl, T. Beck, S. Li, D.Z. Hu, D.M. Schaadt, H. Kalt und M. Hetterich
International Conference on Semiconductor Physics - ICPS, Rio de Janeiro, Brasilien, Juli 2009.
 22. **Optical Cavity Modes in Micro-Pyramids**
M. Karl, T. Beck, F.M. Weber, J. Lupaca-Schomber, S. Li, D. Hu, D.M. Schaadt, H. Kalt und M. Hetterich
CLEO/QELS 2008: Laser Science to Photonic Applications, USA, Mai 2008.

Beiträge zu Frühjahrstagungen der DPG, Seminaren und Kolloquien

1. **Polymeric Whispering Gallery Mode Resonators for Sensing Applications** T. Beck, *Seminar des Instituts für Angewandte Physik, Karlsruhe, Juli 2012.*
2. **Low-threshold polymeric microgoblet lasers** T. Grossmann, T. Beck, S. Klinkhammer, C. Vannahme, T. Mappes, U. Lemmer, H. Kalt, *Verhandlungen der DPG 2012.*
3. **Micro-patterned, hydrothermally grown ZnO nanowire arrays for light emitting devices** J. Conradt, M. Braun, M. Hauser, J. Fischer, T. Beck, J. Sartor, H. Kalt, *Verhandlungen der DPG 2012.*
4. **High-Q Polymer Goblet Resonators for Biosensing Applications** T. Beck, S. Becker, T. Grossmann, P. Rath, A. Flatae, H. Kalt, *Verhandlungen der DPG 2012.*
5. **Toroid microcavity based frequency combs for optical telecommunication** M. Dornbusch, F. Bach, M. Hauser, J. Pfeifle, T. Beck, T. Grossmann, C. Koos, H. Kalt, *Verhandlungen der DPG 2011.*
6. **Finite element modeling of high-Q microcavities** D. Floess, T. Grossmann, M. Hauser, S. Becker, T. Beck, T. Mappes, H. Kalt, *Verhandlungen der DPG 2011.*

7. **Low-threshold conical microcavity dye lasers** S. Becker, T. Grossmann, M. Hauser, D. Floess, T. Beck, T. Mappes, H. Kalt, *Verhandlungen der DPG 2011*.
8. **Micro-Printing Setup for selective biofunctionalization of Micro-Resonators** J. Fischer, T. Beck, S. Schleede, M. Hauser, T. Grossmann, C. Vannahme, T. Mappes, H. Kalt, *Verhandlungen der DPG 2010*.
9. **Optical properties of high-Q conical polymeric microcavities** S. Schleede, M. Hauser, T. Grossmann, J. Fischer, T. Beck, C. Vannahme, T. Mappes, H. Kalt, *Verhandlungen der DPG 2010*.
10. **Whispering Gallery Mode Resonators for Biosensing Applications**, T. Beck, *KSOP Colloquium 2008, SICK AG, Waldkirch, Februar 2010*.
11. **Development of Photonic Sensors for Parallel Molecule Detection on the Basis of Toroidal Microresonators** T. Grossmann, C. Schäfer, C. Gohn-Kreuz, T. Beck, M. Hauser, H. Kalt, *Verhandlungen der DPG 2009*.
12. **Development of optical biosensors on basis of mikro-disk resonators** T. Beck, *Biophotonics: Spectroscopy, Imaging, Sensing and Manipulation, Eri-ce, Italien, Juli 2009*.
13. **GaAs Micropyramids as Optical Resonators** T. Beck, M. Karl, F.M. Weber, J. Lupaca-Schomber, S. Li, H. Kalt, M. Hetterich, *Verhandlungen der DPG 2008*.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Röntgen. Über eine neue Art von Strahlen. *Annual Review of Physical Chemistry*, **64**(1):1, 1898.
- [2] P. C. Lauterbur. Image Formation by Induced Local Interactions: Examples Employing Nuclear Magnetic Resonance. *Nature*, **242**(5394):190, 1973.
- [3] S. W. Hell und J. Wichmann. Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy. *Optics Letters*, **19**(11):780, 1994.
- [4] W. H. Organization. Cancer. *WHO Fact sheets*, **297**, 2012.
- [5] B. Handy. The Clinical Utility of Tumor Markers. *LabMedicine*, **40**(2):99, 2009.
- [6] X. Fan, I. M. White, S. I. Shopova, H. Zhu, J. D. Suter und Y. Sun. Sensitive optical biosensors for unlabeled targets: A review. *Analytica Chimica Acta*, **620**:8, 2008.
- [7] K. J. Vahala. Optical microcavities. *Nature*, **424**(6950):839, 2003.
- [8] A. M. Armani, R. P. Kulkarni, S. E. Fraser, R. C. Flagan und K. J. Vahala. Label-Free, Single-Molecule Detection with Optical Microcavities. *Science*, **317**(5839):783, 2007.
- [9] D. K. Armani, T. J. Kippenberg, S. M. Spillane und K. J. Vahala. Ultra-high-Q toroid microcavity on a chip. *Nature*, **421**(6926):925, 2003.
- [10] N. H. L. Ridley. Intraocular acrylic lenses. *Transactions of the Ophthalmological Societies of the United Kingdom*, **72**:497, 1952.
- [11] S. V. Boriskina und L. D. Negro. Self-referenced photonic molecule bio(chemical)sensor. *Optics Letters*, **35**(14):2496, 2010.

- [12] J. P. Reithmaier, G. Sek, A. Löffler, C. Hofmann, S. Kuhn, S. Reitzenstein, L. V. Keldysh, V. D. Kulakovskii, T. L. Reinecke und A. Forchel. Strong coupling in a single quantum dot-semiconductor microcavity system. *Nature*, **432**(7014):197, 2004.
- [13] V. Ilchenko und A. Matsko. Optical resonators with whispering-gallery modes—part II: applications. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **12**(1):15, 2006.
- [14] L. Rayleigh. CXII. The problem of the whispering gallery. *Philosophical Magazine Series 6*, **20**(120):1001, 1910.
- [15] R. D. Richtmyer. Dielectric Resonators. *Journal of Applied Physics*, **10**(6):391, 1939.
- [16] A. Ashkin und J. M. Dziedzic. Observation of Resonances in the Radiation Pressure on Dielectric Spheres. *Physical Review Letters*, **38**:1351, 1977.
- [17] F. Vollmer, D. Braun, A. Libchaber, M. Khoshhsima, I. Teraoka und S. Arnold. Protein detection by optical shift of a resonant microcavity. *Applied Physics Letters*, **80**(21):4057, 2002.
- [18] S. L. McCall, A. F. J. Levi, R. E. Slusher, S. J. Pearton und R. A. Logan. Whispering-gallery mode microdisk lasers. *Applied Physics Letters*, **60**(3):289, 1992.
- [19] A. A. Savchenkov, A. B. Matsko, V. S. Ilchenko und L. Maleki. Optical resonators with ten million finesse. *Optics Express*, **15**(11):6768, 2007.
- [20] A. Savchenkov, V. Ilchenko, A. Matsko und L. Maleki. Tunable filter based on whispering gallery modes. *Electronics Letters*, **39**(4):389, 2003.
- [21] P. Rabiei, W. Steier, C. Zhang und L. Dalton. Polymer micro-ring filters and modulators. *Journal of Lightwave Technology*, **20**(11):1968, 2002.
- [22] W. Liang, V. S. Ilchenko, A. A. Savchenkov, A. B. Matsko, D. Seidel und L. Maleki. Whispering-gallery-mode-resonator-based ultranarrow linewidth external-cavity semiconductor laser. *Optics Letters*, **35**(16):2822, 2010.
- [23] L. Yang, D. K. Armani und K. J. Vahala. Fiber-coupled erbium microlasers on a chip. *Applied Physics Letters*, **83**(5):825, 2003.
- [24] T. Grossmann, S. Schleele, M. Hauser, T. Beck, M. Thiel, G. von Freymann, T. Mappes und H. Kalt. Direct laser writing for active and passive high-Q polymer microdisks on silicon. *Optics Express*, **19**(12):11451, 2011.

- [25] T. Grossmann, S. Schleede, M. Hauser, M. B. Christiansen, C. Vannahme, C. Eschenbaum, S. Klinkhammer, T. Beck, J. Fuchs, G. U. Nienhaus, U. Lemmer, A. Kristensen, T. Mappes und H. Kalt. Low-threshold conical microcavity dye lasers. *Applied Physics Letters*, **97**(6):063304, 2010.
- [26] P. Del' Haye, A. Schliesser, O. Arcizet, T. Wilken, R. Holzwarth und T. J. Kippenberg. Optical frequency comb generation from a monolithic microresonator. *Nature*, **450**(7173):1214, 2007.
- [27] M. Pöllinger und A. Rauschenbeutel. All-optical signal processing at ultralow powers in bottle microresonators using the Kerr effect. *Optics Express*, **18**(17):17764, 2010.
- [28] T. Aoki, B. Dayan, E. Wilcut, W. P. Bowen, A. S. Parkins, T. J. Kippenberg, K. J. Vahala und H. J. Kimble. Observation of strong coupling between one atom and a monolithic microresonator. *Nature*, **443**(7112):671, 2006.
- [29] S. Schietinger, T. Schroeder und O. Benson. One-by-One Coupling of Single Defect Centers in Nanodiamonds to High-Q Modes of an Optical Microresonator. *Nano Letters*, **8**(11):3911, 2008.
- [30] M. Bayer, T. Gutbrod, J. P. Reithmaier, A. Forchel, T. L. Reinecke, P. A. Knipp, A. A. Dremin und V. D. Kulakovskii. Optical Modes in Photonic Molecules. *Physical Review Letters*, **81**:2582, 1998.
- [31] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics Third Edition*. Wiley, dritte Aufl., 1998.
- [32] D. Floess. *Numerische Analyse optischer Flüstergalerieresonatoren zu Biodetektion*. Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2011.
- [33] J. Sarma und K. Shore. Electromagnetic theory for optical disc resonators. *IEE Proceedings J Optoelectronics*, **132**:325 , 1985.
- [34] M. Borselli, T. Johnson und O. Painter. Beyond the Rayleigh scattering limit in high-Q silicon microdisks: theory and experiment. *Optics Express*, **13**(5):1515, 2005.
- [35] B. E. A. Saleh und M. C. Teich. *Fundamentals of Photonics (Wiley Series in Pure and Applied Optics)*. John Wiley & Sons, erste Aufl., 1991.
- [36] L. He, S. K. Ozdemir, J. Zhu und L. Yang. Scatterer induced mode splitting in poly(dimethylsiloxane) coated microresonators. *Applied Physics Letters*, **96**(22):221101, 2010.

- [37] J. Zhu, S. K. Özdemir, Y.-F. Xiao, L. Li, L. He, D.-R. Chen und L. Yang. On-chip single nanoparticle detection and sizing by mode splitting in an ultrahigh-Q microresonator. *Nature Photonics*, **4**(1):46, 2010.
- [38] B. E. Little und S. T. Chu. Estimating surface-roughness loss and output coupling in microdisk resonators. *Optics Letters*, **21**(17):1390, 1996.
- [39] J. Pomplun, S. Burger, L. Zschiedrich und F. Schmidt. Adaptive finite element method for simulation of optical nano structures. *physica status solidi (b)*, **244**(10):3419, 2007.
- [40] D. W. Vernooy und H. J. Kimble. Quantum structure and dynamics for atom galleries. *Physical Review A*, **55**(2):1239, 1997.
- [41] G. Berden, R. Peeters und G. Meijer. Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications. *International Reviews in Physical Chemistry*, **19**(4):565, 2000.
- [42] V. B. Braginsky, M. L. Gorodetsky und V. S. Ilchenko. Quality-factor and nonlinear properties of optical whispering-gallery modes. *Physics Letters A*, **137**(7-8):393, 1989.
- [43] T. Grossmann. *Whispering-Gallery-Mode Lasing in Polymeric Microcavities*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2012.
- [44] T. Knoche, L. Muller, R. Klein und A. Neyer. Low loss polymer waveguides at 1300 and 1550 nm using halogenated acrylates. *Electronics Letters*, **32**(14):1284, 1996.
- [45] A. Dupuis, N. Guo, B. Gauvreau, A. Hassani, E. Pone, F. Boismenu und M. Skorobogatiy. Guiding in the visible with colorful solid-core Bragg fibers. *Optics Letters*, **32**(19):2882, 2007.
- [46] M. Borselli, K. Srinivasan, P. E. Barclay und O. Painter. Rayleigh scattering, mode coupling, and optical loss in silicon microdisks. *Applied Physics Letters*, **85**(17):3693, 2004.
- [47] H. A. Haus. *Waves and fields in optoelectronics*. Prentice-Hall, 1984.
- [48] A. Matsko und V. Ilchenko. Optical resonators with whispering-gallery modes-part I: basics. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **12**(1):3, 2006.

- [49] N. Dubreuil, J. C. Knight, D. K. Leventhal, V. Sandoghdar, J. Hare und V. Lefèvre. Eroded monomode optical fiber for whispering-gallery mode excitation in fused-silica microspheres. *Optics Letters*, **20**(8):813, 1995.
- [50] M. L. Gorodetsky und V. S. Ilchenko. Optical microsphere resonators: optimal coupling to high-Q whispering-gallery modes. *Journal of the Optical Society of America B*, **16**(1):147, 1999.
- [51] J. C. Knight, G. Cheung, F. Jacques und T. A. Birks. Phase-matched excitation of whispering-gallery-mode resonances by a fiber taper. *Optics Letters*, **22**(15):1129, 1997.
- [52] S. M. Spillane, T. J. Kippenberg, O. J. Painter und K. J. Vahala. Ideality in a Fiber-Taper-Coupled Microresonator System for Application to Cavity Quantum Electrodynamics. *Physical Review Letters*, **91**:043902, 2003.
- [53] B. E. Little, J.-P. Laine, H. A. Haus und L. Fellow. Analytic Theory of Coupling from Tapered Fibers and Half-Blocks into Microsphere Resonators. *Journal of Lightwave Technology*, **17**(4):704, 1999.
- [54] M. Cai, O. Painter und K. J. Vahala. Observation of Critical Coupling in a Fiber Taper to a Silica-Microsphere Whispering-Gallery Mode System. *Physical Review Letters*, **85**(1):74, 2000.
- [55] J. E. Mark. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, Inc., 1999.
- [56] M. Hauser. *Mikroresonatoren aus Glas und Polymeren als optische Flüstergalerien*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2011.
- [57] J. Love und W. Henry. Quantifying loss minimisation in single-mode fibre tapers. *Electronics Letters*, **22**(17):912, 1986.
- [58] F. Mitschke. *Glasfasern, Physik und Technologie*. Elsevier GmbH, München, 2005.
- [59] E. Vetsch, D. Reitz, S. G., R. Schmidt, S. T. Dawkins und A. Rauschenbeutel. Optical Interface Created by Laser-Cooled Atoms Trapped in the Evanescent Field Surrounding an Optical Nanofiber. *Physical Review Letters*, **104**(20):203603, 2010.
- [60] T. A. Birks, W. J. Wadsworth und P. S. J. Russell. Supercontinuum generation in tapered fibers. *Optics Letters*, **25**(19):1415, 2000.

- [61] M. Sumetsky, Y. Dulashko, J. M. Fini, A. Hale und D. J. DiGiovanni. The Microfiber Loop Resonator: Theory, Experiment, and Application. *Journal of Lightwave Technology*, **24**(1):242, 2006.
- [62] P. Brenner. *Herstellung ausgedünnter Glasfasern*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2011.
- [63] T. W. Hänsch. Repetitively Pulsed Tunable Dye Laser for High Resolution Spectroscopy. *Applied Optics*, **11**(4):895, 1972.
- [64] M. G. Littman und H. J. Metcalf. Spectrally narrow pulsed dye laser without beam expander. *Applied Optics*, **17**(14):2224, 1978.
- [65] T. Carmon, L. Yang und K. Vahala. Dynamical thermal behavior and thermal self-stability of microcavities. *Optics Express*, **12**(20):4742, 2004.
- [66] T. Grossmann, S. Klinkhammer, M. Hauser, D. Floess, T. Beck, C. Vannahme, T. Mappes, U. Lemmer und H. Kalt. Strongly confined, low-threshold laser modes in organic semiconductor microgoblets. *Optics Express*, **19**(10):10009, 2011.
- [67] A. L. Martin, D. K. Armani, L. Yang und K. J. Vahala. Replica-molded high-Q polymer microresonators. *Optics Letters*, **29**(6):533, 2004.
- [68] A. M. Armani, A. Srinivasan und K. J. Vahala. Soft Lithographic Fabrication of High Q Polymer Microcavity Arrays. *Nano Letters*, **7**(6):1823, 2007.
- [69] J. R. Schwesyg, T. Beckmann, A. S. Zimmermann, K. Buse und D. Haertle. Fabrication and characterization of whispering-gallery-mode resonators made of polymers. *Optics Express*, **17**(4):2573, 2009.
- [70] M. N'Diaye, F. Pascaretti-Grizon, P. Massin, M. F. Baslé und D. Chappard. Water Absorption of Poly(methyl methacrylate) Measured by Vertical Interference Microscopy. *Langmuir*, **28**(31):11609, 2012.
- [71] U. Fano. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. *Physical Review*, **124**(6):1866, 1961.
- [72] A. E. Miroshnichenko, S. Flach und Y. S. Kivshar. Fano resonances in nanoscale structures. *Reviews of Modern Physics*, **82**(3):2257, 2010.
- [73] B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Giessen und C. T. Chong. The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials. *Nature Materials*, **9**(9):707, 2010.

- [74] J. E. Heebner und R. W. Boyd. Enhanced all-optical switching by use of a nonlinear fiber ring resonator. *Optics Letters*, **24**(12):847, 1999.
- [75] I. M. White, H. Oveys und X. Fan. Liquid-core optical ring-resonator sensors. *Optics Letters*, **31**(9):1319, 2006.
- [76] A. L. Washburn, L. C. Gunn und R. C. Bailey. Label-Free Quantitation of a Cancer Biomarker in Complex Media Using Silicon Photonic Microring Resonators. *Analytical Chemistry*, **81**(22):9499, 2009.
- [77] I. M. White und X. Fan. On the performance quantification of resonant refractive index sensors. *Optics Express*, **16**(2):1020, 2008.
- [78] T. Grossmann, T. Wienhold, U. Bog, T. Beck, C. Friedmann, H. Kalt und T. Mappes. Polymeric photonic molecule super-mode lasers on silicon. *Light: Science & Applications*, **2**:e82, 2013.
- [79] M. Lu, S. S. Choi, C. J. Wagner, J. G. Eden und B. T. Cunningham. Label free biosensor incorporating a replica-molded, vertically emitting distributed feedback laser. *Applied Physics Letters*, **92**(26):261502, 2008.
- [80] M. Mai. *Proteindetektion mit photofunktionalisierten polymeren Kelchresonatoren*. Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2013.
- [81] J. D. Suter, I. M. White, H. Zhu und X. Fan. Thermal characterization of liquid core optical ring resonator sensors. *Applied Optics*, **46**(3):389, 2007.
- [82] R. M. Waxler, D. Horowitz und A. Feldman. Optical and physical parameters of Plexiglas 55 and Lexan. *Applied Optics*, **18**(1):101, 1979.
- [83] H. S. Choi, X. Zhang und A. M. Armani. Hybrid silica-polymer ultra-high-Q microresonators. *Optics Letters*, **35**(4):459, 2010.
- [84] M. K. Yang, S. G. Kaplan, R. H. French und J. H. Burnett. Index of refraction of high-index lithographic immersion fluids and its variability. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, **8**(2):023005, 2009.
- [85] F. Vollmer und S. Arnold. Whispering-gallery-mode biosensing: label-free detection down to single molecules. *Nature Methods*, **5**(7):591, 2008.
- [86] N. M. Hanumegowda, C. J. Stica, B. C. Patel, I. White und X. Fan. Refractometric sensors based on microsphere resonators. *Applied Physics Letters*, **87**(20):201107, 2005.

- [87] C.-Y. Chao, W. Fung und L. Guo. Polymer microring resonators for biochemical sensing applications. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **12**(1):134 , 2006.
- [88] A. Yalcin, K. Popat, J. Aldridge, T. Desai, J. Hryniewicz, N. Chbouki, B. Little, O. King, V. Van, S. Chu, D. Gill, M. Anthes-Washburn, M. Unlu und B. Goldberg. Optical sensing of biomolecules using microring resonators. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **12**(1):148 , 2006.
- [89] C. A. Barrios, K. B. Gylfason, B. Sánchez, A. Griol, H. Sohlström, M. Hologado und R. Casquel. Slot-waveguide biochemical sensor. *Optics Letters*, **32**(21):3080, 2007.
- [90] R. Narayanaswamy und O. S. Wolfbeis. *Optical sensors: industrial environmental and diagnostic applications*, Bd. 1 von *Springer series on chemical sensors and biosensors*. Springer, Berlin, 2004.
- [91] J. M. Berg, J. L. Tymoczko und L. Stryer. *Biochemie*. Spektrum, München, 6. Aufl., 2007.
- [92] W. Cox und V. Singer. Fluorescent DNA hybridization probe preparation using amine modification and reactive dye coupling. *Biotechniques*, **36**(1):114, 2004.
- [93] H. K. Hunt und A. M. Armani. Label-free biological and chemical sensors. *Nanoscale*, **2**(9):1544, 2010.
- [94] G. Wu, R. H. Datar, K. M. Hansen, T. Thundat, R. J. Cote und A. Majumdar. Bioassay of prostate-specific antigen (PSA) using microcantilevers. *Nature Biotechnology*, **19**(9):856, 2001.
- [95] T. P. Burg, M. Godin, S. M. Knudsen, W. Shen, G. Carlson, J. S. Foster, K. Babcock und S. R. Manalis. Weighing of biomolecules, single cells and single nanoparticles in fluid. *Nature*, **446**(7139):1066, 2007.
- [96] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang und C. M. Lieber. Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays. *Nature Biotechnology*, **23**(10):1294, 2005.
- [97] K. Balasubramanian und M. Burghard. Biosensors based on carbon nanotubes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **385**(3):452, 2006.
- [98] K. Besteman, J.-O. Lee, F. G. M. Wiertz, H. A. Heering und C. Dekker. Enzyme-Coated Carbon Nanotubes as Single-Molecule Biosensors. *Nano Letters*, **3**(6):727, 2003.

- [99] M. Weisser, G. Tovar, S. Mittler-Neher, W. Knoll, F. Brosinger, H. Freimuth, M. Lacher und W. Ehrfeld. Specific bio-recognition reactions observed with an integrated Mach-Zehnder interferometer. *Biosensors and Bioelectronics*, **14**(4):405, 1999.
- [100] P. Y. Li, B. Lin, J. Gerstenmaier und B. T. Cunningham. A new method for label-free imaging of biomolecular interactions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **99**(1):6, 2004.
- [101] J. Homola, S. S. Yee und G. Gauglitz. Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **54**(1 - 2):3 , 1999.
- [102] S. Arnold, M. Khoshsiman, I. Teraoka, S. Holler und F. Vollmer. Shift of whispering-gallery modes in microspheres by protein adsorption. *Optics Letters*, **28**(4):272, 2003.
- [103] H. Zappe. *Fundamentals of Micro-Optics*. Cambridge University Press, 2010.
- [104] H. Zhu, I. M. White, J. D. Suter, P. S. Dale und X. Fan. Analysis of biomolecule detection with optofluidic ring resonator sensors. *Optics Express*, **15**(15):9139, 2007.
- [105] J. Goddard und J. Hotchkiss. Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds. *Progress in Polymer Science*, **32**(7):698, 2007.
- [106] G. T. Hermanson. *Bioconjugate Techniques*. Academic Press, erste Aufl., 1996.
- [107] P. Atkins und J. De Paula. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 2006.
- [108] E. P. Diamandis und T. K. Christopoulos. The biotin-(strept)avidin system: principles and applications in biotechnology. *Clinical Chemistry*, **37**(5):625, 1991.
- [109] A. Holmberg, A. Blomstergren, O. Nord, M. Lukacs, J. Lundeberg und M. Uhlén. The biotin-streptavidin interaction can be reversibly broken using water at elevated temperatures. *Electrophoresis*, **26**(3):501, 2005.
- [110] V. Bulmus, H. Ayhan und E. Piskin. Modified PMMA monosize microbeads for glucose oxidase immobilization. *Chemical Engineering Journal*, **65**(1):71, 1997.

- [111] A. C. Henry, T. J. Tutt, M. Galloway, Y. Y. Davidson, C. S. McWhorter, S. A. Soper und R. L. McCarley. Surface Modification of Poly(methyl methacrylate) Used in the Fabrication of Microanalytical Devices. *Analytical Chemistry*, **72**(21):5331, 2000.
- [112] S.-F. Cheng, L.-K. Chau und K.-C. Pao. Sol-Gel-Coated Poly(methyl methacrylate) as a Substrate for Localized Surface Plasmon Resonance Biosensors. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, **1**(2):143, 2005.
- [113] F. Fixe, M. Dufva, P. Telleman und C. B. V. Christensen. Functionalization of poly(methyl methacrylate) (PMMA) as a substrate for DNA microarrays. *Nucleic Acids Research*, **32**(1):e9, 2004.
- [114] S. Becker. *Funktionalisierung polymerer Mikroresonatoren hoher Güte zur markerfreien Biodetektion*. Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2011.
- [115] A. Piruska, I. Nikcevic, S. H. Lee, C. Ahn, W. R. Heineman, P. A. Limbach und C. J. Seliskar. The autofluorescence of plastic materials and chips measured under laser irradiation. *Lab on a Chip*, **5**(12):1348, 2005.
- [116] J. Fischer. *Aufbau und Charakterisierung eines Femtoliterdruckers zur Funktionalisierung von optischen Mikroresonatoren*. Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2010.
- [117] K. Salaita, Y. Wang und C. A. Mirkin. Applications of dip-pen nanolithography. *Nature Nanotechnology*, **2**(3):145, 2007.
- [118] U. Bog, T. Laue, T. Grossmann, T. Beck, T. Wienhold, B. Richter, M. Hirtz, H. Fuchs, H. Kalt und T. Mappes. On-chip microlasers for biomolecular detection via highly localized deposition of a multifunctional phospholipid ink. *Lab on a Chip*, **13**(14):2701, 2013.
- [119] T. Beck, M. Mai, T. Grossmann, T. Wienhold, M. Hauser, T. Mappes und H. Kalt. High-Q polymer resonators with spatially controlled photo-functionalization for biosensing applications. *Applied Physics Letters*, **102**(12):121108, 2013.
- [120] F. Bayrakceken. Triplet-triplet optical energy transfer from benzophenone to naphthalene in the vapor phase. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **71**(2):603, 2008.
- [121] G. Dorman und G. D. Prestwich. Benzophenone Photophores in Biochemistry. *Biochemistry*, **33**(19):5661, 1994.

- [122] Attotec. Product Information: ATTO 532. Techn. Ber., ATTO-TEC GmbH, Siegen, 2012.
- [123] G. Sundarababu, H. Gao und H. Sigrist. Photochemical linkage of antibodies to silicon chips. *Photochemistry and Photobiology*, **61**(6):540, 1995.
- [124] F. Vollmer und R. S. Optical Resonator Based Biomolecular Sensors and Logic Devices. *Journal of the Indian Institute of Science*, **92**:233, 2012.
- [125] I. Le Trong, Z. Wang, D. E. Hyre, T. P. Lybrand, P. S. Stayton und R. E. Stenkamp. Streptavidin and its biotin complex at atomic resolution. *Acta Crystallographica Section D*, **67**(9):813, 2011.
- [126] L. Zhou und A. W. Poon. Fano resonance-based electrically reconfigurable add-drop filters in silicon microring resonator-coupled Mach-Zehnder interferometers. *Optics Letters*, **32**(7):781, 2007.
- [127] A. Savchenkov, V. Ilchenko, A. Matsko und L. Maleki. High-order tunable filters based on a chain of coupled crystalline whispering gallery-mode resonators. *IEEE Photonics Technology Letters*, **17**(1):136, 2005.
- [128] S. V. Boriskina, T. M. Benson, P. D. Sewell und A. I. Nosich. Directional Emission, Increased Free Spectral Range, and Mode Q-Factors in 2-D Wavelength-Scale Optical Microcavity Structures. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **12**(6):1175, 2006.
- [129] J. K. Poon, L. Zhu, G. A. DeRose und A. Yariv. Transmission and group delay of microring coupled-resonator optical waveguides. *Optics Letters*, **31**(4):456, 2006.
- [130] A. Yariv, Y. Xu, R. K. Lee und A. Scherer. Coupled-resonator optical waveguide: a proposal and analysis. *Optics Letters*, **24**(11):711, 1999.
- [131] A. Nakagawa, S. Ishii und T. Baba. Photonic molecule laser composed of GaInAsP microdisks. *Applied Physics Letters*, **86**(4):041112, 2005.
- [132] S. V. Boriskina. *Photonic Microresonator Research and Applications*. Springer, 2010.
- [133] B. Peng, Şahin Kaya Özdemir, J. Zhu und L. Yang. Photonic molecules formed by coupled hybrid resonators. *Optics Letters*, **37**(16):3435, 2012.
- [134] B. Little, S. Chu, H. Haus, J. Foresi und J.-P. Laine. Microring resonator channel dropping filters. *Journal of Lightwave Technology*, **15**(6):998, 1997.

- [135] Q. Li, T. Wang, Y. Su, M. Yan und M. Qiu. Coupled mode theory analysis of mode-splitting in coupled cavity system. *Optics Express*, **18**(8):8367, 2010.
- [136] M. Karl, S. Li, T. Passow, W. Löffler, H. Kalt und M. Hetterich. Localized and delocalized modes in coupled optical micropillar cavities. *Optics Express*, **15**(13):8191, 2007.
- [137] K. A. Atlasov, K. F. Karlsson, A. Rudra, B. Dwir und E. Kapon. Wavelength and loss splitting in directly coupled photonic-crystal defect microcavities. *Optics Express*, **16**(20):16255, 2008.
- [138] V. Ilchenko, M. Gorodetsky und S. Vyatchanin. Coupling and tunability of optical whispering-gallery modes: a basis for coordinate meter. *Optics Communications*, **107**(1):41, 1994.
- [139] S. Schlör. *Abstimmbare Kopplung polymerer Kelchresonatoren*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2011.
- [140] T. Beck, S. Schloer, T. Grossmann, T. Mappes und H. Kalt. Flexible coupling of high-Q goblet resonators for formation of tunable photonic molecules. *Optics Express*, **20**(20):22012, 2012.
- [141] J.-J. Li, J.-X. Wang und Y.-Z. Huang. Coupled mode characteristics for the twin coupled microdisks. In *Intelligent Signal Processing and Communication Systems, 2007. ISPACS 2007. International Symposium on*, S. 834–837. 2007.
- [142] M. Povinelli, S. Johnson, M. Lonèar, M. Ibanescu, E. Smythe, F. Capasso und J. Joannopoulos. High-Q enhancement of attractive and repulsive optical forces between coupled whispering-gallery- mode resonators. *Optics Express*, **13**(20):8286, 2005.
- [143] B. Min, S. Kim, K. Okamoto, L. Yang, A. Scherer, H. Atwater und K. Vahala. Ultralow threshold on-chip microcavity nanocrystal quantum dot lasers. *Applied Physics Letters*, **89**(19):191124, 2006.
- [144] M. A. Santiago-Cordoba, S. V. Boriskina, F. Vollmer und M. C. Demirel. Nanoparticle-based protein detection by optical shift of a resonant microcavity. *Applied Physics Letters*, **99**(7):073701, 2011.

Danksagung

In diesem letzten Abschnitt der Arbeit möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt und somit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ich danke sehr herzlich

- Prof. Dr. Heinz Kalt für das Vertrauen bei der Vergabe des Projekts, die Betreuung meiner Arbeit und den Gestaltungsfreiraum. Besonders danke ich dafür, dass seine Tür für alle meine fachlichen oder auch persönlichen Anliegen immer offen stand.
- Priv.-Doz. Dr.-Ing. Timo Mappes für die freundliche Übernahme des Korreferats, die stete Hilfsbereitschaft und die engagierte Unterstützung meiner Arbeit.
- Dr. Mario Hauser und Dr. Tobias Großmann für die ausgesprochen angenehme Zusammenarbeit, die Vielzahl interessanter Diskussionen, ihre Hilfestellungen und eine wirklich gute Zeit.
- den Diplomanden Julian Fischer, Dominik Flöß, Saskia Becker, Martin Mai und den Bachelorstudenten Philipp Brenner, Timo Musiol und Steffen Schlör für die engagierte und erfolgreiche Mitarbeit.
- Sarah Wiegele für die sehr nette Zusammenarbeit gegen Ende meiner Zeit in Karlsruhe.
- Tobias Wienhold und Uwe Bog für die erfolgreiche, campusübergreifende Zusammenarbeit.
- Dr. Daniel Rülke für die vielen Tipps bei der Software-Entwicklung und die Diskussionen über Quantenelektrodynamik.
- Dr. Jonas Conradt für seine großartige Unterstützung und viele hilfreiche Ratschläge vor allem in der Endphase meiner Promotion.

- Alexander Hepting für seine immer kompetente Hilfe, viele Anregungen und Tipps bei technischen Herausforderungen.
- Werner Gilde, Helmut Lay und Michael Hippe aus der Elektronik-Werkstatt für ihre kompetente und engagierte Arbeit rund um elektronische Schaltungen, Hardware und Software.
- den immer hilfsbereiten Mitarbeiterinnen des Sekretariats Renate Helfen, Claudia Alaya und Monika Brenkmann für die schnelle und sorgfältige Erledigung organisatorischer Angelegenheiten.
- allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt für die immer sehr engagierte und saubere Arbeit.
- Heinz Leonard für seine Mithilfe beim Laborbetrieb und seine CAD-Zeichnungen.
- der gesamten Arbeitsgruppe Kalt für eine überaus kollegiale Arbeitsatmosphäre und die schöne Zeit innerhalb und außerhalb des Instituts.
- allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Nienhaus für viele Tipps und kleine Hilfestellungen bei biologischen Fragen und für unterhaltsame Kaffeepausen.
- dem Zoologischen Institut unter Leitung von Prof. Dr. Martin Bastmeyer für die Möglichkeit das Fluoreszenzmikroskop zu nutzen. Insbesondere danke ich auch Dr. Tatjana Autenrieth und meinem KSOP-Mentor Dr. Franco Weth für die Diskussionen zur Funktionalisierung.
- dem DFG Centrum für funktionelle Nanostrukturen für die finanzielle Unterstützung des Forschungsprojekts und die Bereitstellung einer hervorragenden Infrastruktur, insbesondere danke ich auch den Mitarbeitern des Nanostructure Service Laboratory.
- der Karlsruhe School of Optics and Photonics (KSOP) für die finanzielle Unterstützung und die vielfältigen Weiterbildungsmöglichkeiten.
- Jonas Conradt, Tobias Großmann, Daniel Rülke, Eberhard Knopp und Ursula Knopp für das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- Julia für den Rückhalt und die allzeit liebevolle Unterstützung speziell auch am besonders arbeitsreichen Ende meiner Promotion.

Torsten Beck

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Angewandte Physik
Wolfgang-Gaede-Straße 1
D-76131 Karlsruhe

beck@kit.edu