

Resonante Metaoberflächen fokussieren Licht auf der Nanoskala und können so effizient mit Molekülen wechselwirken. Weisen diese Metaoberflächen extrem scharfe Resonanzen auf, lassen sich besonders hohe Empfindlichkeiten und neue Funktionalitäten für die Biosensorik erreichen.

## OBERFLÄCHENPHYSIK

# Sensorik mit Nanofokus

**Spektral scharf auflösende Metaoberflächen erlauben neue Ansätze, um Biomoleküle präzise identifizieren und unterscheiden zu können.**

Andreas Tittl und Stefan A. Maier

Die Untersuchung molekularer Eigenschaften von Materie mit Licht bildet die Basis für viele Felder der Physik. Licht mittels nanophotonischer Ansätze extrem zu bündeln, ermöglicht die Untersuchung kleinster Mengen an Molekülen und hochempfindliche Sensoren. Eine neue Klasse spektral scharf auflösender Metaoberflächen hat zu neuen Ansätzen der Biosensorik geführt, von der gezielten molekularen Identifikation bis zu chipintegrierten Anwendungen für die medizinische Diagnostik.

**D**ie Wechselwirkung von Licht mit Materie auf der Nanoskala ist für unsere Wahrnehmung entscheidend und prägt zahlreiche allgegenwärtige Effekte,

etwa Leuchtdioden in Displays, Laser mit ihren Anwendungen in der Metrologie, Medizin oder optischen Abstandsbestimmung (LIDAR) oder Quanteninformation.

Noch unmittelbarer betrifft uns die optische Biosensorik, die sich mit der Wechselwirkung von Licht mit biologischen Molekülen beschäftigt, speziell in der medizinischen Diagnostik. Optische Biosensoren vereinen mehrere Vorteile [1]: Sie sind inhärent nichtinvasiv, können also Informationen über die innere Zusammensetzung biologischen Gewebes ermitteln, ohne in dieses eindringen zu müssen oder sogar damit in Kontakt zu kommen. Oftmals sind sie empfindlicher als elektrochemische oder mechanische Sensoren. Bedingt ist dies durch extrem genaue

spektroskopische Messtechniken, um Lichtintensitäten und Wellenlängen zu bestimmen.

Nichtinvasive Messungen mit optischen Sensoren benötigen oft nur kurze Messdauern und haben einen hohen Probendurchsatz. Die gleichzeitige Messung verschiedener Wellenlängen bzw. Sensorelemente (Multiplexing) ermöglicht es, viele Proben parallel zu vermessen und damit komplexe biochemische Eigenschaften zu entschlüsseln. Dank der breit verfügbaren Lichtquellen und Detektoren sind optische Sensoren oft kostengünstig und lassen sich mit biochemischer Funktionalisierung der Sensorelemente vielseitig anwenden [2]:

- in der medizinischen Diagnostik, um Blutparameter (Blutzuckerspiegel, Cholesterinwerte oder Entzündungsmarker wie das in der Leber gebildete C-reaktive Protein CRP) zu messen oder um Biomarker für Krankheiten oder Infektionen nachzuweisen und deren medikamentöse Therapie zu überwachen,
- in der Umweltüberwachung oder Lebensmitteltechnik zum Nachweis von Schadstoffkonzentrationen und anderen Verunreinigungen,
- in der pharmazeutischen Forschung, um Wirkstoffkandidaten zu vergleichen und auszuwählen sowie um medikamentöse Wechselwirkungen mit Proteinen und anderen wichtigen Körperbestandteilen zu überwachen.

Auch in der Grundlagenforschung sind optische Biosensoren weit verbreitet, insbesondere um biomolekulare Wechselwirkungen zu analysieren. Relevante Probenkonzentrationen vieler Biomoleküle liegen allerdings oft bei unter einem Nanogramm pro Milliliter. Das erschwert eine verlässliche und quantitative Detektion.

Herausfordernd ist es zudem, den Skalenunterschied zwischen der Größenordnung der Lichtwellenlänge (im

Sichtbaren etwa 400 bis 800 nm) und den deutlich kleineren Abmessungen der Proben (bei DNA, Proteinen oder Antikörpern 1 bis 10 nm) zu überbrücken. Durch den Skalenunterschied ist der Wechselwirkungsquerschnitt zwischen dem einfallenden Licht und den Molekülen extrem klein. Ähnliche Einschränkungen bestehen auch bei der Untersuchung von Halbleiterquantenpunkten oder Farbzentren in Diamanten.

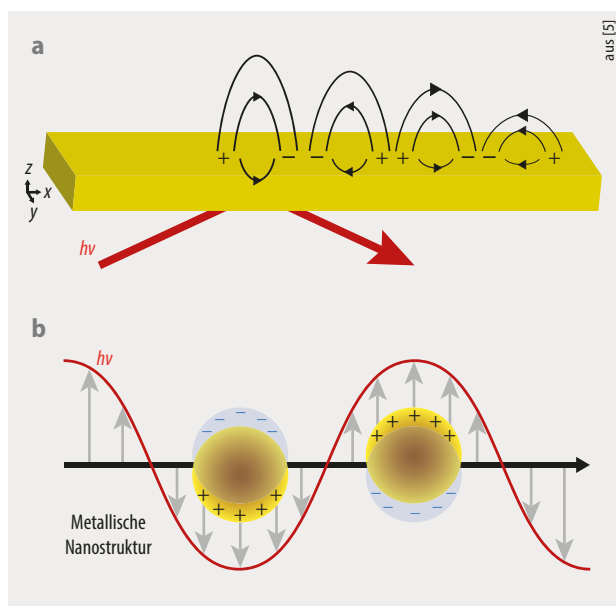
Die Fokussierung mit makroskopischen Optiken verbessert diese Situation. Aufgrund der Wellen- bzw. Beugungseigenschaften des Lichts gibt es jedoch einen minimalen Durchmesser des Fokusbereichs, nämlich  $d \approx 2,44 \cdot \lambda \cdot k$ , mit Wellenlänge  $\lambda$  und Blendenzahl  $k = f/D$  und mit Brennweite  $f$  und Blendengröße  $D$ . In der optischen Mikroskopie beträgt der minimale Fokus unter idealen Bedingungen etwa 200 nm. Das ist immer noch weit von den angestrebten molekularen Größenordnungen entfernt. Hier setzt die Nanophotonik an, indem sie das einfallende Licht an spezielle Nanoresonatoren koppelt und es so gezielt auf der Skala weniger Nanometer bündeln kann.

### Biomoleküle im Nanofokus

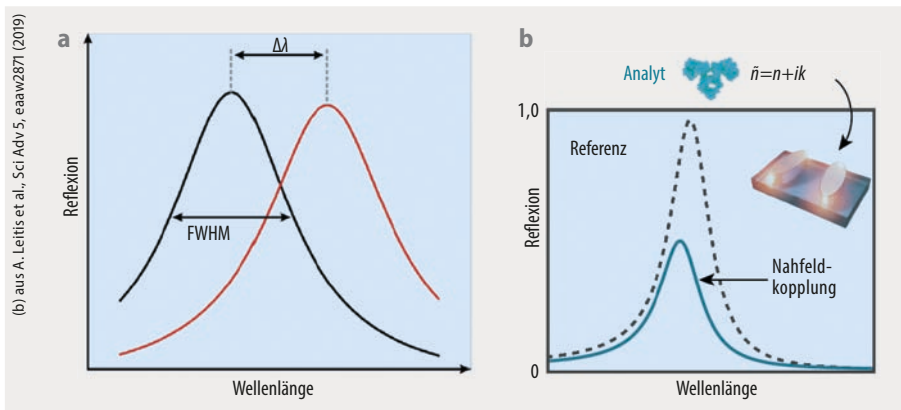
Metalle sind durch ihr frei bewegliches Elektronengas ideale Kandidaten für die resonante Wechselwirkung mit elektromagnetischen Wellen. Dadurch entstehen kollektive Oszillationen der Elektronen gegen die Ionenrümpfe (Plasmonen). Bereits an einfachen ausgedehnten Grenzflächen zwischen Metallen und Dielektrika können sich Oberflächenplasmonen ausbilden [3]. Dabei handelt es sich um propagierende Oberflächenwellen, deren Amplitude senkrecht zur Grenzfläche exponentiell abnimmt (**Abb. 1a**). Diese Anregungen lassen sich über Prisma- oder Gitteranordnungen mit dem einfallenden Licht koppeln. Hierdurch entstehen Quasiteilchen aus Plasmonen und Photonen, die Oberflächenplasmon-Polaritonen. Deren evaneszenter Charakter konzentriert die elektromagnetischen Nahfelder stark an der Grenzfläche, was die Detektion von dort deponierten Molekülen erlaubt. Allerdings fokussieren Oberflächenplasmonen das einfallende Licht nur in einer Raumrichtung, nämlich senkrecht zur Grenzfläche. Dies schränkt etwa die räumliche Auflösung für bildgebende Verfahren oder beim Multiplexing ein.

An dieser Stelle schafft der Übergang zu Partikelplasmonen Abhilfe, bei denen die kollektiven Oszillationen der Elektronen auf metallische Strukturen mit Größenordnungen unterhalb der Lichtwellenlänge eingeschränkt sind [4]. Hierdurch lässt sich das einfallende Licht auf nur wenige Nanometer fokussieren (**Abb. 1b**). Diese lokalisierten Plasmonen sind auch ohne Gitter- bzw. Prismenkopplung aus dem Fernfeld anzuregen. Das vereinfacht die optische Integration solcher Sensoren, speziell für tragbare und miniaturisierte Anwendungen.

Die Anordnung einzelner plasmonischer oder dielektrischer Resonatoren in zweidimensionalen Gittern kann die Leistungsfähigkeit nanophotonischer Sensoren verbessern. Die Kopplung der Resonatorelemente führt bei bestimmten Abständen zu höheren Nahfeldverstärkungen und schärferen Resonanzen, da sich z. B. kollektive Anregungen der



**Abb. 1** Oberflächenplasmonen lassen sich an Grenzflächen zwischen Metallen und Dielektrika anregen (a). Sie konzentrieren das einfallende Licht jedoch lediglich senkrecht zur Oberfläche. Partikelplasmonen sind Oszillationen der Leitungsbandelektronen in kleinen Metallstrukturen (b). Sie bündeln bei resonanter Anregung das Licht in allen drei Dimensionen.



**Abb. 2** Bei refraktometrischen Sensoren wird die Verschiebung der Resonanzwellenlänge einer resonanten Sensorstruktur als Funktion des umgebenden Brechungsindex betrachtet (a). In der Vibrationspektroskopie betrachtet man die Modulation der Resonanzamplitude in Abhängigkeit des charakteristischen Absorptionssignals der zu detektierenden Moleküle (b).

Partikel (Oberflächengitterresonanzen) ausbilden können. Verallgemeinert sind diese geordneten Resonatorensembles in zwei Dimensionen als Metaoberflächen zu verstehen, bei dreidimensionaler Anordnung als Metamaterialien.

Grundlegend für die nanophotonische Biosensorik ist der direkte Zusammenhang zwischen Resonanzeigenschaften wie Resonanzwellenlänge, Modulation oder Halbwertsbreite und den dielektrischen Eigenschaften des umgebenden Mediums. Die Messung eines oder mehrerer dieser Parameter, beispielsweise für verschiedene Molekülkonzentrationen in der Umgebung, liefert exakte Rückschlüsse über die Zusammensetzung der Probe.

Plasmonische Sensoren sind für viele Wellenlängenbereiche und Messkonzepte realisierbar. Hier möchten wir uns auf zwei Umsetzungen konzentrieren: die refraktometrische Biosensorik im Sichtbaren und die molekulare Vibrationspektroskopie im Mittelinfraroten.

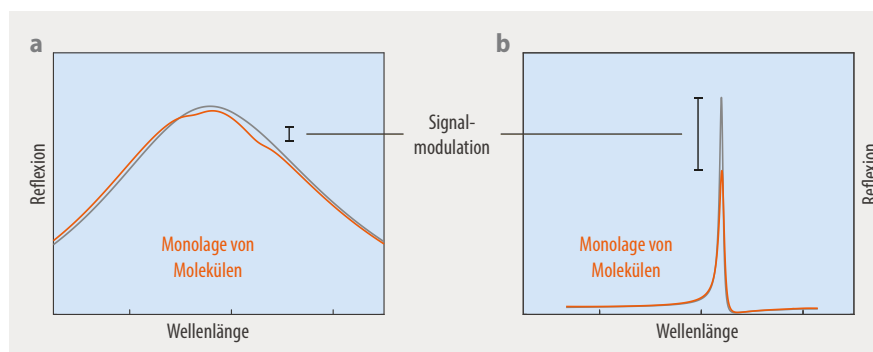
Bei der refraktometrischen Sensorik ändert sich die Resonanzwellenlänge als Funktion des Brechungsindex in der Umgebung (**Abb. 2a**). Gelangen Moleküle in den Nahfeldbereich der Resonatoren, ändert sich der lokale Brechungsindex, und die Resonanz verschiebt sich spektral. Refraktometrische Sensoren reagieren jedoch lediglich auf Variationen der Gesamtmenge an Molekülen auf der Oberfläche. Die molekulare Selektivität der Messung ist daher oft nur durch eine chemische Funktionalisierung der Resonatoren zu erreichen, etwa indem speziell auf ein zu detektierendes Antigen abgestimmte Antikörper auf der Oberfläche immobilisiert werden [2].

Im mittelinfraroten Spektralbereich ist die molekulare Selektivität bedeutend einfacher zu erreichen. So weisen

alle mehratomigen Moleküle charakteristische Schwingungen der enthaltenen chemischen Bindungen auf. Diese zeigen sich bei optischen Messungen an der Probe als deutliche Absorptionsbanden in den Spektren. Aus den spektralen Lagen und relativen Absorptionsstärken sind Rückschlüsse auf die beteiligten Bindungen möglich. Zusammengefasst bilden die Absorptionsbanden eines Moleküls den „molekularen Fingerabdruck“, der sich zur eindeutigen Identifikation verschiedener Probenmoleküle eignet. Jedoch kommt der oben genannte Skalener Unterschied zwischen Molekülgröße und Lichtwellenlänge im mittleren Infrarotbereich besonders stark zum Tragen. Das macht nanophotonische Systeme essenziell, um die Signale zu verstärken. Bei dieser oberflächenverstärkten Infrarot-Absorptionsspektroskopie treten die Absorptionsbanden als Modulation der beteiligten Resonanzamplituden auf (**Abb. 2b**) [6].

Über viele Jahre hinweg waren die metallischen Nanostrukturen und plasmonischen Effekte die vorherrschenden Mechanismen, um lokalisierte und verstärkte elektromagnetische Nahfelder für die Biosensorik zu erzeugen. Jedoch zeigen selbst Edelmetalle wie Gold und Silber in resonanten nanophotonischen Systemen erhebliche Ohmsche Verluste. Diese intrinsischen Verluste führen zu vergleichsweise breiten Resonanzen, was die Leistungsfähigkeit der genannten Sensorkonzepte einschränkt.

Die Bedeutung dieser Einschränkung lässt sich für die refraktometrische Sensorik veranschaulichen. Grundsätzlich ist ein solcher Sensor am empfindlichsten, wenn sich seine Resonanz abhängig von einer Änderung des Brechungsindex  $\Delta n$  in der Umgebung um den größten



**Abb. 3** In nanophotonischen Systemen mit breiten Resonanzen (a) zeichnen sich molekulare Vibrationsbanden oftmals lediglich als kleine Modulationen ab, was das Signal-zu-Rausch-Verhältnis vermindert. Mit spektral scharfen Resonanzlinien (b) lassen sich Vibrationsbanden gezielt verstärken und auslesen bei erhöhter Signalmodulation.

A. Tittl et al., *Angew. Chemie*, 131, 14952 (2019). Copyright Wiley-VCH GmbH. Reproduced with permission.

Betrag  $\Delta\lambda$  verschiebt, also die Sensitivität  $S = \Delta\lambda/\Delta n$  maximal ist. Allerdings ist die Verschiebung einer Resonanz umso besser aufzulösen, je geringer ihre Linienbreite ist (Full Width at Half Maximum, FWHM). Dies ist beschrieben durch die „Figure Of Merit“  $FOM = S/FWHM$ , die bei konstanter Sensitivität maximal ist, wenn extrem scharfe Resonanzen vorliegen.

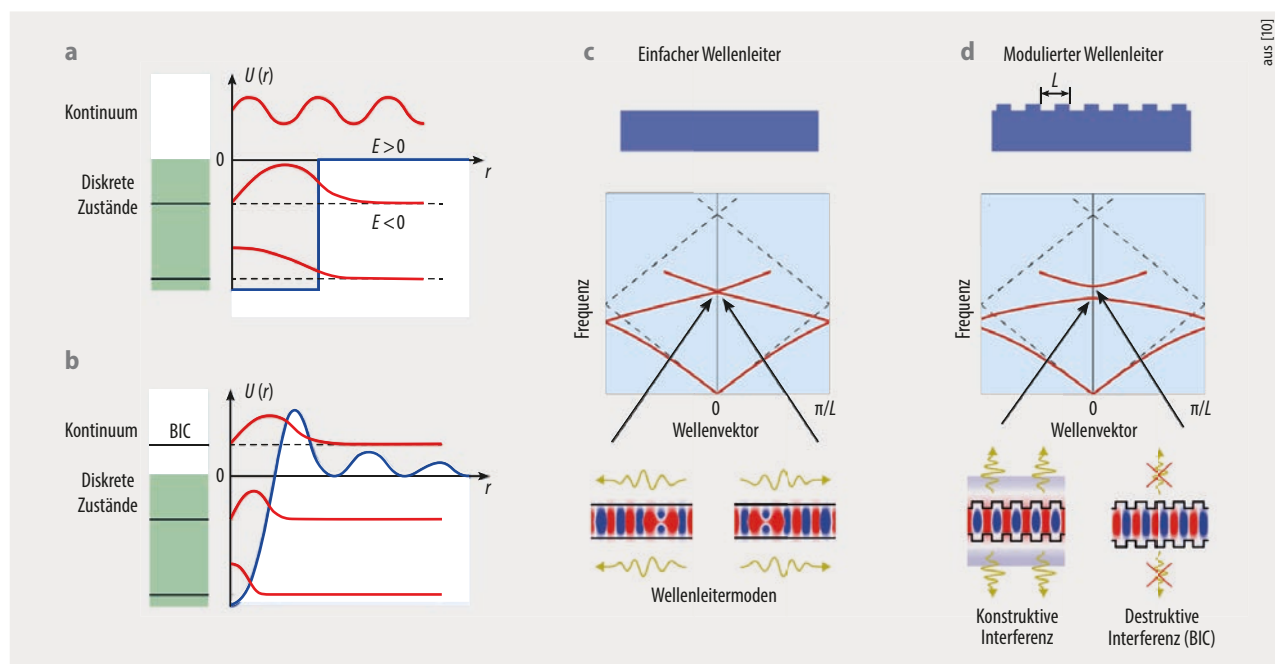
Ein ähnliches Argument greift für die Absorptionsspektroskopie im mittleren Infrarot. Bei der Kopplung zwischen einer breiten plasmonischen Resonanz und einer schmalen Vibrationsbande zeigt sich die Absorptionssignatur des Moleküls lediglich als schmale Modulation in der breiten Resonanzlinie (**Abb. 3a**). Ist aber ein nanophotonisches System mit einer schmalbandigen Resonanz verfügbar, so lässt sich diese in präzisen Überlapp mit der Molekülschwingung bringen und die Kopplung damit maximieren (**Abb. 3b**). Weiterhin erlauben solche schmalen Resonanzen neue multispektrale Ansätze für die Metaoberflächen-basierte Biospektroskopie, worauf wir weiter unten genauer eingehen wollen.

Aufgrund dieser Überlegungen zielt eine wichtige Forschungsrichtung der Nanophotonik darauf ab, resonante Systeme mit scharfen Resonanzen zu erzeugen. Insbesondere der Übergang von plasmonischen zu komplett dielektrischen nanophotonischen Systemen [8] hat hier einen wichtigen Beitrag geleistet, speziell für dielektrische Ringresonatoren, Mikrokavitäten und photonische Kristalle [9]. Im Folgenden möchten wir den Fokus auf einen neuen Ansatz für Metaoberflächen mit scharfen Resonanzen legen, der in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen hat, die gebundenen Zustände im Kontinuum.

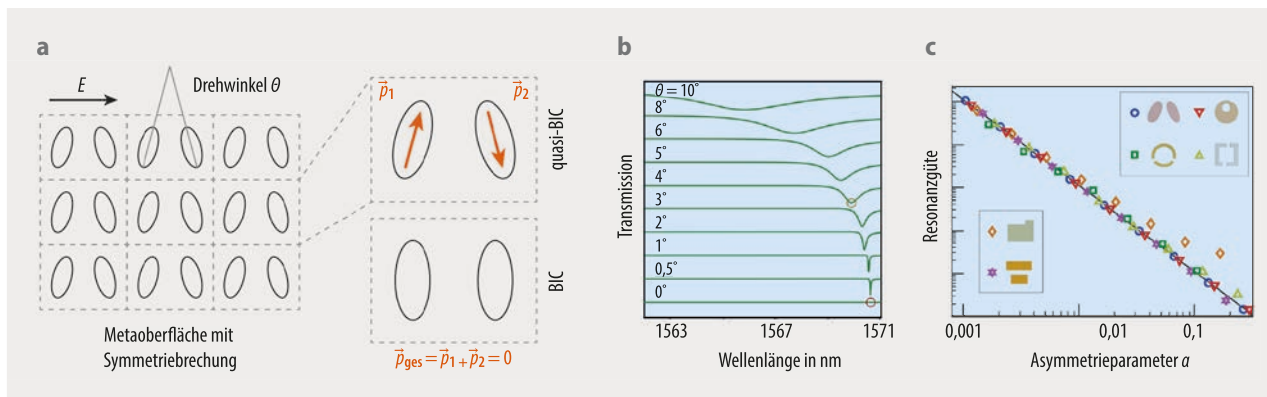
### Dunkelheit im Scheinwerferlicht

Aus der Perspektive der Photonik ist es zunächst nicht intuitiv, dass ein resonanter Zustand sich sowohl energetisch im Strahlungskontinuum befindet, aber dennoch gebunden ist, also nicht mit der Umgebung wechselwirkt. Einen Zugang liefert die quantenmechanische Beschreibung gebundener Zustände im Kontinuum, die Eugene Wigner und John von Neumann 1929 entwickelt haben. Betrachten wir den Fall eines Teilchens in einem eindimensionalen Quantentopf mit endlicher Tiefe  $-E_{g1}$ , so sind zwei scharf voneinander getrennte Bereiche zu unterscheiden. Für  $-E_g < E < 0$  treten die bekannten gebundenen Zustände mit diskreten Eigenwerten und verschwindenden Wellenfunktionen im Unendlichen auf (**Abb. 4a**). Für  $E > 0$  liegt der Bereich der propagierenden und somit delokalisierten Lösungen vor, das Kontinuum. Wigner und von Neumann konnten zeigen, dass die Wahl einer speziellen Potentialkurve diese scharfe Trennung der Lösungen aufheben kann. Das ermöglicht die Existenz gebundener Zustände mit Energieeigenwerten im Bereich des Kontinuums (**Abb. 4b**).

In der Optik findet sich eine direkte Analogie dieser gebundenen Zustände im Kontinuum (Bound states In the Continuum, BICs) im Verhalten optischer Wellenleiter [10]. Bei einem Wellenleiter mit Brechungsindex  $n_1$ , der umgeben ist von einer Ummantelung mit Brechungsindex  $n_2$ , lassen sich im Dispersionsdiagramm die charakteristischen Bereiche der lokalisierten Wellenleitermoden sowie des Kontinuums unterscheiden. Diese Analogie fußt auf strukturellen Ähnlichkeiten zwischen der Schrödinger-Gleichung (die das Verhalten des Potentialtopfs bestimmt) sowie der Helmholtz-Gleichung für den Wellenleiter.



**Abb. 4** In einem eindimensionalen Potentialtopf sind die Bereiche der diskreten Zustände und des Kontinuums scharf voneinander getrennt (a). Eine gezielte Modulation der Potentialkurve kann diese Trennung aufheben (b), wodurch ein gebundener Zustand im Energiebereich des Kontinuums entsteht. In einem Wellenleiter ist es durch eine periodische Modulation möglich, die Wellenleitermoden in einen strahlenden Zustand (konstruktive Interferenz) und einen nicht strahlenden gebundenen Zustand im Kontinuum (destruktive Interferenz) aufzuspalten (c, d).



**Abb. 5** Metaoberflächen bestehen aus gegeneinander verdrehten elliptischen Resonatoren, wobei der Drehwinkel  $\theta$  den Asymmetrieparameter darstellt (a). Die Variation von  $\theta$  überführt das System vom BIC-Zustand ( $\theta = 0$ ) in den quasi-BIC-Zustand ( $\theta > 0$ ). Die optische Antwort von BIC-basierten Metaoberflächen lässt sich für verschiedene Werte des Asymmetrieparameters  $\theta$  messen (b). Das charakteristische Verhalten zwischen Gütefaktor und Asymmetrieparameter ist reziprok-quadratisch:  $Q \sim 1/\alpha^2$  (c).

Reprinted figure with permission from K. Koshelev et al., Phys. Rev. Lett. 121, 193903 (2018). Copyright 2018 by the American Physical Society.

Ein periodisch modulierter Wellenleiter ermöglicht es zu verstehen, wie solche optischen BICs zustande kommen (**Abb. 4c**). Nehmen wir zunächst einen einfachen parallelen Wellenleiter mit Periodizität  $L$  und verschwindender Modulation. Trägt man die Frequenz über dem reziproken Gittervektor auf, so zeigt sich die aus der Festkörperphysik bekannte Faltung der Dispersion an der Zonengrenze, die zu einer geschlossenen Bandlücke am Gamma-Punkt ( $k=0$ ) führt. Das Erhöhen der Modulation, also das Aufbringen eines periodischen Gitters auf den Wellenleiter, hebt die Entartung der Zustände am Gamma-Punkt auf, sodass eine Bandlücke entsteht (**Abb. 4d**). Die beiden resultierenden Zustände sind jeweils durch die konstruktive bzw. destruktive Interferenz der Wellenleitermoden gekennzeichnet. Für niedrigere Frequenzen entsteht durch konstruktive Interferenz ein strahlender Zustand, der mit dem umgebenden Strahlungskontinuum koppeln kann. Für höhere Frequenzen kommt es zu destruktiver Interferenz, und ein BIC mit charakteristischer antisymmetrischer Feldverteilung entsteht (**Abb. 4d**). Die Übertragung dieses Konzepts auf optische Metaoberflächen ist von großer wissenschaftlicher und technologischer Bedeutung, da sich dort die BIC-basierten Moden mit vergleichsweise einfachen Methoden der Reflexions- bzw. Transmissionsspektroskopie anregen und beobachten lassen.

Ähnlich zum Wellenleiter ist die Unterdrückung der Kopplung mit dem umgebenden Strahlungsfeld für BIC-Metaoberflächen zentral. Die Nutzung von Resonatoren mit geometrischer Symmetriebrechung ermöglicht dies. Beispielhaft zeigt das eine Resonatorgeometrie bestehend aus zwei elliptischen Nanoantennen, deren Hauptachsen um einen Winkel  $\theta$  gegenüber den Koordinatenachsen verdreht sind (**Abb. 5a**): Bei linear polarisierter Anregung und  $\theta > 0$  bilden sich elektrische Dipolmomente ( $\vec{p}_1$  und  $\vec{p}_2$ ) entlang der Hauptachsen der Ellipsen aus, die für kleine  $\theta$  eine charakteristische entgegengesetzte Ausrichtung zeigen. Trotz der unterschiedlichen Orientierungen sind die Beträge der Dipolmomente für beide Ellipsen aufgrund der gleichen geometrischen Abmessungen identisch. Das Gesamtdipolmoment der Struktur ergibt sich durch Vektoraddition der einzelnen Dipolmomente zu  $\vec{p}_{\text{ges}} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$ . Dadurch ist es

möglich, das Gesamtdipolmoment der Metaoberfläche und somit die Kopplung an eine einfallende elektromagnetische Welle präzise über den Drehwinkel einzustellen.

Der Asymmetrieparameter  $\alpha$ , der für Ellipsen als  $\alpha = \sin \theta$  definiert ist, dient häufig dazu, BIC-basierte Geometrien zu vergleichen. Im Extremfall der symmetrischen Struktur ( $\theta = 0 \rightarrow \alpha = 0$ ) ist wegen  $\vec{p}_{\text{ges}} = 0$  keine Kopplung an das Fernfeld möglich, und es liegt eine vollständig „dunkle“ BIC-Mode vor. Im optischen Transmissionsspektrum kennzeichnet die vollständige Transmission des Lichts ohne erkennbare Resonanzlinie diesen Zustand (**Abb. 5b**, unten). Schon bei kleinster Brechung der Symmetrie ( $\alpha \rightarrow 0$ ) öffnet sich ein radiativer Kopplungspfad zum Fernfeld, sodass im Transmissionsspektrum eine ausgeprägte Resonanzlinie erscheint, deren Resonanzgüte  $Q$  (definiert als Quotient aus Resonanzwellenlänge und Linienbreite) mit steigender Asymmetrie abnimmt. Diese Zustände heißen quasi-BICs. Das genannte Verhalten gilt universell für BIC-basierte Metaoberflächen und folgt für viele verschiedene Resonatorgeometrien einem charakteristischen reziprok-quadratischen Verhalten:  $Q \sim 1/\alpha^2$  (**Abb. 5c**) [11].

Die radiativen Verluste effektiv unterdrücken zu können, um Resonanzen mit sehr hoher Güte zu erhalten, ist ein zentraler Vorteil BIC-basierter Ansätze und hat bereits vielfältige Anwendungen ermöglicht, etwa für die Entwicklung nanoskaliger Laser, für die starke Licht-Materie-Wechselwirkung oder für die Quantenoptik [12]. Im nächsten Abschnitt wenden wir uns der Anwendung dieser neuartigen Metaoberflächen-Ansätze für die Biospektroskopie zu.

### Sensoren im Farbenspiel

Spektral scharf auflösende Metaoberflächen bieten faszinierende neue Perspektiven für die oberflächenverstärkte Spektroskopie. Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal ist hier, dass die Resonanzen solcher Systeme oftmals Linienbreiten deutlich unter der spektralen Ausdehnung der Vibrationsbanden von Probenmolekülen aufweisen. Durch diese spektrale Selektivität sind sie in der Lage, die molekulare Absorption an verschiedenen Wellenlängen

innerhalb der Hüllkurve einer gegebenen Vibrationsbande zu verstärken und auszulesen. Somit verbindet dieser Ansatz eine deutlich verbesserte spektrale Auflösung mit der bestehenden räumlichen Konzentration des Lichts auf die Größenordnung der Moleküle. Weiterhin moduliert die schmale Linienbreite der beteiligten Resonanzen das optische Gesamtsignal der Metaoberfläche (integriert über die Resonanzlinie) durch das Aufbringen von Molekülen deutlich stärker. Das kann, wie weiter oben diskutiert, dazu beitragen, die Beschränkungen beim Signal-Rausch-Verhältnis zu überwinden.

Dieses Konzept ist beispielsweise einsetzbar, um einen neuartigen bildbasierten Ansatz für die Detektion molekularer Fingerabdrücke zu entwickeln, der biospektroskopische Messungen in einem miniaturisierten Sensor und ohne klassische FTIR-Spektrometer ermöglicht. Der zentrale Baustein dieser Methode sind BIC-basierte Metaoberflächenelemente aus elliptischen Silizium-Resonatoren, die in einer pixelierten zweidimensionalen Anordnung auf einem Substrat platziert werden (Abb. 6a). Hierbei sind die einzelnen „Metapixel“ so entworfen, dass sie eine scharfe quasi-BIC Resonanz ( $Q > 100$ ) an einer vorgegebenen Resonanzwellenlänge zeigen [13]. Aufgrund der hohen Resonanzgüten bewirken die Nanostrukturen hohe Nahfeldverstärkungen, was eine effiziente Kopplung mit Molekülen auf der Resonatoroberfläche ermöglicht.

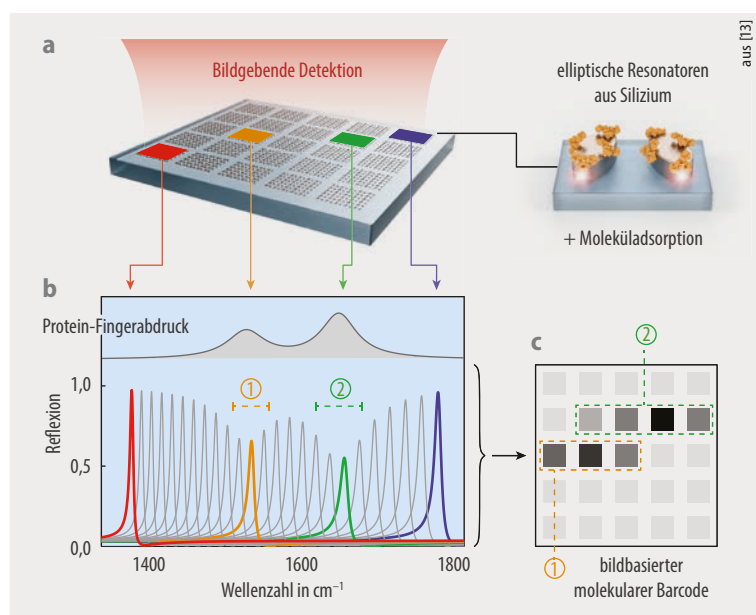
Die Resonanzfrequenzen der Metapixel lassen sich durch Skalierung der Resonatorgrundfläche so variieren, dass viele scharfe Resonanzen über einen gegebenen Spektralbereich hinweg entstehen. Skaliert man die Resonanzwellenlängen linear, sind spektrale Information (Resonanzwellenlänge des Metapixels) und räumliche Information (Position des Metapixels innerhalb der Metaoberfläche) eindeutig zuzuordnen. Die pixelierte Metaoberfläche stellt also ein chipbasiertes Spektrometer dar, das sich ideal für die Untersuchung molekularer Signale eignet (Abb. 6b).

Das Hinzufügen von Probenmolekülen auf der Oberfläche ruft eine ausgeprägte und mit der Stärke der mole-

kularen Absorptionsbanden korrelierte Modulation der einzelnen Metapixel-Resonanzen hervor. Das Beispiel der Adsorption eines beliebigen Modellsystems in der Biosensorentwicklung (A/G-Fusionsproteine) zeigt eine deutlich reduzierte Resonanzamplitude sowie eine Resonanzverbreiterung beim spektralen Überlapp mit den charakteristischen Amid-I- und Amid-II-Absorptionsbanden des Proteins (Abb. 6b). Durch Auslesen des gesamten optischen Reflexionssignals der Metaoberfläche mit bildgebenden Methoden ist es möglich, die räumlich kodierten spektralen Informationen in einen „molekularen Barcode“ zu überführen. Amid-I und Amid-II sind klar als charakteristische Regionen mit hoher Signalintensität erkennbar (Abb. 6c) und erlauben es so, die Proteinmoleküle zuverlässig zu identifizieren.

Experimentell ist es bereits gelungen, Metaoberflächen aus bis zu 100 Metapixeln herzustellen und für vielfältige Anwendungen zu implementieren: von der Biosensorik und medizinischen Diagnostik (das bereits genannte A/G-Fusionsprotein) über die Umweltbeobachtung (etwa für Pestizide oder andere wichtige Biomoleküle) bis hin zur Festkörperphysik und Materialwissenschaft (beispielsweise um verschiedene Polymere wie Polymethyl-Methacrylat und Polyethylen zu unterscheiden). Aufgrund der extrem scharfen spektralen Auflösung der Metapixel ist das molekulare Vibrationssignal sogar dann noch an einer präzisen Wellenlänge auslesbar, wenn eine einfache breitbandige Lichtquelle die Struktur beleuchtet und ein herkömmlicher breitbandiger Detektor (z. B. eine Diode) das Signal ausliest. Somit lässt sich die gezeigte Metaoberfläche direkt mit einem pixelierten Infrarotdetektor wie einem Mikrobolometer integrieren. Das ermöglicht es, molekulare Barcodes ohne Zuhilfenahme von Spektrometern oder durchstimmbaren Laserquellen zu erzeugen.

Dieser Ansatz bietet erhebliches Potenzial, um besonders empfindliche und kompakte Geräte für die Biospektroskopie zu entwickeln, insbesondere für die patientennahe Diagnostik und den Einsatz in Umgebungen mit knappen



**Abb. 6** Bei pixelierten dielektrischen Metaoberflächen sorgen die elliptischen Resonatoren aus Silizium für hohe Gütefaktoren sowie eine hohe Verstärkung der Vibrationsbanden adsorbierter Moleküle (a). Sind die Resonanzwellenlängen der einzelnen Pixel über einen bestimmten Spektralbereich angeordnet, tritt eine räumliche Kodierung der spektral aufgelösten molekularen Vibrationssignaturen auf (b). Das Auslesen dieser kodierten Informationen mit bildgebenden Methoden erzeugt einen „molekularen Barcode“, der sich eignet, um die chemische Zusammensetzung in komplexen molekularen Systemen zu analysieren (c).

Ressourcen. Dies belegt die fundamentale Bedeutung von metaoberflächenverstärkter Licht-Materie-Kopplung für die Nanophotonik.

### Fazit

Metaoberflächen, speziell solche aus verlustarmen dielektrischen Materialien, ermöglichen zuvor unerreichte Empfindlichkeiten für die Biodetektion bis hinunter zum Niveau weniger Moleküle pro Quadratmikrometer, kombiniert mit neuen Funktionalitäten für die kompakte Integration der Sensoren. Das Feld der möglichen (und zum Teil bereits gezeigten) Anwendungen ist riesig, angefangen von der Detektion von Bakterien oder Viren über die Messung und Früherkennung von wichtigen Biomarkern für Krankheiten wie Krebs bis hin zur kontinuierlichen Überwachung wichtiger Blutparameter. Das in diesem Artikel vorgestellte zugrundeliegende physikalische Prinzip der optischen gebundenen Zustände im Kontinuum ist jedoch nicht auf die Biosensorik beschränkt, sondern ist allgemein für die Verstärkung von Licht-Materie-Wechselwirkungen einsetzbar, – etwa um Licht hocheffizient an elektronische Anregungen in Halbleitern zu koppeln [14]. Hier zeichnen sich bereits interessante Forschungsrichtungen ab. Ein Beispiel ist die Kombination von BIC-Effekten mit zweidimensionalen Materialien wie hexagonalem Bornitrid [15]. Das eröffnet neue Perspektiven, um solche Van-der-Waals-Materialien zu untersuchen. Insgesamt erscheint die Zukunft dieser „dunklen“ Zustände in der Nanophotonik, trotz ihres Namens, strahlend hell.

### Literatur

- [1] C. Chen und J. Wang, *Analyst* **145**, 1605 (2020)
- [2] B. I. Karawdeniya et al., *Chem. Rev.* **122**, 14990 (2021)
- [3] J. Zhang, L. Zhang und W. Xu, *J. Phys. D Appl. Phys.* **45**, 113001 (2012)
- [4] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, New York 2007

- [5] E. Cortés et al., *Chem. Rev.* **122**, 15082 (2022)
- [6] F. Neubrech, C. Huck, K. Weber, A. Pucci und H. Giessen, *Chem. Rev.* **117**, 5110 (2017)
- [7] A. Tittl et al., *Angew. Chemie.* **131**, 14952 (2019)
- [8] D. G. Baranov et al., *Optica* **4**, 814 (2017)
- [9] K. J. Vahala, *Nature* **424**, 839 (2003)
- [10] K. Koshelev et al., arXiv:2207.01441 (2022)
- [11] K. Koshelev et al., *Phys. Rev. Lett.* **121**, 193903 (2018)
- [12] S. I. Azzam und A. V. Kildishev, *Adv. Opt. Mater.* **9**, 2001469 (2021)
- [13] A. Tittl et al., *Science* **360**, 1105 (2018)
- [14] S. Cao et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **4631**, 4638 (2020)
- [15] L. Kühner et al., *Adv. Mater.* **35**, 2209688 (2023)

## Die Autoren



**Andreas Tittl** studierte Physik an der Universität Stuttgart und promovierte dort 2015. Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der École polytechnique fédérale de Lausanne, Schweiz, wechselte er an die LMU München, wo er seit 2020 eine Emmy Noether-Nachwuchsgruppe leitet. Dort forscht er an Metaoberflächen-basierten Ansätzen für die Licht-

Materie-Wechselwirkung.

**Stefan Maier** studierte Physik an der TU München und machte seinen Master of Science sowie seinen PhD am California Institute of Technology. Seit 2004 leitete er Gruppen an den Universitäten von Bath, Imperial College London, LMU München und der Monash Universität in Melbourne. Derzeit ist er hauptamtlich der Head of School Physics and Astronomy der Monash Universität in Melbourne.



**Dr. Andreas Tittl**, Lehrstuhl für Hybride Nanosysteme, Nanoinstitut München, Fakultät für Physik, LMU München, Königinstr. 10, 80539 München, und **Prof. Stefan Maier**, School of Physics and Astronomy, Monash University, Clayton, Victoria 3800, Australien

## POLARIZATION-MAINTAINING FIBER OPTICS

Fiber Couplers · Fiber Cables · Fiber Optic Components ·  
Fiber Optics for Quantum

**NEW!**

PCF Fiber Cables

Visit us:

**LASER** World of **PHOTONICS**

27 - 30 June 2023, Hall B2, Booth B2.315, Messe München

**Schäfer + Kirchhoff**

www.sukhamburg.com