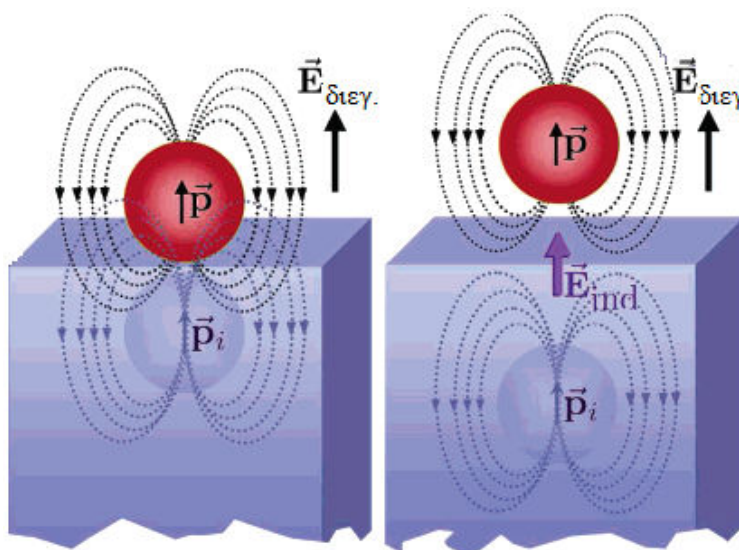




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

**Υπόστρωμα SERS νανοσωματιδίων αργύρου –  
Φαινόμενα γήρανσης, χρόνου εναπόθεσης, θερμικής ανόπτησης**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του  
Παντίσκου Νικόλαου

Ερευνητικός Επιβλέπων:	Ακαδημαϊκός Επιβλέπων:

Αθήνα  
2011



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

**Υπόστρωμα SERS νανοδομημένων αργύρου –  
Φαινόμενα γήρανσης, χρόνου εναπόθεσης, θερμικής ανόπτησης**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του  
Παντίσκου Σ. Νικόλαου

Ακαδημαϊκός Επιβλέπων: Ράπτης Ιωάννης

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την  
.....

Αθήνα  
2011

.....  
**Παντίσκοσ Σ. Νικόλαος**

© (2011) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.





## Πρόλογος

Η εργασία αυτή έγινε στον Τομέα Φυσικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου ως μέρος των υποχρεώσεων για την απόκτηση Μεταπτυχιακού Διπλώματος του Δ.Π.Μ.Σ. «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις», με επιβλέποντα καθηγητή τον Ι. Σ. Ράπτη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Ε.Μ.Π.

Το θέμα της εργασίας είναι η μελέτη επιφανειακής ενίσχυσης σκέδασης Raman σε ημιαγώγιμη και μονωτική επιφάνειες (πυρίτιο και χαλαζία) με μεταλλικά υποστρώματα Raman (άργυρος) και με ανιχνευτή το μόριο της ροδαμίνη 6G. Η μελέτη στηρίζεται τόσο σε μεθόδους οπτικής φασματοσκοπίας, συγκεκριμένα φασματοσκοπία Raman και φασματοσκοπία απορρόφησης όσο και στη μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης (S.E.M.). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στον Τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π. (φασματοσκοπία Raman και S.E.M) και στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος (φασματοσκοπία απορρόφησης και S.E.M).

Η εργασία είναι δομημένη σε δύο βασικά μέρη. Το πρώτο μέρος (κεφάλαια 1 και 2) αποτελεί θεωρητικό μέρος Συγκεκριμένα, το πρώτο κεφάλαιο αφορά σε γενικές γνώσεις για τρία φαινόμενα: το φαινόμενο Raman και το φαινόμενο επιφανειακής ενίσχυσης σκέδασης Raman (S.E.R.S.), καθώς επίσης και για την απορρόφηση νανοσωματιδίων σύμφωνα με το μοντέλο του Mie. Το δεύτερο κεφάλαιο αναφέρεται στις πειραματικές διατάξεις όπου χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή φασμάτων και εικόνων. Συγκεκριμένα, οι διατάξεις είναι: φασματόμετρο Raman, μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης και μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (A.F.M.). Το δεύτερο μέρος (κεφάλαια 3, 4 και 5) αφιερώνεται στη μελέτη των υλικών που ήδη αναφέρθηκαν. Αναλυτικότερα, στο κεφάλαιο 3 μελετάται η εξάρτηση του σήματος Raman νανοσωματιδίων αργύρου και ανιχνευτή τη ροδαμίνη 6G συναρτήσει διάφορων παραμέτρων, όπως η επιφάνεια στην οποία εναποτίθενται τα νανοσωματίδια, ο χρόνος εναπόθεσης του αργύρου και άλλες, καθώς επίσης μελετώνται και φαινόμενα γήρανσης. Το κεφάλαιο 4 αφορά στη συμπεριφορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων – και γενικότερα των δειγμάτων – όταν τα δείγματα υφίστανται ανόπτηση μέσω θερμικής διαδικασίας στο σύστημα ιοντοβολής (nanogen). Ειδικότερα, σε αυτό το κεφάλαιο, περιγράφεται το φαινόμενο της ωρίμανσης Ostwald, μια διαδικασία οργάνωσης-συσσώρευσης που δείχνουν να ακολουθούν τα νανοσωματίδια ακτίνας μέχρι 10 – 15 nm. Τέλος, το κεφάλαιο 5

αφορά σε φάσματα απορρόφησης επιφανειών χαλαζία όπου έχουν εναποτεθεί νανοσωματίδια αργύρου.

Κλείνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π., που μου παρέιχε όλα τα τεχνικά μέσα για την πραγματοποίηση αυτών των πειραμάτων καθώς επίσης και όλων όσων βοήθησαν για τη διεξαγωγή τους. Συγκεκριμένα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κύριο Ράπτη Ιωάννη, το διευθυντή του Ι.Μ.Ε.Λ του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. και καθηγητή του Ε.Μ.Π. κύριο Τσουκαλά Δημήτρη, τον ερευνητή του ινστιτούτου επιστήμης υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» κύριο Μπούκο Νικόλαο για τις μετρήσεις απορρόφησης, τον ερευνητή του ινστιτούτου φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» κύριο Κόντο Αθανάσιο για τις μετρήσεις A.F.M. και τον καθηγητή κύριο Φωτόπουλο Παναγιώτη του τμήματος ηλεκτρονικής του ΤΕΙ Αθήνας για την πολύτιμη βοήθειά του και για την ανεξάντλητη υπομονή που επέδειξε τόσο κατά τη διάρκεια των πειραμάτων όσο και για τη συγγραφή της παρούσας εργασίας. Επίσης, τους χειριστές των μηχανημάτων Ζιδρόπουλο Σπήλιο και Σκουληκίδου Χριστίνα για τις μετρήσεις S.E.M., Έφη και Μάγδα από τον καθαρό χώρο του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος».

Τέλος, να ευχαριστήσω θερμά τους συναδέλφους Παναγοπούλου Μαριάνθη και Μεϊντάνη Νικόλαο με τους οποίους αισθάνομαι ότι λειτουργήσαμε αρμονικά σαν ομάδα, για το ενδιαφέρον που έδειξαν για τη δουλειά μου αλλά και για την ηθική τους συμπαράσταση.

Παντίσκος Σ. Νικόλαος

**Μεταπτυχιακή Εργασία για απόκτηση Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης  
του Παντίσκου Σ. Νικόλαου**

**«Υπόστρωμα SERS νανοσωματιδίων αργύρου –  
Φαινόμενα γήρανσης, χρόνου εναπόθεσης, θερμικής ανόπτησης»**

***Περίληψη***

Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της συμπεριφοράς νανοσωματιδίων αργύρου, που έχουν εναποτεθεί σε επιφάνεια πυριτίου ή χαλαζία, με στόχο την δημιουργία κατάλληλων υποστρωμάτων επιφανειακά ενισχυόμενης σκέδασης Raman (SERS).

Τα νανοσωματίδια έχουν εναποτεθεί σε τυχαία κατανομή, με μέθοδο ιοντοβολής, και η απόδοση SERS των αντίστοιχων συστημάτων μελετάται χρησιμοποιώντας ως υλικό σκέδασης SERS διαλύματα ροδαμίνης R6G σε μεθανόλη.

Τα ανωτέρω υποστρώματα SERS μελετήθηκαν όσον αφορά την συμπεριφορά τους συναρτήσει του χρόνου εναπόθεσης, της συγκέντρωσης του διαλύματος ροδαμίνης, του χρόνου φύλαξης ή/και ακτινοβόλησης (γήρανση). Το μέρος αυτό της εργασίας, που μπορεί να θεωρηθεί και ως η βελτιστοποίηση των παραμέτρων ανάπτυξης και μέτρησης, ακολουθείται από ένα δεύτερο τμήμα, κατά το οποίο μελετώνται τα φαινόμενα θερμικής ανόπτησης των δειγμάτων, για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης.

Στόχος ήταν να ελεγχθεί κατά πόσο η θερμική ανόπτηση συμβάλει στην ενίσχυση S.E.R.S. Τα νανοσωματίδια αργύρου μελετήθηκαν με φασματοσκοπία Raman ενώ σε αυτά που εναποτέθηκαν σε επιφάνεια χαλαζία έγιναν μετρήσεις απορρόφησης. Παράλληλα, έγιναν μετρήσεις μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης και ατομικής δύναμης έτσι, ώστε να εκτιμηθεί η πυκνότητά τους και το μέγεθός τους.

**Λέξεις κλειδιά**

Νανοσωματίδια αργύρου, SERS, R6G, Φαινόμενο Oswald, χρόνος εναπόθεσης, φαινόμενα γήρανσης, θερμική ανόπτηση.

## *Abstract*

In this work, the properties of silver nanoparticles deposited over silicon and quartz substrates are studied, towards the fabrication of proper SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) substrates.

The nanoparticles are randomly deposited, with sputtering methods, while the SERS efficiency of the corresponding systems is studied by using, as SERS active medium, methanol solution of rhodamine R6G.

These SERS substrates were studied as far as it concerns their properties as a function of the deposition time, the solution molarity and the storage and radiation conditions (aging effects). This part of the work, which may be considered as an optimization of the growth, storage and measurement parameters, is followed by a second part consisting in the study of the thermal annealing effects, for different deposition times.

The motivation of the second part was to investigate the possible further optimization of the SERS efficiency, by means of thermal annealing of the nanoparticle substrates. In addition to Raman measurements, absorption measurements were carried out in the nanoparticle systems deposited over quartz substrates. Independent AFM and SEM measurements were used for the determination of the density and the size distribution of the nanoparticles,

## **Keywords**

Silver nanoparticles, SERS, R6G, Oswald ripening, time deposition, aging effects, thermal annealing

## Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	5
Περίληψη.....	7
Περιεχόμενα.....	9
Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> .....	11
Φαινόμενο Raman.....	11
1.1 Εισαγωγή.....	11
1.2 Αρχή του Raman.....	12
1.2.1 Κβαντομηχανική προσέγγιση της σκέδασης Raman.....	12
1.2.2 Κλασική προσέγγιση της σκέδασης Raman.....	14
1.2.3 Επιφανειακή Ενίσχυση Σκέδασης Raman (S.E.R.S).....	17
1.3 Απορρόφηση νανοσωματιδίων με βάση το μοντέλο του Mie.....	19
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> .....	25
Πειραματικές Διατάξεις.....	25
2.1 Σύστημα ιοντοβολής (sputtering).....	25
2.2 Φασματομέτρο Raman.....	27
Φασματόμετρο macro Raman.....	28
Φασματόμετρο micro Raman.....	29
2.4 Μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης (S.E.M.).....	30
2.5 Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (A.F.M.).....	32
2.5.1 Μέθοδοι A.F.M.....	33
Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> .....	35
Πειραματικό Μέρος.....	35
3.1 Εισαγωγή.....	35
3.2 Παρασκευή δειγμάτων.....	37
3.3 Οπτικές μετρήσεις Raman.....	37
3.3.1 Εξάρτηση έντασης σήματος Raman νανοσωματιδίων Ag από το χρόνο εναπόθεσής τους σε επιφάνειες πυριτίου και χαλαζία.....	38
3.3.2 Σύγκριση έντασης σήματος Raman νανοσωματιδίων Ag από τις επιφάνειες πυριτίου και χαλαζία.....	43
3.3.3 Εξάρτηση έντασης σήματος Raman νανοσωματιδίων Ag από τη συγκέντρωση του αναλυτή R6G.....	45
3.3.4 Εξάρτηση έντασης σήματος Raman νανοσωματιδίων Ag από τα φαινόμενα γήρανσης.....	46
3.3.5 Εξάρτηση έντασης σήματος Raman νανοσωματιδίων Ag από το χρόνο παραμονής των δειγμάτων στη βαφή.....	47
3.3.6 Εξάρτηση έντασης σήματος Raman νανοσωματιδίων Ag από το χρόνο συνεχούς ακτινοβολήσης του δείγματος.....	50
Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> .....	53
Μελέτη διαστάσεων και ιδιοτήτων νανοσωματιδίων αργύρου μετά από θερμική ανόπτηση.....	53
4.1 Ανόπτηση σε υποστρώματα Raman αργύρου.....	53
4.2 Πειραματικές λεπτομέρειες.....	55
4.3 Στατιστική μελέτη των εικόνων S.E.M.....	56
4.4 Μελέτη κατανομής νανοσωματιδίων μικρής ακτίνας.....	64
Κεφάλαιο 5 <sup>ο</sup> .....	69
Φάσματα απορρόφησης.....	69
Παράρτημα.....	75

Συμπεράσματα .....	77
Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	81
Αναφορές .....	83

## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>

### Φαινόμενο Raman

Στο κεφάλαιο αυτό θα μιλήσουμε για το φαινόμενο Raman. Θα αναφερθούμε στο φαινόμενο περιγράφοντας συνοπτικά τις αρχές που το διέπουν.

#### 1.1 Εισαγωγή

Το 1928 ο Chandrasekhara Venkata Raman ανακάλυψε το ομώνυμο φαινόμενο στην Ινδία. Αξίζει να αναφέρουμε ότι ο Raman παρατήρησε το φαινόμενο με βασικά οπτικά εργαλεία όπως φίλτρα και τα ίδια του τα μάτια ως ανιχνευτή. Η ανακάλυψη αυτή του χάρισε το βραβείο Nobel φυσικής το 1930. Αυτό που παρατήρησε είναι αυτό που καλούμε σήμερα anti – Stokes (Raman) σκέδαση, η οποία είναι κανονικά πολύ ασθενής. Στην anti – Stokes σκέδαση τα σκεδαζόμενα φωτόνια έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από αυτήν των προσπιπτόντων φωτονίων, γεγονός που οδήγησε το Raman να πειστεί ότι βρίσκεται μπροστά σε ένα νέο φαινόμενο. Η Stokes (Raman) σκέδαση – όπου τα σκεδαζόμενα φωτόνια έχουν μικρότερη ενέργεια από των προσπιπτόντων – θα μπορούσε να οφείλεται στο φθορισμό (που ήταν και γνωστός την εποχή εκείνη). Η anti – Stokes σκέδαση παρατηρήθηκε (με γυμνό μάτι) σε πολλά οργανικά υγρά και έδειχνε ότι ήταν μια διαδικασία μη – ελαστικής σκέδασης. Η μέτρηση και η ανάλυση των σημάτων (φωτονίων) από το φαινόμενο Raman καλείται **φασματοσκοπία Raman**.

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια φασματοσκοπική τεχνική η οποία βασίζεται στην μη – ελαστική σκέδαση μονοχρωματικού φωτός. Η μη – ελαστική σκέδαση σημαίνει ότι η συχνότητα των φωτονίων μονοχρωματικού φωτός αλλάζει με την αλληλεπίδρασή του με ένα δείγμα. Φωτόνια του φωτός του laser απορροφώνται από το δείγμα και στη συνέχεια επανεκπέμπονται. Η συχνότητα των επανεκπεμπόμενων φωτονίων μετατοπίζεται σε σχέση με την αρχική. Το φαινόμενο αυτό καλείται **φαινόμενο Raman**. Η φασματοσκοπία Raman μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη στερεών, υγρών και αέριων δειγμάτων.

## 1.2 Αρχή του Raman

Η φασματοσκοπία Raman στηρίζεται στο φαινόμενο (σκέδαση) Raman το οποίο προκύπτει από την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης. Η σκέδαση Raman είναι το φαινόμενο της μη-ελαστικής σκέδασης του φωτός, σύμφωνα με το οποίο η σκεδαζόμενη από ένα μόριο ακτινοβολία περιλαμβάνει (πέραν των φωτονίων με ίδια συχνότητα με εκείνη της προσπίπτουσας δέσμης – ελαστική σκέδαση ή σκέδαση Rayleigh) και φωτόνια με διαφορετική συχνότητα (ανελαστική σκέδαση). Η ανελαστική σκέδαση είναι πολύ ασθενής, αφού μόνο ένα από τα  $\sim 10^5$ - $10^7$  προσπίπτοντα φωτόνια θα σκεδαστεί σε διαφορετική από την προσπίπτουσα συχνότητα [1]. Το φαινόμενο Raman ερμηνεύεται κλασικά και κβαντομηχανικά. Παρακάτω, παρατίθενται η κλασική και η κβαντομηχανική προσέγγιση της σκέδασης Raman.

### 1.2.1 Κβαντομηχανική προσέγγιση της σκέδασης Raman

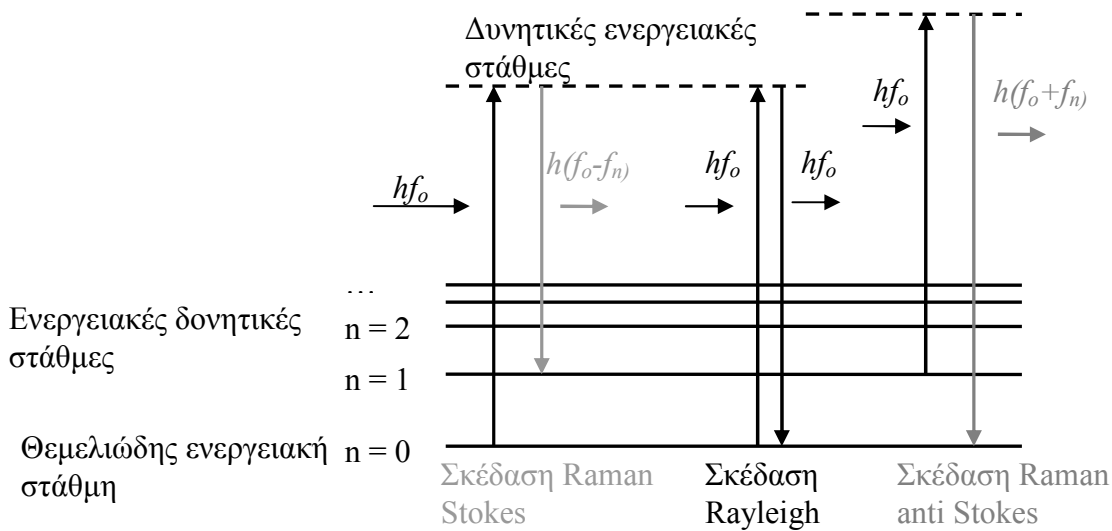
Ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιείται μια πηγή μονοχρωματικού φωτός (laser), δηλαδή μιας και μόνο συχνότητας,  $f_0$ . Τα φωτόνια είναι τα κβάντα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η ενέργεια των οποίων δίνεται από τη σχέση:

$$E = h \cdot f_0 \quad (1.1)$$

όπου  $h$  η σταθερά του Planck και  $f_0$  η συχνότητα του ηλεκτρομαγνητικού κύματος.

Όταν φωτόνια προσπίπτουν πάνω σε υλικό σώμα, αυτά αλληλεπιδρούν και αυτή η αλληλεπίδραση μπορεί να οδηγήσει σε απορρόφηση, εκπομπή ή σκέδαση. Συγκεκριμένα για τη σκέδαση, αυτή μπορεί να είναι ελαστική, όταν δεν υπάρχει αλλαγή της ενέργειας του προσπίπτοντος φωτονίου ή ανελαστική, με αλλαγή αυτής της ενέργειας.





Σχήμα 1.1: Διάγραμμα ενεργειακών μεταβάσεων . Όταν το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει ίδια συχνότητα με το προσπίπτον, τότε η σκέδαση του μορίου είναι ελαστική και καλείται σκέδαση Rayleigh. Όταν το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει μικρότερη συχνότητα από το προσπίπτον, τότε η σκέδαση του μορίου καλείται Stokes, ενώ αν είναι μεγαλύτερη καλείται σκέδαση anti Stokes.

Στο σχήμα 1.1, βλέπουμε το μηχανισμό σκέδασης ενός μορίου από μια μονοχρωματική ακτινοβολία, όπως είναι το laser. Το μόριο μπορεί να σκεδαστεί με τρεις τυπικά τρόπους. Πρώτον, καθώς ένα φωτόνιο ενέργειας  $hf_0$  προσπέσει πάνω του, μπορεί να σκεδαστεί από τη θεμελιώδη ενεργειακή στάθμη ( $n = 0$ ) και έπειτα να επιστρέψει στην ίδια στάθμη εκπέμποντας ένα φωτόνιο ίσης ενέργειας,  $hf_0$ , με το προσπίπτον. Δηλαδή το μόριο παραμένει στην ίδια ενεργειακή στάθμη μετά τη σκέδαση. Με άλλα λόγια, το φωτόνιο σκεδάζεται ελαστικά και δεν υπάρχει μεταφορά ενέργειας μεταξύ του μορίου και του φωτονίου. Αυτός είναι και ο λόγος που η ελαστική σκέδαση ή αλλιώς σκέδαση Rayleigh, δε δίνει πληροφορίες για την εσωτερική δομή του υλικού<sup>1</sup> [2]. Δεύτερον, μπορεί να επιστρέψει σε μια άλλη (επιτρεπτή) ενεργειακή κατάσταση (π.χ. στη  $n = 1$ ) εκπέμποντας ένα φωτόνιο μικρότερης ενέργειας, και μάλιστα ακριβώς ίσης με τη διαφορά των δύο διαδοχικών ενεργειακών επιπέδων του μορίου, από το προσπίπτον (π.χ.  $hf_0 - hf_1$ ). Αυτή η σκέδαση είναι μη-ελαστική και καλείται σκέδαση Raman Stokes. Τρίτον, το μόριο μπορεί να βρίσκεται ήδη σε μια διεγερμένη στάθμη (π.χ. στη  $n = 1$ ) και απορροφώντας το προσπίπτον φωτόνιο ( $hf_0$ ) να επιστρέψει στη θεμελιώδη εκπέμποντας ένα φωτόνιο μεγαλύτερης ενέργειας από το προσπίπτον (π.χ.  $hf_0 + hf_1$ ). Αυτή η σκέδαση είναι μη-ελαστική και καλείται σκέδαση Raman anti Stokes. Είναι φανερό ότι για να συμβεί η

<sup>1</sup> Όταν η σκέδαση γίνεται σε μεγαλύτερα αντικείμενα, όπως νανοσωματίδια, τότε καλείται σκέδαση Mie [2].

σκέδαση anti Stokes, πρέπει το μόριο να βρίσκεται ήδη σε κάποια διεγερμένη δονητική κατάσταση.

Η διαδικασία χωρίζεται σε δυο στάδια: στην απορρόφηση του προσπίπτοντος φωτονίου και στην αυθόρμητη εκπομπή του σκεδαζόμενου φωτονίου. Για να συμβεί η απορρόφηση, το μόριο πρέπει να διεγερθεί σε μια υψηλότερη ενεργειακά στάθμη. Αυτή η στάθμη, όμως, μπορεί να μην υπάρχει. Έτσι, αναπαριστάται, συνήθως, με μια ενδιάμεση δονητική κατάσταση (virtual state). Αυτή η κατάσταση δεν έχει κάποια φυσική υπόσταση αλλά βοηθάει στην αναπαράσταση του φαινομένου. Σε μία άλλη αναπαράσταση, συνεπέστερη και με τη θεωρία χρονο-εξαρτώμενων διαταραχών με την οποία υπολογίζεται ο ρυθμός σκέδασης, η απορρόφηση συνοδεύεται από μία στιγμιαία μετάβαση στην πρώτη διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση, με το αντίστοιχο ενεργειακό έλλειμμα  $\Delta E$  να καλύπτεται, επί ένα χρονικό διάστημα  $\Delta t$ , μέσω των σχέσεων αβεβαιότητας. Με βάση αυτή την εικόνα, και τους αντίστοιχους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς, εάν η ενέργεια αυτής της κατάστασης συμπίσει με την ενέργεια μιας πραγματικής δονητικής στάθμης του μορίου, τότε έχουμε σκέδαση σε συντονισμό (resonant scattering). Η σκέδαση Raman σκέδαση σε συντονισμό (RRS, **R**esonant **R**aman **S**cattering) μπορεί να αυξήσει τη σκεδαζόμενη ένταση πολλές τάξεις μεγέθους. Η RRS είναι πολύ σημαντική στην επιφανειακή ενίσχυση σκέδασης Raman (SERS, **S**urface **E**nhanced **R**aman **S**cattering) και ο συνδυασμός τους οδηγεί στην επιφανειακή ενίσχυση σκέδασης Raman σκέδαση σε συντονισμό (SERRS, **S**urface **E**nhanced **R**esonant **S**cattering).

### 1.2.2 Κλασική προσέγγιση της σκέδασης Raman

Η κλασική θεώρηση της σκέδασης του φωτός στηρίζεται στην υπόθεση ότι το μόριο είναι ένα δονούμενο δίπολο [1]. Το δίπολο αυτό προκύπτει όταν ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα με περιοδικά μεταβαλλόμενη ένταση ηλεκτρικού πεδίου, αλληλεπιδρά με ένα μόριο. Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου δίνεται από τη σχέση [3]:

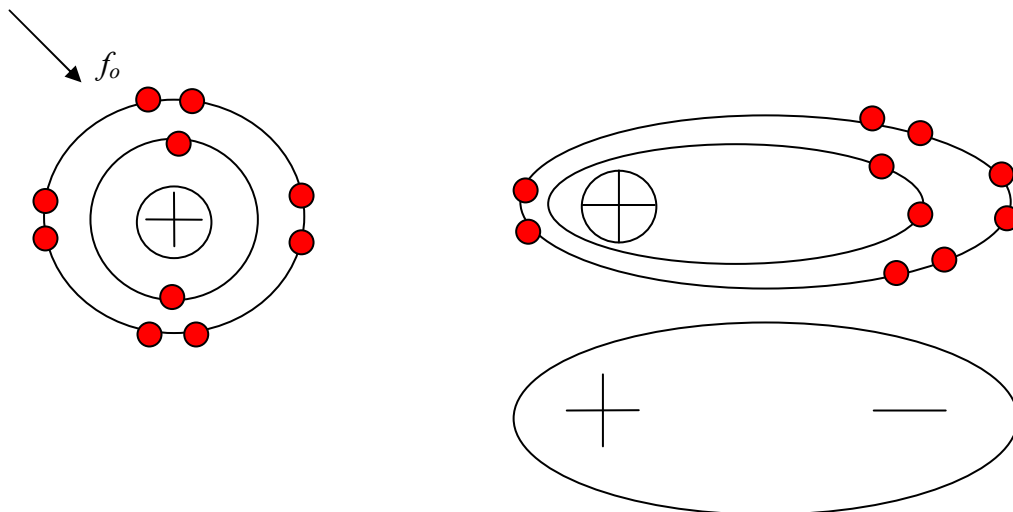
$$\vec{E} = \vec{E}_o \cos(\omega_o t) \quad (1.2)$$

όπου  $E_o$  το πλάτος της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου του ηλεκτρομαγνητικού κύματος,  $\omega_o$  η συχνότητα του κύματος και  $t$  ο χρόνος. Σύμφωνα με την ηλεκτροδυναμική, κάθε ταλαντούμενο δίπολο αποτελεί πηγή ηλεκτρομαγνητικού κύματος με συχνότητα ίση με τη συχνότητα ταλάντωσης του δίπολου [4].

Το ηλεκτρικό πεδίο επάγει μια διπολική ροπή στο μόριο, και μάλιστα είναι ανάλογη του μεγέθους του:

$$\vec{P} = a\vec{E} \quad (1.3)$$

όπου  $\vec{P}$  η διπολική ροπή και  $a$  μια σταθερά αναλογίας που καλείται πολωσιμότητα και εξαρτάται από την ευκολία παραμόρφωσης του «ηλεκτρονιακού νέφους» του μορίου τη μετατόπιση του πυρήνα. Το επόμενο σχήμα δείχνει την πόλωση ενός μορίου.



Σχήμα 1.2: Η πόλωση ενός μορίου. Καθώς το μόριο βρίσκεται σε ένα ηλεκτρικό πεδίο όπου στην περίπτωση μας είναι ένα laser συχνότητας  $f_o$ , αυτό παραμορφώνεται. Η ικανότητα παραμόρφωσης του μορίου καλείται πολωσιμότητα.

Αν  $q_i$  είναι μια «δονητική συντεταγμένη» που περιγράφει τη δόνηση ενός μορίου, τότε μπορεί να θεωρηθεί ότι  $a = a(q_i)$ . Θεωρώντας την ποσότητα  $q_i$  αρκετά μικρή μπορεί να αναπτυχθεί η πολωσιμότητα σε σειρά δυνάμεων γύρω από το σημείο ισορροπίας της συντεταγμένης  $q_i = 0$  (σειρά MacLaurin). Έτσι, παίρνει τη μορφή:

$$a(q_i) = a_o + \left( \frac{\partial a}{\partial q_i} \right)_0 \cdot q_i + \dots \quad (1.4)$$

Θεωρώντας ότι το μόριο δονείται με συχνότητα  $\omega_i$ , μπορεί να γραφεί:

$$q_i = q_o \cos(\omega_i t) \quad (1.5)$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (1.1) έως (1.5), καταλήγουμε στη σχέση [2] για τη διπολική ροπή:

$$\begin{aligned} \vec{P}(t) = \left\{ a_o \vec{E}_o \cos(\omega_o t) \right\} + \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial a}{\partial q_i} \right)_0 \vec{E}_o q_{i0} \cos[(\omega_o - \omega_i)t] \right\} + \\ + \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial a}{\partial q_i} \right)_0 \vec{E}_o q_{i0} \cos[(\omega_o + \omega_i)t] \right\} \end{aligned} \quad (1.6)$$

Η σχέση (1.6) αποτελείται από τρεις όρους. Ο πρώτος όρος περιγράφει ένα ταλαντούμενο δίπολο το οποίο ακτινοβολεί στην συχνότητα του προσπίτοντος φωτός  $\omega_o$ , (σκέδαση Rayleigh). Οι επόμενοι δύο όροι εμπεριέχουν διαφορές στην συχνότητα ακτινοβολίας του διπόλου. Έτσι το σκεδαζόμενο φωτόνιο μπορεί να κερδίσει ενέργεια και να εκπεμφθεί με συχνότητα  $\omega_o + \omega_i$  (σκέδαση anti-Stokes) ή να εκπεμφθεί χάνοντας ενέργεια, σε συχνότητα  $\omega_o - \omega_i$  (σκέδαση Stokes). Για να υπάρξει σκέδαση Raman, απαραίτητη προϋπόθεση είναι η μη-μηδενική τιμή για την παράγωγο της πολωσιμότητας, ως προς την κανονική συντεταγμένη, υπολογισμένη στο σημείο ισορροπίας, δηλαδή  $\left( \frac{\partial a}{\partial q_i} \right)_0 \neq 0$ .

Η σκέδαση Raman είναι αρκετά ασθενής. Ανάμεσα στη σκέδαση Stokes και anti Stokes – και σε θερμοκρασία δωματίου, όπου έγιναν τα πειράματά μας – πιο ισχυρή είναι η σκέδαση είναι η Stokes, και είναι αυτή που μελετάμε στα φάσματά μας. Ο λόγος γι' αυτό είναι ότι σε κανονικές θερμοκρασίες (και χαμηλότερες) τα μόρια είναι πιο πιθανό να βρίσκονται στη θεμελιώδη τους κατάσταση και λιγότερο σε κάποια διεγερμένη (δονητική) κατάσταση. Οπότε, είναι και πιο πιθανή η σκέδαση Stokes.

### 1.2.3 Επιφανειακή Ενίσχυση Σκέδασης Raman (S.E.R.S)

Το φαινόμενο επιφανειακής ενίσχυσης σκέδασης Raman, S.E.R.S. (Surface Enhanced Raman Scattering), χρησιμοποιείται ευρέως στη φυσικοχημεία των διεπιφανειών και στη φασματοσκοπία Raman [5,6].

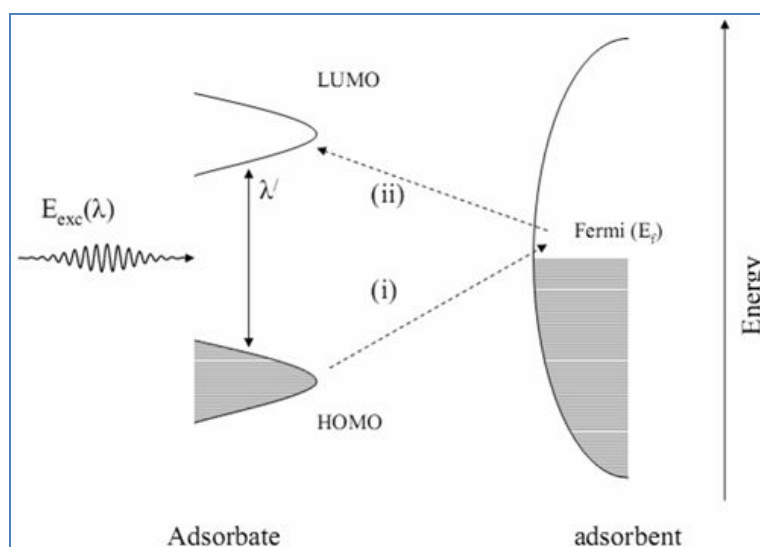
Η εξήγηση του φαινομένου αποδίδεται στους πλασμονικούς συντονισμούς. Δύο κύριες παράμετροι που επηρεάζουν το σήμα S.E.R.S. είναι το μόριο του ανιχνευτή (probe) και το υπόστρωμα Raman (Raman substrate) στο οποίο τα μόρια του ανιχνευτή προσροφώνται. Καλά υπόστρώματα θεωρούνται αυτά που προκαλούν ισχυρό συντονισμό πλασμονίων. Στα πειράματα της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν το μόριο της ροδαμίνης 6G (R6G) ως αναλυτής και νανοσωματίδια αργύρου ως υπόστρωμα Raman [7].

Στη βιβλιογραφία, αναφέρονται κυρίως δύο μηχανισμοί ενίσχυσης του φαινομένου: ο ηλεκτρομαγνητικός μηχανισμός και ο χημικός. Από την εξ. 1.6 της παραγράφου 1.2.2, φαίνεται ότι το πλάτος του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου,  $\vec{E}_o$ , και το

πλάτος διέγερσης,  $\left(\frac{\partial a}{\partial q_i}\right)_0 q_{i0}$ , μπορούν να επηρεάσουν την ενίσχυση της

σκεδαζόμενης έντασης Raman. Αυτές οι δύο παράμετροι επηρεάζονται από την παρουσία μεταλλικών νανοδομών, όπως για παράδειγμα νανοσωματιδίων. Κατά τον ηλεκτρομαγνητικό μηχανισμό, όταν προσπίπτει ακτινοβολία στις μεταλλικές νανοδομές, τότε διεγείρονται τα επιφανειακά πλασμόνια με αποτέλεσμα να αυξάνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους η ένταση του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου. Αυτή η αύξηση του τοπικού πεδίου οφείλεται στο ότι οι μεταλλικές νανοδομές, λόγω της ταλάντωσης των πλασμονίων, καθίστανται νανοσκοπικές κεραίες ακτιβολίες, όπου έχουν προσδεθεί τα σκεδάζοντα μόρια.

Ο χημικός μηχανισμός, ο οποίος θεωρείται λιγότερο σημαντικός, επηρεάζει τη μεταβολή της πολωσιμότητας και έχει να κάνει με την ανταλλαγή φορτίου ανάμεσα στις ηλεκτρονικές καταστάσεις του μορίου του αναλυτή και στη στάθμη Fermi της μεταλλικής επιφάνειας στην οποία προσδένεται το μόριο. Φαίνεται να ενισχύει την ένταση Raman μόλις κατά μία με δύο τάξεις μεγέθους. Η αλληλεπίδραση του μορίου που προσδένεται στην επιφάνεια με τα νανοσωματίδια, οδηγεί στη μεταφορά φορτίου από το μόριο του αναλυτή στις κενές στάθμες της μεταλλικής νανοδομής ή από τα κατειλημμένα ενεργειακά επίπεδα της μεταλλικής νανοδομής προς το μόριο του αναλυτή [6,8]. Το σχήμα 1.3 δείχνει σχηματικά το χημικό μηχανισμό.



Σχήμα 1.3: Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων σύζευξης μορίου και συστήματος που προσδένεται. Το υψηλότερο κατειλημμένο (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) και το χαμηλότερο μη κατειλημμένο (LUMO, Lowest Occupied Molecular Orbital) μοριακά τροχιακά του μορίου διευρύνονται σε καταστάσεις συντονισμού λόγω της αλληλεπίδρασης με την μεταλλική επιφάνεια. Με τα βέλη (i, ii) φαίνεται η πιθανή μεταφορά φορτίου. Το βέλος με τις διπλές άκρες δείχνει την ενδεχόμενη διαδικασία συντονισμού Raman και σχετίζεται με τις μοριακές καταστάσεις.

Πηγή: Mohammad Kamal Hossain and Yukihiro Ozaki, *Surface-enhanced Raman scattering: facts and inline trends*, CURRENT SCIENCE, VOL. 97, NO. 2, 25 JULY 2009.

### 1.3 Απορρόφηση νανοσωματιδίων με βάση το μοντέλο του Mie

Όταν ένα νανοσωματίδιο βρίσκεται σε ένα ΗΜ πεδίο, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του αρχίζουν να ταλαντώνονται μετατρέποντας την ΗΜ ακτινοβολία που απορροφούν σε θερμική ενέργεια [9]. Τα ηλεκτρόνια ενδέχεται να επιταχυνθούν και να ακτινοβολήσουν ενέργεια μέσω μιας διαδικασίας σκέδασης. Τυπικά, σε μια μέτρηση το άθροισμα της απορρόφησης και της σκέδασης αποτελεί το φάσμα της εξασθένησης (extinction). Εάν, λοιπόν, κανείς θεωρήσει ότι τα νανοσωματίδια έχουν σφαιρικό σχήμα και βρίσκονται μέσα σε ένα ομογενές διηλεκτρικό χωρίς να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, τότε η συνολική απορρόφηση θα είναι ίση με το γινόμενο του αριθμού των νανοσωματιδίων επί την ενεργό διατομή της απορρόφησης. Αντίστοιχα συμβαίνει για τη σκέδαση (scattering).

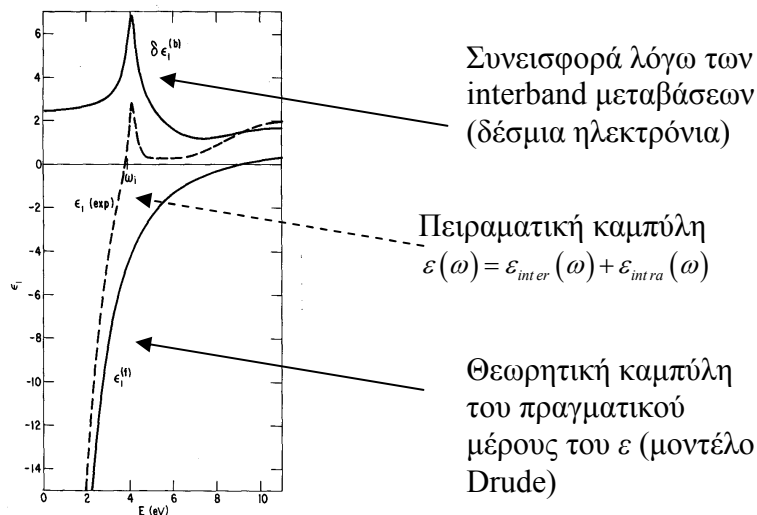
Η οπτική συμπεριφορά των νανοσωματιδίων που βρίσκονται μέσα σε ένα διηλεκτρικό περιγράφεται από την εξίσωση του Mie. Η διηλεκτρική σταθερά των νανοσωματιδίων μπορεί να εκφραστεί ως άθροισμα μια συνιστώσας που αντιστοιχεί στις interband μεταβάσεις και μια δεύτερη στις intraband:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{inter}(\omega) + \varepsilon_{intra}(\omega) \quad (1.7)$$

Οι interband μεταβάσεις είναι μεταβάσεις ηλεκτρονίων από γεμάτες (bulk) καταστάσεις σε άδειες που διαχωρίζονται με ένα ενεργειακό χάσμα. Τα ηλεκτρόνια υπόκεινται σε δυνάμεις επαναφοράς που είναι ανάλογες της διαφοράς των δύο ενεργειακών καταστάσεων, συνήθως, στην περιοχή του υπεριώδους. Από την άλλη, οι intraband μεταβάσεις είναι μεταβάσεις ηλεκτρονίων στο επίπεδο Fermi ανάμεσα σε ζώνες που δεν είναι εντελώς κατειλημμένες. Ο μηχανισμός αυτός συνεισφέρει στην απορρόφηση σε μικρότερες ενέργειες. Η διηλεκτρική σταθερά των μεταβάσεων αυτών προσεγγίζεται από το μοντέλο του Drude και είναι :

$$\varepsilon_{intra}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega \left( \omega + \frac{i}{\tau} \right)} \quad (1.8)$$

όπου  $\omega_p$  η συχνότητα πλάσματος και  $\tau$  ο χρόνος εφησυχασμού. Για τον άργυρο, η συχνότητα πλάσματος προβλέπεται από το μοντέλο του Drude να είναι 9.2 eV. Όμως, η μετρούμενη τιμή είναι 3.9 eV. Η διαφορά αυτή οφείλεται στη συνεισφορά των δέσμιων ηλεκτρονίων (μεταβάσεις interband) τα οποία θωρακίζουν το φορτίο των πυρήνων και με τον τρόπο αυτό επιδρούν έμμεσα στην κίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων παρότι τα ίδια δε συμμετέχουν στην αγωγιμότητα.



Σχήμα 1.4: Η συνεισφορά των interband μεταβάσεων στο πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθερά του αργύρου ( $\delta \epsilon_1^{(ib)}$ ) προκύπτει από την αφαίρεση της πρόβλεψης του μοντέλου Drude ( $\epsilon_1^{(D)}$ ) από την πειραματική καμπούλη ( $\epsilon_1^{(exp)}$ ).

Πηγή: F. Wooten : *Optical Properties of Solids* (Academic Press, New York 1972) p. 93

Ο χρόνος εφησυχασμού  $\tau$  προσδιορίζει το μήκος ελεύθερης διαδρομής  $\ell_e$ , το οποίο δίνεται από τη σχέση:

$$\ell_e = v_{average} \tau = v_{thermal} \tau$$

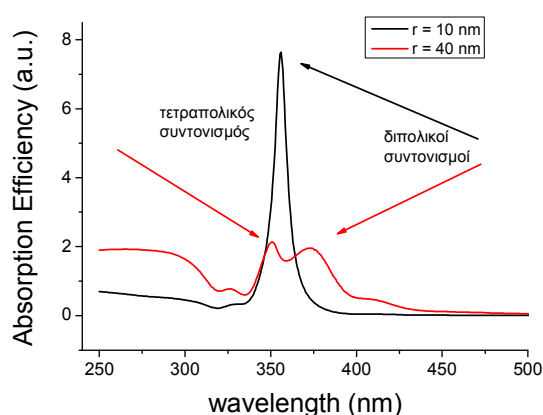
Το μήκος ελεύθερης διαδρομής για τον άργυρο σε θερμοκρασία δωματίου είναι της τάξης των μερικών νανομέτρων. Όταν, λοιπόν, το νανοσωματίδιο είναι μικρότερο από 5 nm, τότε τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ξοδεύουν την ενέργεια που απορροφούν από το HM πεδίο (laser) σε σκεδάσεις επάνω στην επιφάνεια νανοσωματιδίου. Γενικότερα, οι σκεδάσεις των ηλεκτρονίων πάνω στην επιφάνεια δεν αλλάζουν τη συχνότητα του πλασματικού συντονισμού αλλά κάνουν την καμπύλη συντονισμού πλατύτερη και λιγότερο ισχυρή.

Όπως προκύπτει από τη θεωρία του Mie, για νανοσωματίδια που έχουν ακτίνα μικρότερη από 20 nm, κυρίως απορροφούν ενέργεια ενώ για ακτίνα μεγαλύτερη από



50 nm ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι η σκέδαση. Νανοσωματίδια ακτίνας μικρότερης από 20 nm αισθάνονται ένα ηλεκτρικό πεδίο το οποίο δεν αλλάζει χωρικά αλλά μεταβάλλεται αρμονικά με το χρόνο (quasi – static approximation). Η απορρόφηση γίνεται μέσω των εξής μηχανισμών. Ο πρώτος μηχανισμός αφορά σε συλλογικές ταλαντώσεις των ελεύθερων ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου οι οποίες δίνουν τις συχνότητες των πλασματικών συντονισμών. Οι συχνότητες αυτές καθορίζονται κυρίως από το σχήμα του νανοσωματιδίου και το διηλεκτρικό περιβάλλον. Ο δεύτερος μηχανισμός αφορά σε interband μεταβάσεις των δέσμιων ηλεκτρονίων και ο τρίτος μηχανισμός αφορά σε σκέδαση των ηλεκτρονίων επάνω στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου.

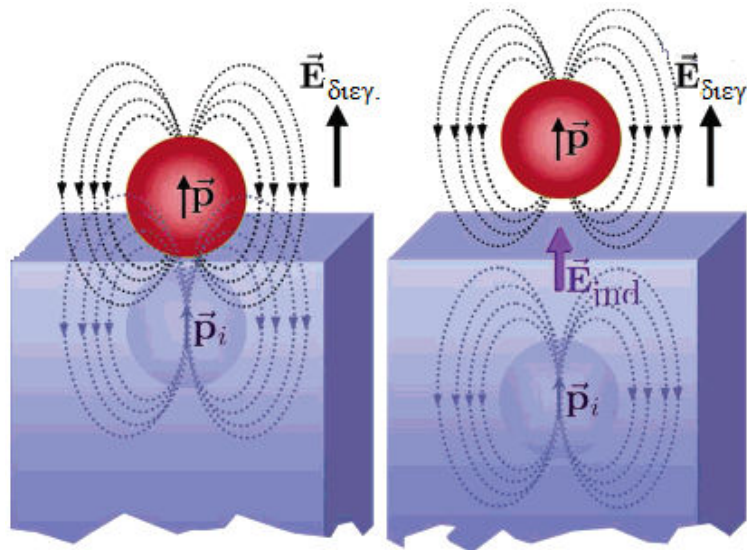
Οι δύο τελευταίοι μηχανισμοί δε συνεισφέρουν στους πλασματικούς συντονισμούς. Στην προσέγγιση των μικρών σφαιρών, οι ταλαντώσεις των επιφανειακών ηλεκτρονίων οδηγούν στη δημιουργία δίπολων επάνω σε αυτά. Οι τετραπολικό και πολυπολικό συντονισμοί οι οποίοι είναι εντονότεροι σε μεγαλύτερα νανοσωματίδια, και παρουσία διηλεκτρικού μεγαλύτερου δείκτη διάθλασης εμφανίζονται σε μήκη κύματος που είναι μικρότερα από το μήκος κύματος των διπολικών συντονισμών. Πράγματι, λοιπόν, για νανοσωματίδια μεγαλύτερα από 20 nm ακτίνα, τα φαινόμενα σκέδασης συνεισφέρουν περισσότερο. Η μετατόπιση του νέφους των ηλεκτρονίων δεν είναι ομοιόμορφη ακόμα και για πλήρως σφαιρικά νανοσωματίδια και είναι ο λόγος για τον οποίο εμφανίζονται τετραπολικό και πολυπολικό συντονισμοί. Αυτό φαίνεται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



Σχήμα 1.5: Προσομοίωση απορρόφησης με βάση το μοντέλο Mie για νανοσωματίδια πλήρως σφαιρικά ακτινών 10 και 40 nm. Οι κορυφές στα 350 nm ( $r = 10$  nm) και 360 nm ( $r = 40$  nm) αντιστοιχούν σε διπολικούς συντονισμούς. Η κορυφή στα 348 nm (κόκκινη καμπύλη) αντιστοιχεί σε τετραπολικό συντονισμό. Η προσομοίωση έγινε στο nanohub simulation που βρίσκεται στη διεύθυνση:

<http://nanohub.org/tools>

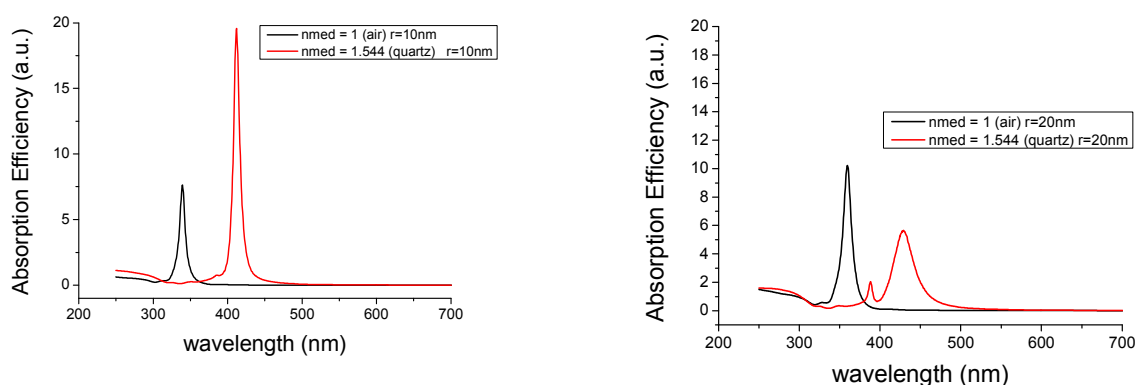
Όταν το εξωτερικό πεδίο είναι πολωμένο κάθετα στην επιφάνεια του υποστρώματος, πολώνεται τόσο το νανοσωματίδιο όσο και το υπόστρωμα στην ίδια κατεύθυνση. Έτσι, το πεδίο που δημιουργείται σε ένα νανοσωματίδιο το οποίο βρίσκεται κοντά στο υπόστρωμα, έχει την ίδια κατεύθυνση με το τοπικό πεδίο πόλωσης που δημιουργείται στο υπόστρωμα. Τα δύο πεδία έχουν κατεύθυνση παράλληλη με αυτή του διανύσματος  $\vec{E}$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 1.6 (αριστερά). Σαν αποτέλεσμα, η δύναμη επαναφοράς στα ηλεκτρόνια του νανοσωματιδίου είναι μικρότερη δηλαδή η σταθερά επαναφοράς είναι μικρότερη ( $F = -kx$ ) και κατά συνέπεια και η συχνότητα συντονισμού ( $\omega_o = \sqrt{\frac{k}{m}}$ ). Όμως, μικρότερη συχνότητα συντονισμού σημαίνει μεγαλύτερο μήκος κύματος συντονισμού [10].



Σχήμα 1.6: Οπτική απεικόνιση ηλεκτρομαγνητικής αλληλεπίδρασης ανάμεσα στο νανοσωματίδιο και στο υπόστρωμα συναρτήσει της απόστασής τους (αριστερά για μεγάλη απόσταση, δεξιά για μικρότερη), όταν η ηλεκτρική συνιστώσα της οπτικής διέγερσης είναι κάθετη στο υπόστρωμα.

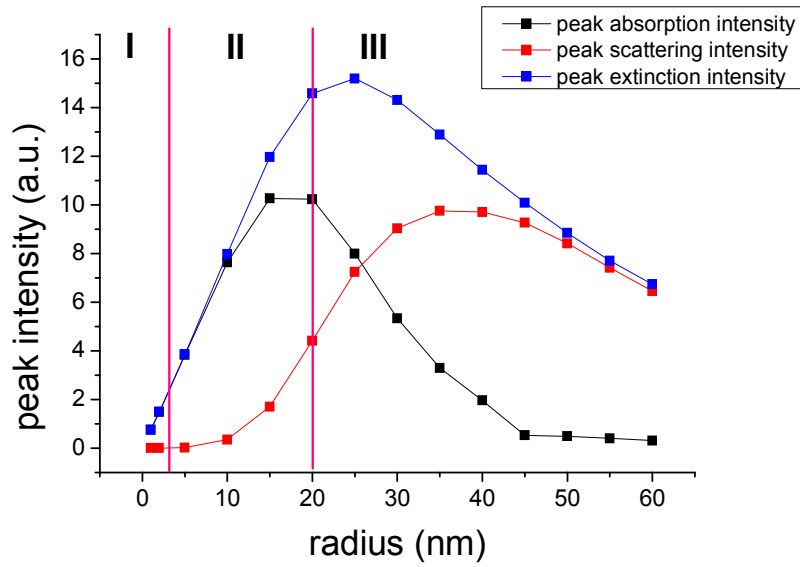
Τα ηλεκτρόνια ταλαντώνονται στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου και ακολουθούν τη μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου με διαφορά φάσης  $\pi/2$  [11]. Το ηλεκτρικό πεδίο είναι ομογενές σε όλο τον όγκο του νανοσωματιδίου ( $d \ll \lambda$ ) δημιουργώντας έτσι ένα διπολικό πεδίο έξω από το νανοσωματίδιο. Το πεδίο αυτό είναι υπεύθυνο για τα φαινόμενα ενίσχυσης που παρατηρούνται κοντά στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου. Για μεγαλύτερα νανοσωματίδια, τα φαινόμενα ενίσχυσης εξασθενούν λόγω της διέγερσης τρόπων ταλάντωσης υψηλότερης τάξης (τετραπολικός κ.λ.π.). Στη συχνότητα συντονισμού συνεχίζουν να υπάρχουν απώλειες που οφείλονται στο φανταστικό μέρος το  $\epsilon$  του μετάλλου και σχετίζονται με τη

θέρμανση του νανοσωματιδίου. Η συχνότητα του πλασμονικού συντονισμού μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος όταν αυξάνεται η διηλεκτρική σταθερά του μονωτή που το περιβάλλει. Αυτό οφείλεται στη δημιουργία φορτίων πόλωσης στο διηλεκτρικό οι οποίες έχουν σα συνέπεια τη μείωση της δύναμης επαναφοράς και άρα την αύξηση του μήκους κύματος του πλασμονικού συντονισμού.



Σχήμα 1.7: Επίδραση του δείκτη διάθλασης του περιβάλλοντος των νανοσωματιδίων στα φάσματα απορρόφησης. Τα γραφήματα παρουσιάζουν την απορρόφηση με βάση το μοντέλο Mie για νανοσωματίδια πλήρως σφαιρικά ακτίνας 10 nm (αριστερά) και 20 nm (δεξιά). Στην περίπτωση που ο δείκτης διάθλασης είναι 1.544 (κόκκινη γραμμή), ο διπολικός συντονισμός μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (αριστερά). Επιπλέον, οι συντονισμοί ανώτερης τάξης γίνονται εντονότεροι στην περίπτωση του χαλαζία και μετατοπίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.

Μελετώντας κανείς τη σκέδαση και την απορρόφηση (και το άθροισμά τους, την εξασθένιση) μπορεί να ξεχωρίσει τρεις περιοχές μεγέθους των νανοσωματιδίων συναρτήσει των εντάσεών τους. Στο σχήμα 1.8, φαίνεται ένα τριπλό διάγραμμα που δείχνει την απορρόφηση, τη σκέδαση και την εξασθένιση νανοσωματιδίων αργύρου με βάση το μοντέλο του Mie για σφαιρικά νανοσωματίδια ακτινών μέχρι 60 nm με βήμα 5 nm και για ακτίνα 2.5 nm. Διακρίνονται στα φάσματα τρεις περιοχές. Η περιοχή I αφορά σε νανοσωματίδια μέχρι 2.5 nm και παρατηρείται ότι οι μηχανισμοί απορρόφησης και σκέδασης είναι αρκετά ασθενείς. Στην περιοχή II, από 2.5 έως και 20 nm, φαίνεται ότι η απορρόφηση είναι ο μηχανισμός που επικρατεί σε σχέση με το μηχανισμό της σκέδασης, και μάλιστα όσο μεγαλώνει η ακτίνα τόσο μεγαλώνει και η ένταση της απορρόφησης, όπου φτάνει σε μέγιστο στα 20 nm. Αυτό σημαίνει ότι ισχυροί απορροφητές είναι αυτά τα (πλήρως σφαιρικά) νανοσωματίδια από 2.5 έως και 20 nm. Για ακτίνες μεγαλύτερες από 20 nm, όπως στην περιοχή III, φαίνεται ότι η απορρόφηση αρχίζει να φθίνει σε σχέση με τη σκέδαση, όπου η τελευταία επικρατεί. Φαίνεται επίσης ότι για ακτίνες 45 nm και άνω τα νανοσωματίδια δεν απορροφούν.



Σχήμα1.8: Η μέγιστη ένταση της απορρόφησης (μαύρη γραμμή), της σκέδασης (κόκκινη γραμμή με κόκκινο κύκλο) και της εξασθένισης (μπλε γραμμή). Το φάσμα είναι προσομοίωση από το nanohub και παρουσιάζουν την απορρόφηση, τη σκέδαση και την εξασθένιση με βάση το μοντέλο Mie για νανοσωματίδια πλήρως σφαιρικά, ακτινών μέχρι και 60 nm.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>

### Πειραματικές Διατάξεις

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν τόσο για την ανάπτυξη των δειγμάτων όσο και για την περαιτέρω μελέτη αυτών.

Τα δείγματά μας αναπτύχθηκαν στο σύστημα ιοντοβολής (nanogen – sputtering machine) στο οποίο έγιναν όλες οι εναποθέσεις νανοσωματιδίων ιόντων αργύρου. Οι οπτικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε φασματόμετρα *micro* – και *macro* – Raman. Τέλος, για τις απεικονιστικές μεθόδους χρησιμοποιήθηκαν οι μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) και μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).

#### 2.1 Σύστημα ιοντοβολής (sputtering)

Η τεχνική της εναπόθεσης μέσω της ιοντοβολής είναι σήμερα από τις πιο διαδεδομένες και χρησιμοποιείται ευρύτερα στην επιστήμη λεπτών υμενίων καθώς και σε βιομηχανική κλίμακα κυρίως για την παρασκευή προστατευτικών επιστρώσεων (coatings).

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου της ιοντοβολής βασίζεται στο βομβαρδισμό του υλικού που θέλουμε να εναποθέσουμε (στόχος) με ιόντα αργού<sup>2</sup> [12], [13]. Εφαρμόζοντας ηλεκτρικό πεδίο στο στόχο επιτυγχάνεται η επιτάχυνση ηλεκτρονίων κι έτσι το αέριο ιοντίζεται προκαλώντας την έναρξη εκκένωσης πλάσματος. Η πίεση στο θάλαμο της εκκένωσης πλάσματος είναι της τάξης του  $1.3 \times 10^{-6}$  Torr, κατά την έναρξη της διαδικασίας, και φτάνει μέχρι  $1.7 \times 10^{-3}$  Torr, κατά την διάρκεια της εναπόθεσης. Το κενό αυτό εξασφαλίζεται με το συνδυασμό μίας μηχανικής αντλίας περιστροφής και μίας στροβιλομοριακής αντλίας.

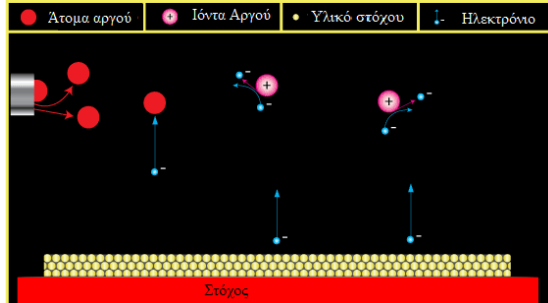
Αφού το αέριο ιονιστεί, τα ιόντα αργού κατευθύνονται προς το στόχο (που είναι αρνητικά φορτισμένος) και αποσπών άτομα από την επιφάνεια του στόχου.

---

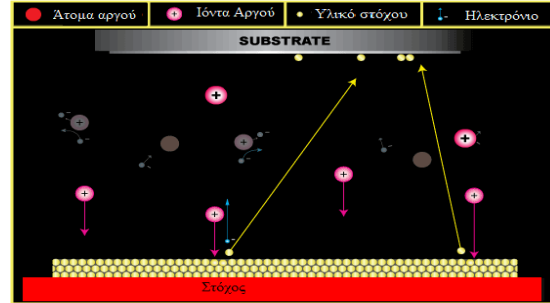
<sup>2</sup> όπως και με άλλα αέρια, όπως O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Χρησιμοποιούμε, όμως το αργό επειδή είναι αδρανές και φθηνό.

Αυτά τα άτομα έχοντας κατάλληλη κινητική ενέργεια μεταφέρονται και εναποτίθενται στο υπόστρωμα.

Τα σχήματα 2.1 και 2.2 δείχνουν σχηματικά τη μέχρι τώρα διαδικασία.



Σχήμα 2.1: Ιονισμός του αργού.



Σχήμα 2.2: Απόσπαση υλικού και εναπόθεση στο υπόστρωμα.

Πηγή: <http://www.ajaint.com/whatis.htm>

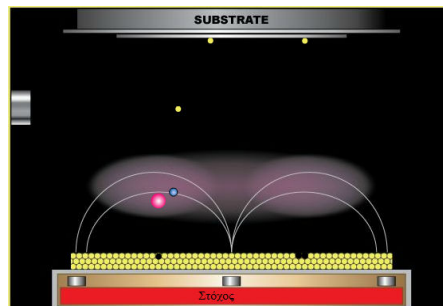
Όλα τα ηλεκτρόνια που έχουν αποχωριστεί από το αργό, ξαναενώνονται και μετατρέπουν τα ιόντα αργού πάλι σε ουδέτερα αλλά διεγερμένα άτομα, τα οποία, στη συνέχεια, μεταπίπτουν στην θεμελιώδη τους κατάσταση απελευθερώνοντας ενέργεια υπό μορφή φωτονίων. Εδώ οφείλεται και το γεγονός ότι το πλάσμα εμφανίζεται να λάμπει.

Τέλος, αξίζει να αναφέρουμε ότι το σύστημα ιοντοβολής διαθέτει και σύστημα magnetron sputtering. Το σύστημα αυτό αποτελείται από μόνιμους μαγνήτες οι οποίοι τοποθετούνται πίσω από την κάθοδο κι έτσι τα ηλεκτρόνια καθοδηγούνται από το μαγνητικό πεδίο που δημιουργούν αυτοί. Με τον τρόπο αυτό αυξάνονται ο ρυθμός εναπόθεσης και η πιθανότητα ιοντισμού του αερίου ενώ τα ηλεκτρόνια δε βομβαρδίζουν το υπόστρωμα.

Τα σχήματα 2.3 και 2.4 δίνουν σχηματικά την υπόλοιπη διαδικασία.



Σχήμα 2.3: Η λάμψη του πλάσματος.



Σχήμα 2.4: magnetron sputtering.

Πηγή: <http://www.ajaint.com/whatis.htm>

Οι προηγούμενες εικόνες είναι στιγμιότυπα από ταινίες μικρής διάρκειας που μπορούν να βρεθούν στο διαδίκτυο, στις αντίστοιχες πηγές των εικόνων. Παρακάτω παρατίθενται δύο διευθύνσεις όπου μπορεί κανείς να επισκεφτεί για μια κινηματογραφική απεικόνιση της λειτουργίας του συστήματος ιοντοβολής.

### *Video sources*

1. <http://www.iemedia.co.uk/general/clients/mantis/mantis-main.htm>
2. <http://www.ajaint.com/whatis.htm>

## **2.2 Φασματόμετρο Raman**

Ένα τυπικό σύστημα Raman αποτελείται από τέσσερα κύρια όργανα [14]:

1. πηγή διέγερσης (laser)
2. σύστημα ακτινοβολήσης (illumination system) και οπτικό σύστημα συλλογής φωτός
3. αναλυτής μήκους κύματος (φίλτρο ή φασματόμετρο)
4. ανιχνευτής (διάταξη φωτοδιόδων, CCD ή φωτοπολλαπλασιαστής).

Το δείγμα ακτινοβολείται με μια δέσμη laser στο υπεριώδες, ορατό ή στο εγγύς υπέρυθρο. Το σκεδαζόμενο φως συλλέγεται με ένα σύστημα φακών και οδηγείται με την παρέμβαση ενός συστήματος φίλτρων ή ενός φασματόμετρου για να πάρουμε το φάσμα Raman. Επειδή η αυθόρμητη σκέδαση Raman είναι πολύ ασθενής, η πιο μεγάλη δυσκολία της φασματοσκοπίας Raman είναι να διακριθεί από την έντονη σκέδαση Rayleigh. Στην πραγματικότητα, η δυσκολία έγκειται στο ότι η ένταση του διάχυτου φωτός από τη σκέδαση Rayleigh υπερβαίνει κατά πολύ το χρήσιμο σήμα Raman κοντά στην περιοχή του μήκους κύματος του laser. Σε πολλές περιπτώσεις, το πρόβλημα λύνεται απλώς αποκόβοντας τη φασματική περιοχή κοντά στη (φασματική) γραμμή του laser όπου το διάχυτο φως έχει την πιο σημαντική επίδραση. Τα διαφορετικά μήκη κύματος υφίστανται γωνιακή διασπορά μέσω φράγματος περίθλασης και συλλέγονται από μια CCD<sup>3</sup> κάμερα. Ένας υπολογιστής δημιουργεί ένα γράφημα που δείχνει την ένταση του φωτός (σε αυθαίρετες μονάδες/ counts per second) για κάθε μήκος κύματος.

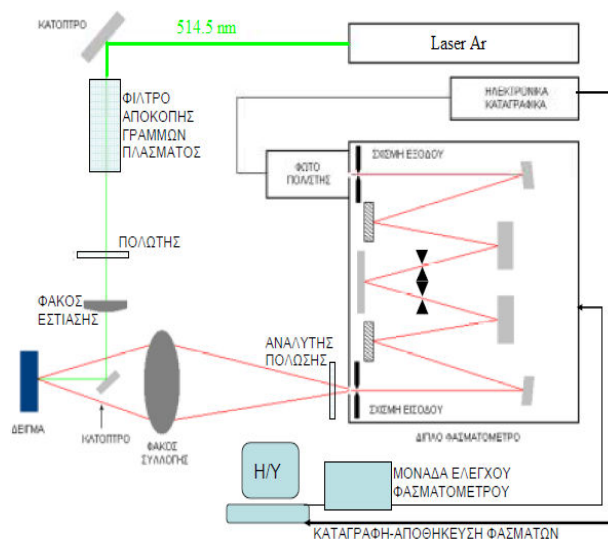
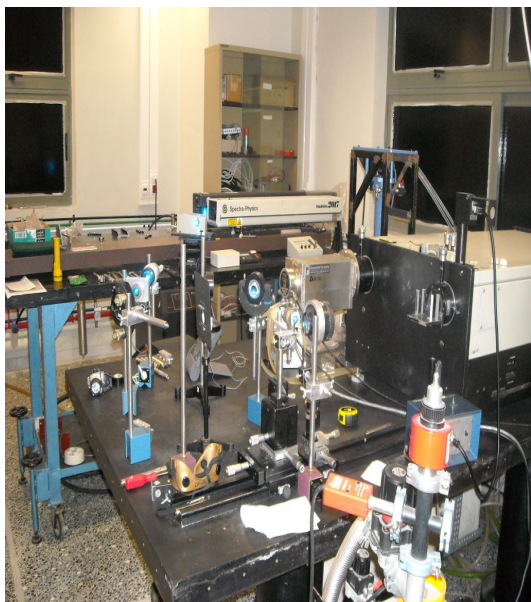
---

<sup>3</sup> Charged Couple Device



## Φασματόμετρο macro Raman

Η συνολική διάταξη του φασματόμετρου macro Raman με το οποίο πάρθηκαν τα φάσματα της παρούσας εργασίας καθώς επίσης και η σχηματική αναπαράστασή του φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2.5: Το φασματόμετρο macro Raman του Ε.Μ.Π. (αριστερά) και τυπική διάταξη του macro Raman (δεξιά).

Πηγή: Ράπτης, Ι., Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών», Αθήνα 2010

Ως πηγή laser χρησιμοποιήθηκε laser ιόντων αργού που εκπέμπουν σε μήκος κύματος 514.5 nm. Η επιλογή αυτού του laser οφείλεται στο ότι είναι καταλληλότερο για SERS λόγω της μέγιστης απόδοσης στα φάσματα σκέδασης [15], μετά από δοκιμές σε διάφορα μήκη κύματος του laser. Η ακτίνα laser – μέσω ενός κατόπτρου – οδηγείται στο φίλτρο αποκοπής γραμμών πλάσματος του Laser, για την απαλλαγή από ανεπιθύμητες παρασιτικές συνιστώσες.

Η δέσμη του laser, έπειτα, οδηγείται – μέσω ενός συστήματος κατόπτρων – στο δείγμα όπου το ακτινοβολεί. Το σκεδαζόμενο φως συλλέγεται (φακός συλλογής) και οδηγείται στο φασματογράφο, που στα πειράματα της παρούσας εργασίας είναι διπλό φασματόμετρο (SPEX 1403).

Ο φασματογράφος – μέσω ενός συστήματος φραγμάτων, σχισμών και κατόπτρων – αναλύει το σκεδαζόμενο φως και το οδηγεί στο φωτοπολλαπλασιαστή όπου μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα. Το σήμα ενισχύεται, μετατρέπεται σε



λογικούς παλμούς και καταγράφεται με τη βοήθεια υπολογιστή, ο οποίος ελέγχει και την λειτουργία του φασματόμετρου.

## Φασματόμετρο micro Raman

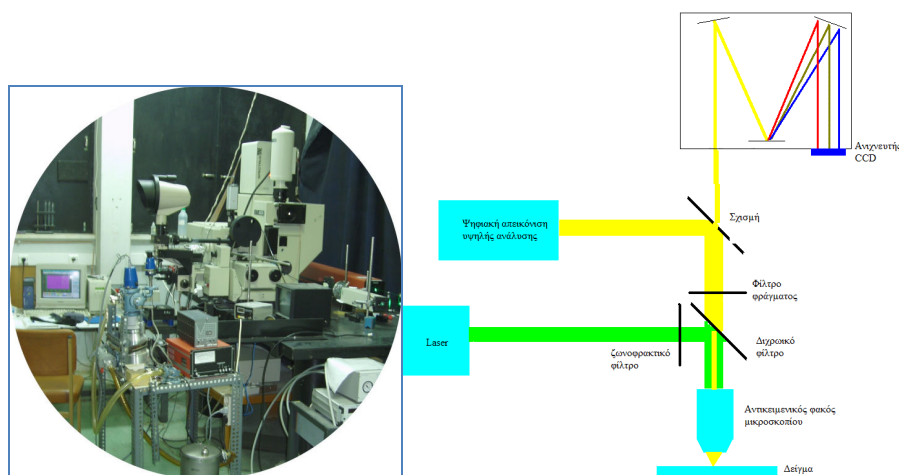
Το φασματόμετρο micro Raman μπορεί να συλλέξει φάσματα Raman από χωρικές περιοχές με ελάχιστη διάσταση της τάξης του μικρομέτρου.

Το micro Raman φασματόμετρο συνδυάζει ένα μικροσκόπιο και ένα Raman φασματόμετρο, όπου μπορεί να δώσει φάσματα και ψηφιακή απεικόνιση σε μικροσκοπικές περιοχές [16].

Ο αντικειμενικός φακός του μικροσκοπίου χρησιμοποιείται και για την εστίαση του laser, προκειμένου να ακτινοβοληθεί το δείγμα με τη δέσμη διέγερσης, και για να συλλέγει το φως που σκεδάζεται από το δείγμα, το οποίο εστιάζεται και σχηματίζει μια εικόνα στη σχισμή εισόδου του φασματομέτρου Raman.

Αυτό το φως αναλύεται κατά συχνότητες και εστιάζεται σε μια διάταξη ενός CCD αισθητήρα όπου αυτό το σήμα τελικά μετατρέπεται σε ένα φάσμα που δείχνει την ένταση του ανελαστικά σκεδαζόμενου φωτός συναρτήσει της μετατόπισης Raman (Raman shift).

Στο σχήμα 2.6 φαίνεται η διάταξη του micro Raman και η σχηματική του αναπαράσταση.



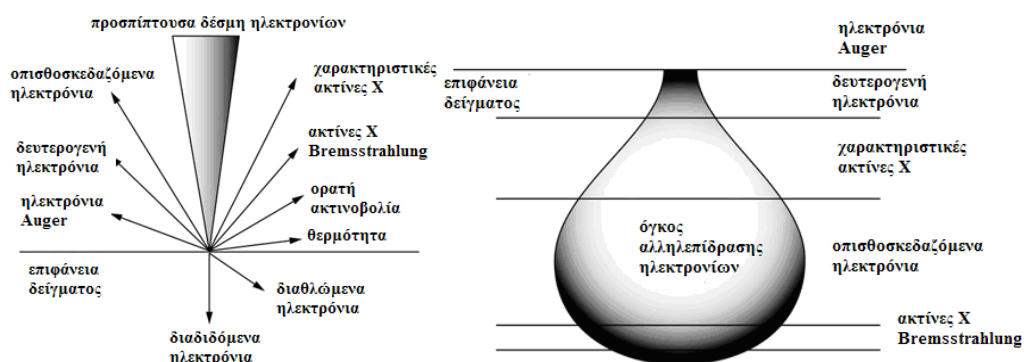
Σχήμα 2.6: Το φασματόμετρο micro Raman του Ε.Μ.Π. (αριστερά) και τυπική διάταξη micro Raman (δεξιά).

Πηγή: <http://www.microspectra.com/images/stories/msp-optical-path-raman.gif>

## 2.4 Μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης (S.E.M.)<sup>4</sup>

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο [17]. Η διαφορά τους είναι ότι το S.E.M. χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως. Τα ηλεκτρόνια – λόγω της κυματικής τους φύσης – μπορούν να εστιαστούν σε πολύ μικρότερη επιφάνεια από ότι τα φωτεινά. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά.

Μια δέσμη ηλεκτρονίων μπορεί να αλληλεπιδράσει με την ύλη είτε ελαστικά είτε ανελαστικά<sup>5</sup>. Κατά την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με την ύλη μπορούν να παραχθούν δευτερογενή ηλεκτρόνια και άλλα, όπως δείχνει και το σχήμα 2.7 (αριστερά). Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι υπεύθυνα για τις εικόνες S.E.M. που παίρνουμε, όπως μπορούμε να δούμε από τον ενεργό όγκο αλληλεπίδρασης (Σχήμα 2.7 (δεξιά)). Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι κοντά στην επιφάνεια και άρα πιο εύκολα ανιχνεύονται.



Σχήμα 2.7: Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων με την ύλη.

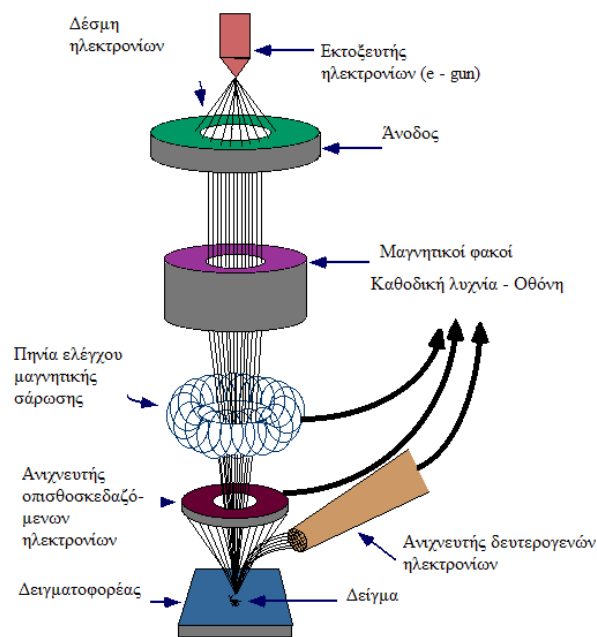
Πηγή: [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/electroninteractions.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/electroninteractions.html)

Τα βασικά στοιχεία από τα οποία αποτελείται ένα S.E.M. είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Το σχήμα 2.8 δείχνει τη λειτουργία του S.E.M.

<sup>4</sup> Scanning Electron Microscope

<sup>5</sup> είτε και καθόλου.



Σχήμα 2.8: Διάγραμμα λειτουργίας του S.E.M.

Πηγή: Μ.Κουή & Θ.Λυμπεροπούλου, Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

1. Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
2. Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονο-ενεργειακή δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Παρακάτω παρατίθενται τρεις διευθύνσεις όπου μπορεί κανείς να επισκεφτεί για μια κινηματογραφική απεικόνιση της λειτουργίας του μικροσκοπίου ηλεκτρονικής σάρωσης.

**Video sources:**

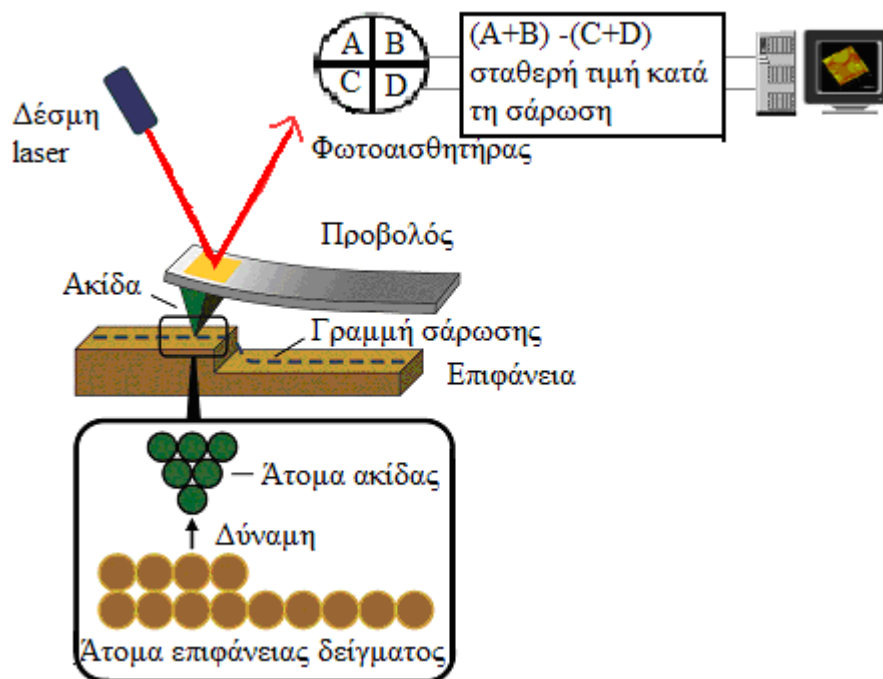
1. <http://www.youtube.com/watch?v=fT0TFjwUc5M>
2. <http://www.youtube.com/watch?v=lrXMIghANbg&feature=related>
3. <http://www.youtube.com/watch?v=sFSFpXdAiAM&NR=1>

## 2.5 Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (A.F.M.)<sup>6</sup>

Το Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (AFM) παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1986 σε ένα άρθρο του Binnig και των συνεργατών του (Binnig et al., 1986) [18], το οποίο έχει χαρακτηριστεί βάσει αριθμού αναφορών ως το τέταρτο πιο σημαντικό άρθρο Φυσικής της περιόδου 1958-2002.

Τα κύρια δομικά του μέρη είναι η ακίδα, η οποία καθορίζει την ανάλυση της εικόνας που λαμβάνεται, ένας σαρωτής (scanner) που είναι υπεύθυνος για σάρωση του δείγματος από την ακίδα, το κύκλωμα ανάδρασης που διατηρεί την ακίδα στο επιθυμητό ύψος από το δείγμα και ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής όπου «επικοινωνεί» με το μικροσκόπιο [19].

Το σχήμα 2.9 δείχνει την τυπική λειτουργία ενός A.F.M. Το A.F.M. στηρίζεται στο μικροσκόπιο σήραγγας (S.T.M.)<sup>7</sup> και η μεγαλύτερη διαφορά τους είναι ότι το A.F.M. μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε αγώγιμα, σε ημιαγώγιμα και σε μονωτικά υλικά.



Σχήμα 2.9: Αρχή λειτουργίας ενός μικροσκοπίου ατομικής δύναμης.

Πηγή (έμπνευση): Arantxa Vilalta-Clemente and Kathrin Gloystein, *Principles of Atomic Force Microscopy (AFM)*, *Physics of Advanced Materials Winter School* (2008).

<sup>6</sup> Atomic Force Microscope

<sup>7</sup> Scanning Tunneling Microscope

Το A.F.M. – στην ουσία – μετράει τις δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα σε μια πολύ μικρή ακίδα<sup>8</sup> και στο δείγμα. Η ακίδα τοποθετείται στην ελεύθερη άκρη ενός προβόλου. Όταν η ακίδα τοποθετείται κοντά στο δείγμα, τότε η επιφάνεια του δείγματος και η ακίδα αλληλεπιδρούν μέσω ελκτικών ή απωθητικών δυνάμεων προκαλώντας την κάμψη του προβόλου.

Μια δέσμη laser που προσπίπτει σε ανακλαστική επιφάνεια που φέρει ο πρόβος, ακολουθεί την κάμψη του μέσω της ανάκλασής της, καθώς η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Η δέσμη ανιχνεύεται από ένα φωτοαισθητήρα. Κατά τη διάρκεια της σάρωσης – και καθώς η ακίδα ακολουθεί την τοπογραφία του δείγματος – η κάμψη του προβόλου καταγράφεται και μέσα από ένα ηλεκτρονικό σύστημα μετατρέπεται σε εικόνα.

### **2.5.1 Μέθοδοι A.F.M.**

Υπάρχουν τρεις μέθοδοι όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί το A.F.M.: η μέθοδος επαφής (contact mode), η μέθοδος μη – επαφής (non contact mode) η μέθοδος ταλαντευόμενης ακίδας (tapping mode), όπου και χρησιμοποιήσαμε στα δείγματά μας.

Η μέθοδος επαφής – όπως φαίνεται και από το όνομα – φέρει την ακίδα σε επαφή με το δείγμα. Χρησιμοποιείται κυρίως σε σκληρά και ανθεκτικά δείγματα [20]. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι το χαμηλό κόστος της ακίδας ενώ δεν ενδείκνυται για μαλακά και εύθραυστα υλικά μιας και η ακίδα μπορεί να τα καταστρέψει.

Η μέθοδος μη – επαφής δε φέρει την ακίδα καθόλου σε επαφή με το δείγμα και άρα δεν το επηρεάζει. Όμως, έχει πολύ χαμηλή ποιότητα ανάλυσης εικόνων.

Η μέθοδος ταλαντευόμενης ακίδας φέρει την ακίδα σε επαφή με το δείγμα περιοδικά. Αρχικά ο πρόβος ταλαντώνεται ελεύθερα και καθώς η ακίδα πλησιάζει στο κατώτερο σημείο της ταλάντωσης χτυπάει ελαφρά το δείγμα και το πλάτος ταλάντωσης ελαττώνεται. Η αλλαγή του πλάτους ταλάντωσης ανιχνεύεται μέσω της δέσμης του laser που ανακλάται από τον πρόβλο στο φωτοαισθητήρα. Το πλεονέκτημα σε αυτή τη μέθοδο είναι ότι ελαχιστοποιούνται οι δυνάμεις που ασκούνται στο δείγμα και άρα δεν το επηρεάζουν. Από την άλλη, όμως, το κόστος των ακίδων είναι κάπως υψηλό.

---

<sup>8</sup> ύψους λιγότερο από 5  $\mu\text{m}$  και διαμέτρου 10 nm το πολύ.

Παρακάτω παρατίθενται δύο διευθύνσεις όπου μπορεί κανείς να επισκεφτεί για μια κινηματογραφική απεικόνιση της λειτουργίας του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης.

***Video sources:***

1. <http://www.youtube.com/watch?v=DwB6l5cCf8E&NR=1>
2. <http://www.youtube.com/watch?v=RjQSVTLAglI&NR=1>

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>

### Πειραματικό Μέρος

#### 3.1 Εισαγωγή

Τα νανοσωματίδια αργύρου ήδη χρησιμοποιούνται σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές, όπως φωτοβολταϊκά, βιολογικοί αισθητήρες, ακόμα και σε αντιμετώπιση διάφορων ασθενειών [21]. Στη σύνθεση των νανοσωματιδίων, είναι πολύ σημαντικό να μπορεί να ελέγχεται το μέγεθος του σωματιδίου, το σχήμα και η μορφολογία τους καθώς επίσης και το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται [22].

Στην παρούσα εργασία, έγιναν μια σειρά πειραμάτων ώστε να εκτιμηθεί η εξάρτηση του σήματος Raman για την ανίχνευση του αναλυτή σε σχέση με το χρόνο εναπόθεσης των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε ο χρόνος εναπόθεσης νανοσωματιδίων αργύρου σε υποστρώματα πυριτίου και χαλαζία δείχνοντας ότι ο χρόνος εναπόθεσης είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος διότι συνδέεται άμεσα με την ποσότητα του υλικού που εναποτίθεται και πώς τελικά αυτή κατανέμεται πάνω στην επιφάνεια εναπόθεσης. Η φασματοσκοπία Raman, με ανιχνευτή το μόριο της ροδαμίνης 6G, έδειξε ότι η ένταση Raman, συναρτήσει του χρόνου εναπόθεσης, φτάνει σε μία μέγιστη τιμή, μετά ακολουθεί μια οριακή συμπεριφορά κορεσμού (plateau), και στη συνέχεια μειώνεται.

Επίσης, μελετήθηκαν φαινόμενα γήρανσης ως προς την ένταση Raman. Τα φαινόμενα γήρανσης αφορούν στην επίδραση της ακτινοβολήσης των δειγμάτων από το laser και στην παραμονή τους σε συνθήκες περιβάλλοντος ή κενού. Η μεν διαρκής ακτινοβολήση του δείγματος από το laser έδειξε ότι η ένταση Raman μειώνεται περίπου στο μισό σε διάρκεια λιγότερο από δέκα λεπτά. Όσον αφορά τη φύλαξή τους δεν παρατηρήθηκε ουσιαστική διαφορά στην περίπτωση που τα δείγματα παρέμεναν σε κενό της τάξης των  $10^{-2}$  mbar ή σε συνθήκες του περιβάλλοντος.

Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του αναλυτή, που στην περίπτωση των πειραμάτων που έγιναν ήταν το μόριο της ροδαμίνης 6G (σε διάλυμα μεθανόλης). Έγιναν πειράματα, όσον αφορά στη συγκέντρωσή της καθώς επίσης και την παραμονή των δειγμάτων στο διάλυμα. Τα πειράματα έδειξαν ότι ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στο διάλυμα ροδαμίνης 6G και μεθανόλης επηρεάζει αρκετά την τιμή της έντασης Raman, και μάλιστα το πείραμα έδειξε ότι δέκα λεπτά εμβάπτισης του δείγματος σε διάλυμα μεθανόλης και ροδαμίνης 6G δίνουν το

ισχυρότερο σήμα SERS, σε σχέση με την παραμονή των δειγμάτων στο διάλυμα για 100 ή 1000 λεπτά.

Τέλος, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της θερμικής ανόπτησης για τον περαιτέρω έλεγχο των διαστάσεων των νανοσωματιδίων. Από τη μελέτη της εξάρτησης της ισχύος της κορυφής Raman της ροδαμίνης 6G σε σχέση με το χρόνο εναπόθεσης των νανοσωματιδίων, βρέθηκε ότι τα 15 λεπτά εναπόθεσης δίνουν το ισχυρότερο φάσμα Raman. Η ιδέα ήταν να χρησιμοποιηθεί η θερμική ανόπτηση αυτών των δειγμάτων με κριτήριο την περαιτέρω ενίσχυση του φάσματος Raman.

Για να αποφασιστούν οι συνθήκες της ανόπτησης ήταν απαραίτητο να ελεγχθεί η θερμοκρασία ανόπτησης καθώς επίσης και να επιβεβαιωθεί ο χρόνος εναπόθεσης των νανοσωματιδίων πριν την ανόπτηση με κριτήριο τη μεγιστοποίηση του φάσματος Raman. Για το λόγο αυτό, τα δείγματα θερμάνθηκαν στους 150° C και 200° C για μία ώρα. Η θέρμανσή τους έγινε μέσα στη διάταξη παρασκευής των νανοσωματιδίων (*in situ*). Κρατώντας σταθερή την παράμετρο του χρόνου εναπόθεσης, έγινε ανόπτηση στα δείγματα στις προαναφερθείσες θερμοκρασίες. Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι τόσο το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων όσο και η τιμή της έντασης Raman ήταν μεγαλύτερα για θερμοκρασία ανόπτησης 200° C. Η επίδραση της ανόπτησης σε αυτή τη θερμοκρασία ελέγχθηκε για δείγματα με διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης των μεταλλικών νανοσωματιδίων, και συγκεκριμένα για χρόνους εναπόθεσης 5, 10 και 15 λεπτά

Έχοντας επιλέξει και το χρόνο εναπόθεσης, έγιναν πειράματα που εξέτασαν τη μεταβολή της κατανομής των διαστάσεων και των οπτικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων, για διαφορετικούς χρόνους ανόπτησης. Για να μπορέσει να γίνει κατανοητή η επίδραση της θερμικής ανόπτησης στις διαστάσεις των νανοσωματιδίων, έγινε στατιστική επεξεργασία που αφορούσε στην κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων. Για τα νανοσωματίδια μεγέθους μικρότερου των 10 nm βρέθηκε ότι ακολουθούν το φαινόμενο της ωρίμανσης Ostwald (Ostwald ripening), δηλαδή τα μικρότερα νανοσωματίδια ενώνονται μεταξύ τους δημιουργώντας μεγαλύτερα συσσωματώματα. Αντίθετα, τα νανοσωματίδια του δείγματος που είναι μεγαλύτερα από 10 nm φαίνονται να ακολουθούν μια ταλαντωτική συμπεριφορά (*oscillatory behavior*). Τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα των μελετών αυτών αναλύονται στις επόμενες ενότητες. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας των εικόνων S.E.M. και τα αποτελέσματα συσχετίζονται



με τα φάσματα μετρήσεων απορρόφησης και φάσματα Raman για μόριο αναλυτή ροδαμίνη 6G σε διάλυμα μεθανόλης  $10^{-4}$  M.

### 3.2 Παρασκευή δειγμάτων

Χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη υποστρώματος για την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων, συγκεκριμένα, πυρίτιο (Silicon, Si) και χαλαζία (Quartz, Q). Πριν την εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου, οι επιφάνειες που χρησιμοποιήθηκαν, καθαρίζονταν με την παρακάτω διαδικασία: τα δείγματα κόβονταν σε διαστάσεις περίπου  $1\text{cm}^2$ , και στη συνέχεια καθαρίζονταν σε διάλυμα θειικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) – υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Αυτό το διάλυμα, (γνωστό και ως διάλυμα πιράνχα (piranha)) είναι πολύ αποτελεσματικό στον καθαρισμό των δειγμάτων, ειδικά στην περίπτωση όπου τα δείγματα πρέπει να είναι απαλλαγμένα από κάθε είδους οργανικά υπολείμματα [23]. Το διάλυμα piranha χρησιμοποιείται σε διάφορες αναλογίες των δύο συστατικών. Στην παρούσα σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η αναλογία 1 – 1, δηλαδή ένα μέρος  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και ένα μέρος  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Το διάλυμα piranha πρέπει να παρασκευάζεται πολύ προσεχτικά, παίρνοντας όλες τις απαραίτητες προφυλάξεις ασφάλειας (ποδιά εργαστηρίου, γάντια και γυαλιά). Σε δοχείο χαλαζία που περιέχει το  $\text{H}_2\text{O}_2$  προστίθεται το  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Το διάλυμα piranha δεν πρέπει να αποθηκεύεται ούτε να φυλάσσεται μετά τη χρήση του [24].

Τα δείγματα παρέμεναν στο διάλυμα piranha για περίπου 15 λεπτά και μετά ξεπλενότουσαν με άφθονο απιονισμένο νερό. Τέλος, τα δείγματα στεγνώνονταν με αέριο άζωτο, πριν τη φόρτωσή τους στο σύστημα ιοντοβολής (nanogen).

### 3.3 Οπτικές μετρήσεις Raman

Στην ενότητα αυτή, μελετήθηκαν δείγματα διαφορετικών επιφανειών (πυριτίου και χαλαζία) στα οποία εναποτέθηκαν μεταλλικά νανοσωματίδια αργύρου διαφορετικών χρόνων εναπόθεσης εξετάζοντας διάφορες παραμέτρους που ενδέχεται να επηρεάζουν την απόδοση S.E.R.S.

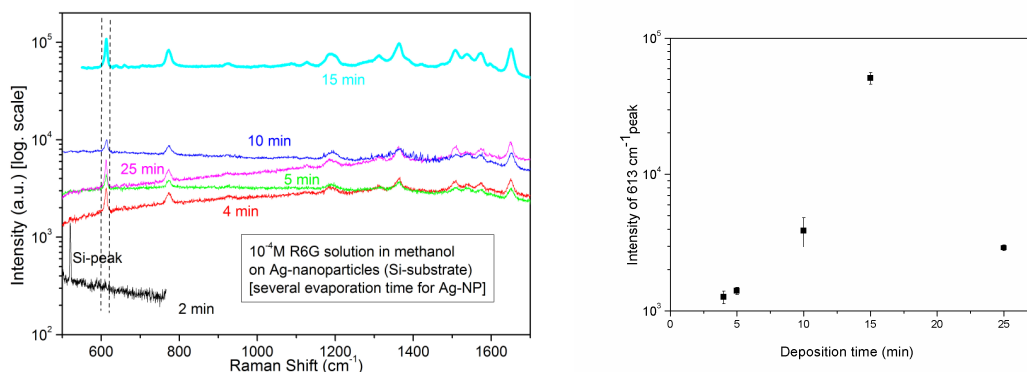
### 3.3.1 Εξάρτηση έντασης σήματος Raman νανοσωματιδίων Ag από το χρόνο εναπόθεσής τους σε επιφάνειες πυριτίου και χαλαζία

Ανάμεσα στα συστήματα επιφανειακής ενίσχυσης σκέδασης Raman (SERS) με βάση νανοσωματίδια διαφορετικών μετάλλων, που χρησιμοποιούνται σε παρόμοιες έρευνες, τα νανοσωματίδια αργύρου παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ενίσχυση [25].

Οι *Jonathan Onuegbu et al.* [26], μελέτησαν την επίδραση του χρόνου εναπόθεσης στην ένταση Raman σε υπόστρωμα τιτανικού βαρίου (εν αντιθέσει με την παρούσα εργασία, όπου χρησιμοποιήθηκαν πυρίτιο και χαλαζίας). Χρησιμοποιώντας ως ανιχνευτή (probe) μόρια ροδαμίνης 6G (όπως και εδώ) αλλά και μόρια βενζολικής θειόλης και διθειόλης έδειξαν ότι η ένταση Raman εξαρτάται από το χρόνο εναπόθεσης των νανοσωματιδίων. Συγκεκριμένα, μελέτησαν τέσσερις κορυφές της ροδαμίνης 6G (611, 774, 1183 και 1853  $\text{cm}^{-1}$ ) και έδειξαν ότι αυξανόμενου του χρόνου εναπόθεσης, η ένταση φτάνει σε ένα μέγιστο για χρόνο εναπόθεσης 20 λεπτών, και μετά φθίνει έως ότου αυτή μηδενιστεί, για χρόνο εναπόθεσης 40 λεπτών, παραμένοντας μηδέν από εκεί και πέρα. Ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε για τους άλλους δύο αναλυτές. Παρότι τα μόρια των αναλυτών είναι διαφορετικά, παρατηρήθηκε ίδια γενική συμπεριφορά στο μέγιστο της έντασης Raman συναρτήσει του χρόνου εναπόθεσης.

Εδώ εξετάζεται πώς εξαρτάται το σήμα Raman από το χρόνο εναπόθεσης νανοσωματιδίων αργύρου πάνω σε επιφάνεια πυριτίου (Si) και σε επιφάνεια χαλαζία (Q). Η εναπόθεσή τους έγινε στο σύστημα nanogen για χρόνους εναπόθεσης 2, 4, 5, 10, 15 και 25 λεπτά με στόχο πολύ μεγάλης καθαρότητας (99,999%). Τα φάσματα μετρήθηκαν με τη διάταξη macro Raman. Η ισχύς του laser ήταν 20mW με μήκος κύματος διέγερσης του laser 514,5nm. Τα δείγματα παρέμειναν σε διάλυμα ροδαμίνης 6G (R6G) με μεθανόλη συγκέντρωσης  $10^{-4}\text{M}$ , για περισσότερο από 700 λεπτά (12 ώρες).

Μελετήθηκε η κορυφή  $613\text{cm}^{-1}$  σε επιφάνεια Si και συγκρίθηκαν οι αντίστοιχες ολοκληρωμένες εντάσεις. Προς τούτο, απομονώθηκε η κορυφή επιλέγοντας την περιοχή από 600 έως  $630\text{cm}^{-1}$  και αφαιρέθηκε ο θόρυβος (background), όπως φαίνεται στο επόμενο συγκεντρωτικό διάγραμμα.



Σχήμα 3.1: Φάσματα Raman (αριστερά) και διάγραμμα έντασης (δεξιά) της κορυφής  $613\text{ cm}^{-1}$  συναρτήσει του χρόνου εναπόθεσης νανοσωματιδίων αργύρου σε επιφάνεια πυριτίου. Ο στόχος αργύρου ήταν μεγάλης καθαρότητας. Φαίνεται ότι όσο αυξάνει ο χρόνος εναπόθεσης, η ένταση Raman αυξάνει, φθάνοντας σε μια μέγιστη τιμή στα 15 λεπτά εναπόθεσης και μετά, στα 25 λεπτά, μειώνεται κατά μία τάξη μεγέθους περίπου.

Από το σχήμα 3.1, βλέπουμε ότι η ένταση Raman εξαρτάται άμεσα από το χρόνο εναπόθεσης. Η εξάρτηση αυτή μπορεί να αποδοθεί σε διάφορους παράγοντες που επίσης εξαρτώνται από τον χρόνο εναπόθεσης, όπως είναι η επιφανειακή πυκνότητα σωματιδίων, η μέση απόσταση μεταξύ των σωματιδίων και το μέσο μέγεθος σωματιδίων. Συγκεκριμένα, για μικρούς χρόνους εναπόθεσης – όπου η πυκνότητα των νανοσωματιδίων αργύρου είναι μικρή, τα νανοσωματίδια δεν έχουν προλάβει να ενωθούν και να δημιουργήσουν συσσωματώματα. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1 και έχει επιβεβαιωθεί από άλλες μετρήσεις (που δεν παρουσιάζονται εδώ), για μικρούς χρόνους εναπόθεσης (έως 5 λεπτά περίπου), το σήμα Raman είναι ασθενές και αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με το χρόνο εναπόθεσης. Αυτή η εξάρτηση δείχνει ότι τα νανοσωματίδια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Οπότε διπλασιάζοντας την πυκνότητά τους, διπλασιάζεται και η ένταση της ακτινοβολίας Raman. Τα νανοσωματίδια που εναποτίθενται έχουν ακτίνα 4 με 5 nm [37]. Όσο αυξάνεται η πυκνότητά τους, με την μέση απόστασή τους να παραμένει συγκρίσιμη με το μέσο τους μέγεθος, (και, επομένως, χωρίς να αλληλεπιδρούν μέσω του φαινομένου hot spot που περιγράφεται παρακάτω), η σχέση της έντασης του σήματος Raman με το χρόνο εναπόθεσης μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι περίπου γραμμική. Για μεγαλύτερους χρόνους εναπόθεσης, το σχήμα 3.1 δείχνει ότι η ένταση ακτινοβολίας Raman αυξάνεται υπερ-γραμμικά και είναι λογικό να υποτεθεί ότι ένας ακόμα μηχανισμός λαμβάνει χώρα. Θα μπορούσε λοιπόν κανείς να αποδώσει την υπεργραμμική αύξηση του σήματος Raman στη δημιουργία συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων αργύρου τα οποία έχουν διαστάσεις που ευνοούν τη δημιουργία ισχυρών επιφανειακών πεδίων

είτε στη δημιουργία τοπικών ισχυρών πεδίων μεταξύ δύο ή και περισσότερων νανοσωματιδίων (hot spots).

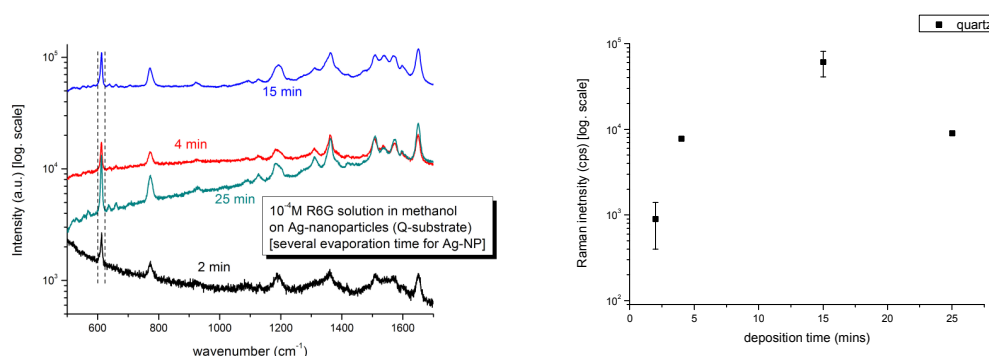
Επιστρέφοντας στο σχήμα 3.1, φαίνεται ότι η ένταση Raman φτάνει σε μια μέγιστη τιμή (στα 15 λεπτά) και από εκεί και πέρα μειώνεται. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι το μέγεθος των συσσωματωμάτων γίνεται υπερβολικά μεγάλο – συγκρίσιμο με το μήκος κύματος του laser – οπότε τα τοπικά πεδία γίνονται ασθενέστερα.

Σύμφωνα με τους *Kevin G. Stamplecoskie et al.* [27], υπάρχει ένα βέλτιστο μέγεθος νανοσωματιδίων (50 – 60 nm) για το φαινόμενο S.E.R.S. Όταν αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης, αυξάνεται η μέση ακτίνα των συσσωματωμάτων. Η απορρόφηση του laser και η δημιουργία πλασμονίων εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, όπως η διηλεκτρική σταθερά του μετάλλου, η απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων, και το σχήμα και το μέγεθός τους. Η διέγερση των πλασμονίων είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία ενός πολύ ισχυρού ηλεκτρομαγνητικού πεδίου στην περιοχή κοντά στα νανοσωματίδια. Αυτή η τοπική ενίσχυση πεδίου ευθύνεται για την παρατηρούμενη S.E.R.S. Η ενίσχυση του πεδίου γύρω από τα νανοσωματίδια αυξάνει με την αύξηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων, αλλά όσο αυξάνει αυτό το μέγεθος, τα νανοσωματίδια απορροφούν λιγότερο φως και αυτό επηρεάζει (πτωτικά) τη S.E.R.S [18].

Για το ίδιο θέμα, σε μια από τις πρώτες έρευνες που έγιναν το 1981, οι *Wokaun et al.* [28] εξέτασαν θεωρητικά και σύγκριναν με πειράματα την εξάρτηση των τοπικών πεδίων που δημιουργούνται γύρω από τα νανοσωματίδια συναρτήσει των διαστάσεων των νανοσωματιδίων. Σύμφωνα με τη δημοσίευσή τους, το καθιερωμένο μοντέλο των πλασμονίων δεν αναπαράγει καλά τα πειραματικά αποτελέσματα όταν οι διαστάσεις των νανοσωματιδίων είναι πολύ μικρές και όταν αυτές γίνονται συγκρίσιμες με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που δημιουργεί τα πλασμόνια (το laser). Για να εξηγήσουν τα πειραματικά αποτελέσματα, εισήγαγαν τον ισχυρισμό ότι όσο το μέγεθος των νανοσωματιδίων αυξάνει, τα τοπικά πεδία γύρω από τα νανοσωματίδια μειώνονται από την ακτινοβολία απόσβεσης (radiation damping), ενώ σε νανοσωματίδια μικρού μεγέθους αυτά περιορίζονται λόγω επιφανειακής σκέδασης.

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε επίσης η εξάρτηση, από το χρόνο εναπόθεσης, της έντασης του σήματος Raman, (που σκεδάζεται από μόρια ροδαμίνης R6G προσκολλημένα σε νανοσωματίδια αργύρου, από στόχο μεγάλης καθαρότητας,

πάνω σε επιφάνεια χαλαζία). Οι χρόνοι εναπόθεσης νανοσωματιδίων αργύρου ήταν: 2, 4, 15 και 25 λεπτά. Τα αντίστοιχα φάσματα Raman και η σύγκριση των εντάσεών τους φαίνονται στα παρακάτω σχήματα.



Σχήμα 3.2: Φάσματα Raman (αριστερά) και διάγραμμα έντασης (δεξιά) της κορυφής  $613 \text{ cm}^{-1}$  συναρτήσει του χρόνου εναπόθεσης νανοσωματιδίων αργύρου σε επιφάνεια χαλαζία. Ο στόχος αργύρου ήταν μεγάλης καθαρότητας. Φαίνεται ότι όσο αυξάνει ο χρόνος εναπόθεσης, η ένταση Raman αυξάνει, φθάνοντας σε μια μέγιστη τιμή στα 15 λεπτά εναπόθεσης, μετά την οποία παρατηρείται μείωση.

Τα συμπεράσματα είναι ίδια με αυτά της επιφάνειας του πυριτίου, δηλαδή η ένταση του σήματος Raman εξαρτάται από το χρόνο εναπόθεσης των νανοσωματιδίων αργύρου, φτάνοντας μια βέλτιστη τιμή και μετά φθίνει.

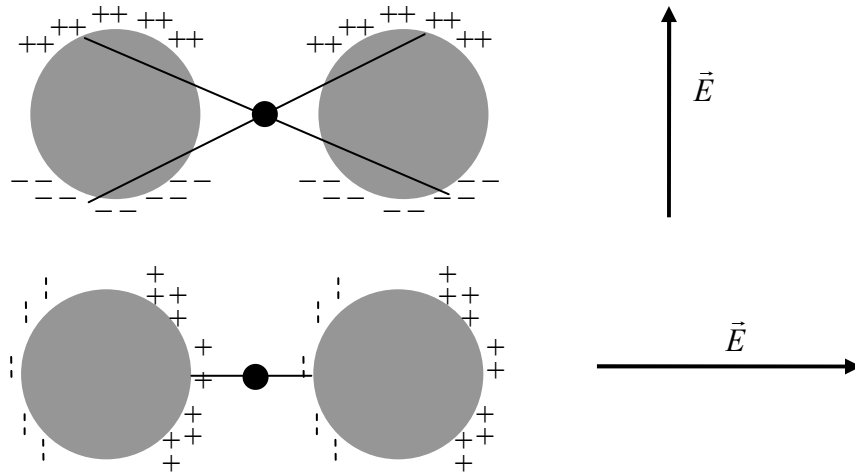
## Συζήτηση

Ο χρόνος εναπόθεσης των νανοσωματιδίων σχετίζεται με τον αριθμό των νανοσωματιδίων που εναποτίθενται πάνω σε μια επιφάνεια, και άρα με την επιφανειακή πυκνότητά τους [16-29]. Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος εναπόθεσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματιδίων πάνω στην επιφάνεια. Η ενίσχυση του σήματος Raman είναι συνάρτηση της επιφανειακής πυκνότητας των νανοσωματιδίων. Αυτό που έδειξαν τα πειράματα είναι ότι υπάρχει ένας βέλτιστος χρόνος εναπόθεσης – που συνδέεται με την επιφανειακή πυκνότητα – για τον οποίο χρόνο η ενίσχυση γίνεται μέγιστη, και αυτό δεν έχει να κάνει με τον αναλυτή που χρησιμοποιούμε. Συγκεκριμένα, όταν ο αναλυτής είναι το μόριο της ροδαμίνης 6G, το πείραμα έδειξε ότι η βέλτιστη διάρκεια εναπόθεσης είναι τα 15 λεπτά.

Ο μηχανισμός που ενεργοποιείται για αυτή την ενίσχυση είναι ο συνδυασμός ηλεκτρομαγνητικού μηχανισμού και χημικού μηχανισμού της S.E.R.S. Ο χρόνος εναπόθεσης επηρεάζει το μέγεθος, το σχήμα και την απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων. Οι Mikael Käll *et al.* [30] έδειξαν ότι και οι τρεις αυτές παράμετροι

επηρεάζουν την ένταση Raman. Βασισμένοι στη ηλεκτρομαγνητική θεωρία του *Moskovits* [15], έδειξαν ότι όταν τρία νανοσωματίδια διαφορετικών ακτινών είναι αρκετά κοντά ( $< 1\text{nm}$ ), τότε δημιουργούνται νανοσκοπικές περιοχές όπου το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο (λόγω του laser) ενισχύεται κατά πολύ. Επειδή το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι κατά πολύ μικρότερο από το μήκος κύματος διέγερσης του laser, τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας αρχίζουν να ταλαντώνονται συλλογικά. Αυτές οι συλλογικές ταλαντώσεις των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας καλούνται εντοπισμένα επιφανειακά πλασμόνια (Localized Surface Plasmons, LSPs). Οι νανοσκοπικές περιοχές ενίσχυσης του πεδίου ονομάζονται κρίσιμα σημεία ή θερμές κηλίδες (hot spots). Τα hot spots είναι εκείνες οι περιοχές όπου το υπό ανίχνευση μόριο, εδώ το μόριο της ροδαμίνης 6G, είναι «εγκλωβισμένο» από τα νανοσωματίδια (και γενικότερα από νανοδομές).

Σε αυτές τις περιπτώσεις, πολύ σημαντικός παράγοντας για την ενίσχυση Raman είναι η διεύθυνση του διανύσματος του ηλεκτρικού πεδίου του laser. Αυτή η εξάρτηση γίνεται εμφανής μόνο στην περίπτωση που τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν κάποια μορφή οργάνωσης. Ένα νανοσωματίδιο, όταν προσπίπτει πάνω του ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (π.χ. laser), συμπεριφέρεται ως ένα δίπολο. Από το πόσο κοντά είναι τα νανοσωματίδια εξαρτάται το πόσο κοντά θα έρθουν τα φορτία τους. Όταν το φως είναι πολωμένο κάθετα στο διάνυσμα που ενώνει τα νανοσωματίδια [16,19], τότε το μόριο του ανιχνευτή – που βρίσκεται ανάμεσα στα νανοσωματίδια – δεν επωφελείται από το πόσο κοντά είναι τα νανοσωματίδια. Αντίθετα, όταν η διεγείρουσα ακτινοβολία είναι πολωμένη παράλληλα στην ευθεία που ορίζουν τα κέντρα των δύο νανοσωματιδίων, τότε το πεδίο που αισθάνεται το μόριο του ανιχνευτή είναι πολύ μεγαλύτερο. Μια απεικόνιση το φαινομένου φαίνεται στο σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3: «Απλή γραφική απεικόνιση του λόγου γιατί το φως που πολώνεται με το διάνυσμα  $\vec{E}$  κατά μήκος του άξονα που ενώνει τα δύο νανοσωματίδια μπορεί να καταλήξει σε τεράστιες ενισχύσεις στο κενό ανάμεσα στα δύο νανοσωματίδια, ενώ η κάθετη πόλωση δεν μπορεί. Για το φως που είναι πολωμένο κατά μήκος του άξονα που ενώνει τα νανοσωματίδια, η εγγύτητα των φορτίων (που επάγεται από οπτικά πεδία) στο μόριο μπορεί να γίνει αυθαίρετα μικρή και κατά συνέπεια το πεδίο που αισθάνεται το μόριο αρκετά μεγάλο καθώς τα νανοσωματίδια έρχονται πιο κοντά. Αυτό δε συμβαίνει όταν το φως είναι κάθετα πολωμένο στον άξονα που ενώνει τα δυο νανοσωματίδια.»

Πηγή: . Moskovits, SERS: a brief retrospective, *J. Raman Spectrosc.* 36 (2005) 485.

Φέρνοντας τα νανοσωματίδια πιο κοντά – στην περίπτωση της παράλληλης πόλωσης τους φωτός με τον άξονα που ενώνει τα νανοσωματίδια – το πεδίο μεγαλώνει ακόμα περισσότερο. Όταν τα νανοσωματίδια είναι περισσότερα, τότε δημιουργούνται περισσότερες κατάλληλες θέσεις για ενίσχυση του πεδίου (hot spots). Παρόλα αυτά, όταν τα νανοσωματίδια κάνουν μεγάλα συσσωματώματα, τότε οι κρίσιμες θέσεις (hot spots) μειώνονται και άρα και η ένταση Raman.

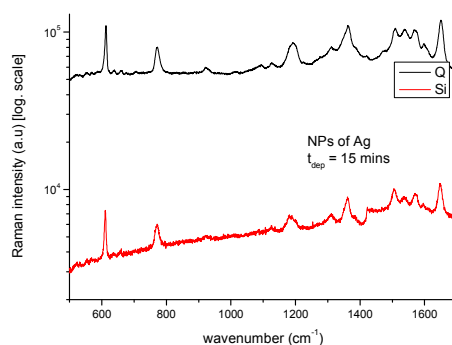
### 3.3.2 Σύγκριση έντασης σήματος Raman νανοσωματιδίων Ag από τις επιφάνειες πυριτίου και χαλαζία

Σε αυτή την ενότητα, συγκρίνεται το σήμα S.E.R.S. που προκύπτει από το μόριο της ροδαμίνης 6G σε συνδυασμό με νανοσωματίδια αργύρου και υποστρώματα εναπόθεσης των νανοσωματιδίων, αντίστοιχα, το πυρίτιο και το χαλαζία. Η σύγκριση βασίζεται στην παράμετρο του χρόνου εναπόθεσης, και όλες οι μετρήσεις έδειξαν ότι το σήμα S.E.R.S. είναι πάντα μεγαλύτερο στην περίπτωση του χαλαζία παρά του πυριτίου. Παρόμοια αποτελέσματα έδειξαν και οι *Alexandre Merlen et al.* [31] που χρησιμοποίησαν νανοσωματίδια χρυσού. Η μελέτη τους κατέληξε στο ότι η επιφάνεια χαλαζία είναι πιο ενεργή S.E.R.S., σε σχέση με αυτή του πυριτίου. Αυτά τα

αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η επιφάνεια εναπόθεσης μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι σημαντικός παράγοντας στα υψηλά σήματα S.E.R.S.

Οι *Alexandre Merlen et al.* [22] χρησιμοποίησαν ως αναλυτή τρία διαφορετικά μόρια, συγκεκριμένα: μπλε του μεθυλενίου, κρυσταλλικό ιώδες και δεκαοκυλοροδαμίνη B (octadecylrhodamine B, R18). Και οι τρεις αναλυτές έδωσαν μεγαλύτερο σήμα S.E.R.S. στην επιφάνεια του χαλαζία και όχι του πυριτίου.

Στις επιφάνειες πυριτίου και χαλαζία που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της παρούσας εργασίας εναποτέθηκαν νανοσωματίδια αργύρου με το σύστημα nanopogen του E.M.P., υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Τα φάσματα πάρθηκαν από φασματόμετρο macro Raman και η ισχύς του laser ήταν 20mW με μήκος κύματος διέγερσης του laser 514,5nm. Τα δείγματα παρέμειναν σε διάλυμα ροδαμίνης 6G (R6G) με μεθανόλη συγκέντρωσης  $10^{-4}$  M, για περισσότερο από 700 λεπτά (12 ώρες). Το σχήμα 3.5 δείχνει τα φάσματα Raman του χαλαζία και πυριτίου, για χρόνο εναπόθεσης 15 λεπτά – όπου έχουμε και τη μέγιστη τιμή της έντασης Raman.



Σχήμα 3.5: Φάσματα Raman νανοσωματιδίων αργύρου σε επιφάνειες χαλαζία (Q) και πυριτίου (Si) με αναλυτή το μόριο της ροδαμίνης 6G. Ο κατακόρυφος άξονας δείχνει την ένταση Raman και είναι σε λογαριθμική κλίμακα. Φαίνεται ότι η επιφάνεια του χαλαζία είναι πιο αποδοτική από αυτή του πυριτίου.

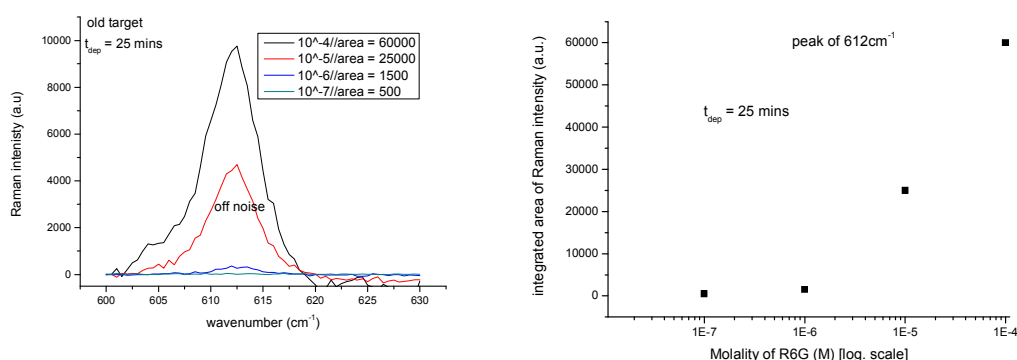
Η σύγκριση μεταξύ των δύο επιφανειών δείχνει ότι η επιφάνεια εναπόθεσης των μεταλλικών νανοσωματιδίων παίζει σημαντικό ρόλο στη S.E.R.S. Η διαφορά στην ένταση Raman οφείλεται στο ότι τα νανοσωματίδια σε υπόστρωμα πυριτίου κάνουν μεγαλύτερα συσσωματώματα σε αντίθεση με την περίπτωση όπου το υπόστρωμα είναι χαλαζίας. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων παίζει σημαντικό ρόλο στον ηλεκτρομαγνητικό μηχανισμό. Παίρνουμε ως δεδομένο ότι η (επιφανειακή) πυκνότητα των νανοσωματιδίων είναι ίδια και στις δύο επιφάνειες –μιας και οι συνθήκες παρασκευής των δειγμάτων είναι ίδιες. Όταν σε μια επιφάνεια με ίση



ποσότητα υλικού υπάρχουν μικρότερα νανοσωματίδια, τότε υπάρχουν περισσότερες πιθανές θέσεις για hot spots, θέσεις δηλαδή που ενισχύουν το πεδίο με αποτέλεσμα να ενισχύεται η ένταση Raman [22]. Παρόλα αυτά, δεν μπορούμε να αποκλείσουμε μια διαφορετική οργάνωση των νανοδομών του αργύρου που εναποτίθενται στο πυρίτιο και στο χαλαζία [22]. Φυσικά, σημαντικό ρόλο παίζει και το περιβάλλον στο οποίο αλληλεπιδρούν τα μεταλλικά νανοσωματίδια και ο αναλυτής. Διαφορές στην οργάνωσή τους μπορεί να οφείλονται σε διαφορετική χημική αλληλεπίδραση και διαφορετικές χημικές ιδιότητες ανάμεσα στον άργυρο, στο χαλαζία και στο πυρίτιο. Το πυρίτιο είναι γενικότερα πιο λείο από το χαλαζία και αυτό μπορεί να επηρεάζει το τελικό σχήμα, μέγεθος και οργάνωση των νανοσωματιδίων αργύρου οδηγώντας σε διαφορετική κατανομή των hot spots.

### 3.3.3 Εξάρτηση έντασης σήματος Raman νανοσωματιδίων Ag από τη συγκέντρωση του αναλυτή R6G

Σε αυτή την ενότητα εξετάζεται πώς εξαρτάται το σήμα Raman από τη συγκέντρωση της ροδαμίνης 6G. Προς τούτο, επιλέχθηκαν διάφορες συγκεντρώσεις ροδαμίνης 6G: ήταν  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  και  $10^{-7}$  M<sup>9</sup>. Ο χρόνος εναπόθεσης των NPs Ag σε υπόστρωμα Si ήταν 25 λεπτά και όλα τα δείγματα έχουν τις ίδιες συνθήκες παρασκευής. Μελετάται εδώ η κορυφή  $612\text{cm}^{-1}$  συγκρίνοντας τις αντίστοιχες ολοκληρωμένες εντάσεις. Τα επόμενα σχήματα δείχνουν αυτή την εξάρτηση.



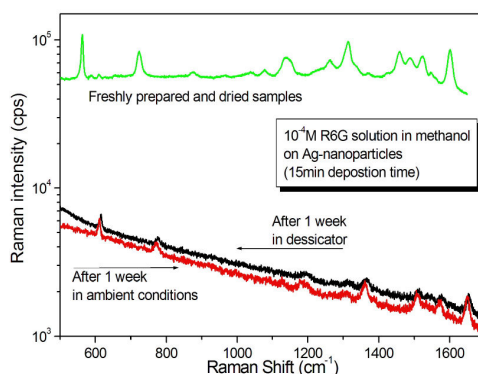
Σχήμα 3.5: Φάσματα Raman (δεξιά) και διάγραμμα ολοκληρωμένης έντασης Raman συναρτήσει της συγκέντρωσης της ροδαμίνης 6G (αριστερά). Ο οριζόντιος άξονας στο διάγραμμα της ολοκληρωμένης έντασης δείχνει τη συγκέντρωση της ροδαμίνης 6G και είναι σε λογαριθμική κλίμακα.

<sup>9</sup> Το M δηλώνει Molarity και ισχύει ότι 1M = 1mol/lit.

Ανάμεσα σε αυτές τις συγκεντρώσεις, η μέγιστη τιμή παρατηρείται στα  $10^{-4}$  M. Από το σχήμα 3.5, παρατηρούμε ότι υπάρχει μια εκθετική αύξηση της έντασης Raman. Ενώ για συγκεντρώσεις  $10^{-7}$  και  $10^{-6}$  M, η ένταση είναι πολύ μικρή (κάτω από 5000 a.u.), καθώς η συγκέντρωση αυξάνει στα  $10^{-5}$  και  $10^{-4}$  M η ένταση Raman υπερδεκαπλασιάζεται. Αυτό που έχει ενδιαφέρον, όμως, είναι ότι και σε μικρές συγκεντρώσεις ροδαμίνης 6G, η κορυφή της έντασης Raman διακρίνεται.

### 3.3.4 Εξάρτηση έντασης σήματος Raman νανοσωματιδίων Ag από τα φαινόμενα γήρανσης

Σε αυτή την ενότητα μελετάται η εξάρτηση του σήματος Raman συναρτήσει της παραμονής των δειγμάτων σε συνθήκες κενού<sup>10</sup> και σε συνθήκες περιβάλλοντος<sup>11</sup>. Τα δύο δείγματα παρασκευάστηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες, δηλαδή παρασκευή μέσω ιοντοβολής στόχου αργύρου σε υπόστρωμα πυριτίου. Ο χρόνος εναπόθεσης ήταν 15 λεπτά. Μετά την πρώτη μέτρηση Raman, η οποία έδωσε ταυτόσημα αποτελέσματα και για τα δύο δείγματα, το ένα τοποθετήθηκε σε θάλαμο κενού (ξηραντήρα) ενώ το άλλο έμεινε εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα για χρονικό διάστημα μιας εβδομάδας. Και για τα δύο μετρήθηκαν φάσματα macro Raman μετά από μια εβδομάδα. Η ισχύς του laser ήταν 20 mW και το μήκος κύματος διέγερσης 514.5nm. Η συγκέντρωση της ροδαμίνης 6G ήταν  $10^{-4}$  M. Το σχήμα 3.6 δείχνει αυτή την εξάρτηση.



Σχήμα 3.6: Φάσματα Raman όπου δείχνουν φαινόμενα γήρανσης. Ο κατακόρυφος άξονας δείχνει την ένταση Raman και είναι σε λογαριθμική κλίμακα. Φαίνεται ότι το σήμα μειώνεται αισθητά μετά από διάστημα μιας εβδομάδας ενώ η παραμονή του σε κενό ή σε συνθήκες περιβάλλοντος δεν επηρεάζουν αισθητά τη μείωση του σήματος Raman.

<sup>10</sup> Συνθήκες κενού εννοούμε ότι το δείγμα παραμένει σε έναν ξηραντήρα που μπορεί να δημιουργεί κενό μέχρι  $10^{-2}$  mbar.

<sup>11</sup> Συνθήκες περιβάλλοντος εννοούμε ότι το δείγμα παραμένει εκτεθειμένο στο περιβάλλον.

Το σήμα Raman φθίνει με την πάροδο του χρόνου. Συγκεκριμένα, η επανάληψη της μέτρησης, μετά από παρέλευση μίας εβδομάδας, ανεξάρτητα από την φύλαξή τους στην ατμόσφαιρα ή στο κενό, καταγράφει μια σημαντική μείωση του φαινομένου S.E.R.S. Αυτό οφείλεται στις χημικές αντιδράσεις του θείου [της ατμόσφαιρας] με τα νανοσωματίδια [32]. Ακόμα, στο ίδιο άρθρο, αναφέρεται ότι αλλάζουν τόσο οι οπτικές ιδιότητες όσο και το σχήμα των νανοσωματιδίων. Παρόλα αυτά, δε φαίνεται οι συνθήκες φύλαξης των δειγμάτων, όσον αφορά το κενό και την ατμόσφαιρα, των δειγμάτων να επηρεάζουν το σήμα Raman. Η σύγκριση των φασμάτων του σχήματος 3.6, σε συνδυασμό με την απόδοση της μειωμένης έντασης SERS σε χημικές αντιδράσεις των νανοσωματιδίων με το θείο της ατμόσφαιρας [12], υποδεικνύει ότι οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια ενός χρονικού διαστήματος, της τάξης της ώρας, από την έκθεση των νανοσωματιδίων σε συνθήκες περιβάλλοντος, προκαλούν μόνιμα αποτελέσματα και μάλλον δεν επιτείνονται κατά την μακρά παραμονή των νανοσωματιδίων στην ατμόσφαιρα.

Ένας τρόπος μείωσης – ή ακόμα και εξάλειψης – της επιφανειακής αλλοίωσης του αργύρου είναι η προστασία των νανοσωματιδίων με ένα (λεπτό) στρώμα οξειδίου. Προκαταρκτικές μετρήσεις R6G-SERS, μετά από μικρής διάρκειας εναπόθεση οξειδίου επί των νανοσωματιδίων αργύρου, πριν την εμβάπτιση στο διάλυμα της ροδαμίνης, δεν απέδωσαν μετρήσιμα αποτελέσματα SERS. Ενδεχομένως, παρά την μικρή διάρκεια εναπόθεσης οξειδίου, το πάχος του οξειδίου ήταν τόσο ώστε και οι δύο μηχανισμοί ενίσχυσης SERS (χημικός και ηλεκτρομαγνητικός) να υποβαθμίζονται. Οι *Standridge et al.* έδειξαν ότι με ένα λεπτό οξείδιο τιτανίου [33] μπορεί κάποιος να προστατέψει πλήρως τα νανοσωματίδια από την οξειδωσή τους.

### **3.3.5 Εξάρτηση έντασης σήματος Raman νανοσωματιδίων Ag από το χρόνο παραμονής των δειγμάτων στη βαφή**

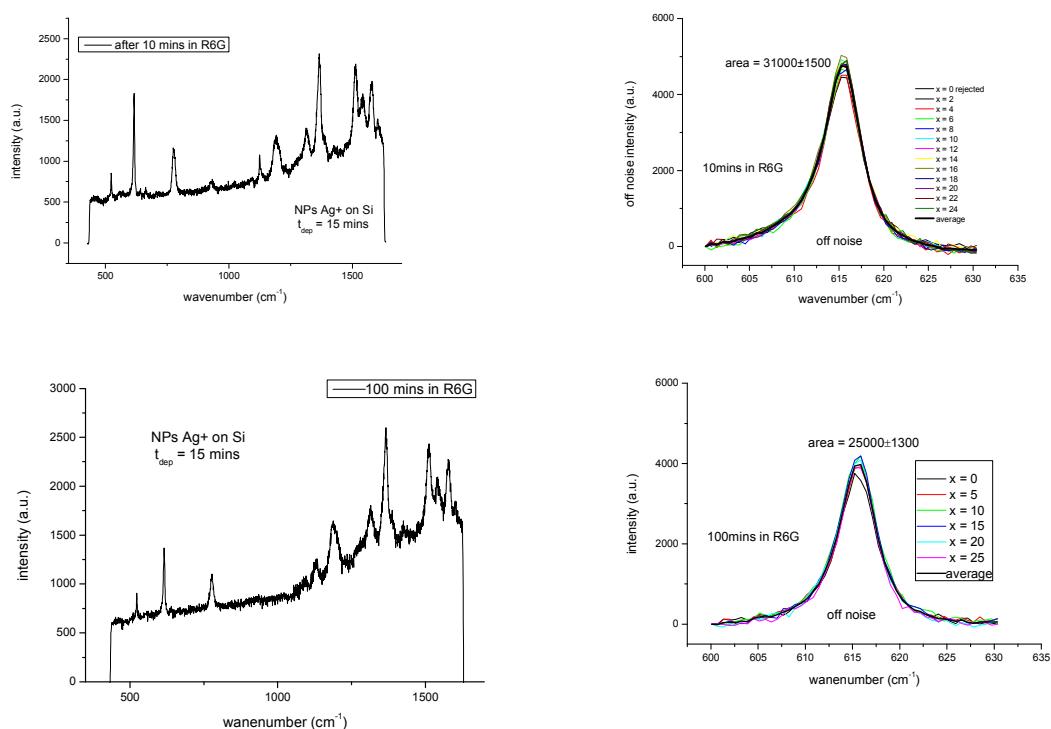
Σε αυτή την ενότητα εξετάζεται πώς εξαρτάται το σήμα Raman από την παραμονή των δειγμάτων μέσα σε διάλυμα ροδαμίνης R6G και μεθανόλης συγκέντρωσης  $10^{-4}$ M. Προς τούτο, μελετήθηκε δείγμα πυριτίου (Si) στο οποίο εναποτέθηκαν νανοσωματίδια ιόντων αργύρου (NPs Ag<sup>+</sup>). Ο χρόνος εναπόθεσης

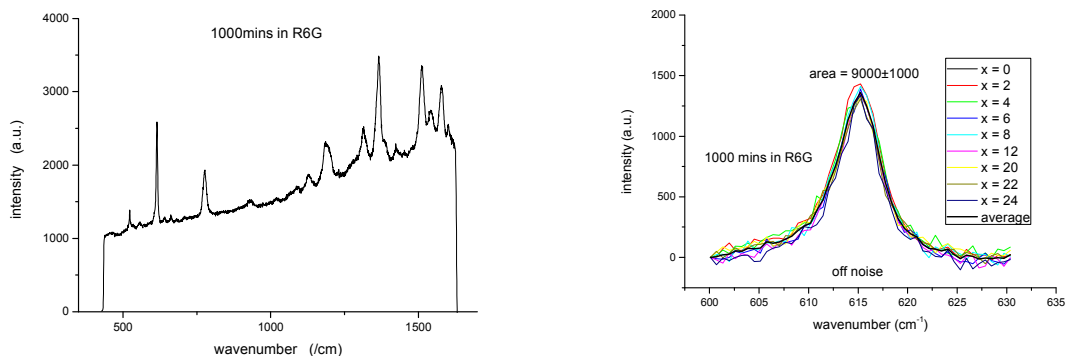
ήταν 15 λεπτά, δεδομένου ότι αυτή η τιμή αντιστοιχεί στην περιοχή μεγίστου της σκέδασης SERS.

Τα φάσματα μετρήθηκαν με φασματόμετρο *micro Raman* και η ισχύς του laser ήταν 0,05mW με μήκος κύματος 514,5nm. Τα δείγματα – που όλα έχουν τις ίδιες συνθήκες παρασκευής – παρέμειναν σε διάλυμα ροδαμίνης R6G με μεθανόλη για 10 λεπτά, 100 λεπτά και 1000 λεπτά.

Μελετάται η κορυφή  $613\text{cm}^{-1}$  και θα συγκρίνουμε τις αντίστοιχες ολοκληρωμένες εντάσεις. Προς τούτο, απομονώνεται η κορυφή επιλέγοντας την περιοχή από 600 έως  $630\text{cm}^{-1}$  και αφαιρείται το υπόβαθρο (background). Η υπολογισμένη ολοκληρωμένη ένταση είναι η μέση τιμή από περίπου 10 διαφορετικά σημεία του δείγματος.

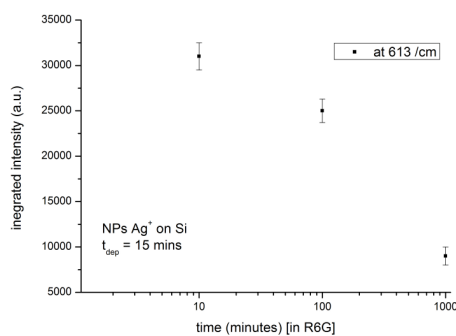
Το σχήμα 3.8 δίνει τυπικά φάσματα *micro – Raman* (δεξιά) και δίπλα ένα από τα φάσματα *Raman*.





Σχήμα 3.7: Φάσματα Raman με διαφορετικούς χρόνους εμβάπτισης σε διάλυμα ροδαμίνης 6G με μεθανόλη συγκέντρωσης  $10^{-4}M$  για 10 λεπτά (πάνω), 100 λεπτά (μέση) και 1000 λεπτά (κάτω). Φαίνεται ότι στα 10 λεπτά η ένταση Raman είναι πιο ισχυρή από τα 10 λεπτά και ακόμα πιο ισχυρή από τα 1000 λεπτά.

Το επόμενο διάγραμμα δείχνει συνολικά τη συμπεριφορά του σήματος Raman για τους τρεις αντίστοιχους χρόνους που τα δείγματα εμβάπτιστηκαν στη ροδαμίνη.

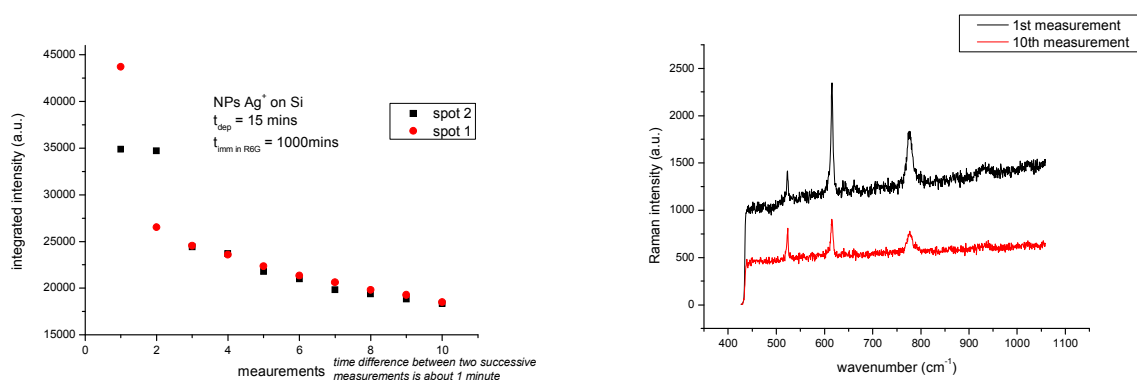


Σχήμα 3.8: Ολοκληρωμένη ένταση Raman για τους διαφορετικούς χρόνους εμβάπτισης της ροδαμίνης για 10, 100 και 1000 λεπτά. Ο οριζόντιος άξονας δείχνει το χρόνο εμβάπτισης του δείγματος στο διάλυμα ροδαμίνης 6G και μεθανόλης. Φαίνεται ότι όσο περισσότερο παραμένει το δείγμα σε περιβάλλον ροδαμίνης, το σήμα μειώνεται.

Παρατηρούμε ότι το σήμα Raman εξαρτάται έντονα από το χρόνο παραμονής των δειγμάτων στη ροδαμίνη. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι για χρόνο 10 λεπτά το σήμα Raman είναι το ισχυρότερο. Η μείωση της έντασης SERS, συναρτήσει του χρόνου παραμονής των δειγμάτων στο διάλυμα, μπορεί να οφείλεται είτε σε φαινόμενα επιφανειακής αλλοίωσης των δειγμάτων λόγω συναφών χημικών αντιδράσεων, είτε στη σταδιακή εναπόθεση κατά την παραμονή στο διάλυμα, παχύτερου στρώματος ροδαμίνης, τα εξωτερικά μόρια του οποίου δεν ικανοποιούν τις συνθήκες επιφανειακής ενίσχυσης, λόγω πεπερασμένης απόστασης από την μεταλλική επιφάνεια, και, ενδεχομένως, συμβάλλουν στην απορρόφηση της πρωτογενούς ακτινοβολίας SERS.

### 3.3.6 Εξάρτηση έντασης σήματος Raman νανοσωματιδίων Ag από το χρόνο συνεχούς ακτινοβολήσης του δείγματος

Σε αυτή την ενότητα, θα μελετήσουμε τα φαινόμενα γήρανσης ως προς το σήμα Raman σε δείγμα πυριτίου (Si) όπου έχουν εναποτεθεί νανοσωματίδια ιόντων αργύρου (NPs Ag<sup>+</sup>) για 15 λεπτά και έχει εμβαπτισθεί στη ροδαμίνη για 1000 λεπτά. Πάρθηκαν φάσματα micro Raman σε **ίδια** σημεία του δείγματος και ενόσω ακτινοβολούταν. Επιλέξαμε δύο σημεία στο ίδιο δείγμα και πήραμε διαδοχικά 10 φάσματα στο ίδιο σημείο. Κάθε μέτρηση απέχει χρονικά από την άλλη περίπου ένα λεπτό. Το επόμενο διάγραμμα δείχνει την εξάρτηση του σήματος Raman για κάθε μέτρηση.



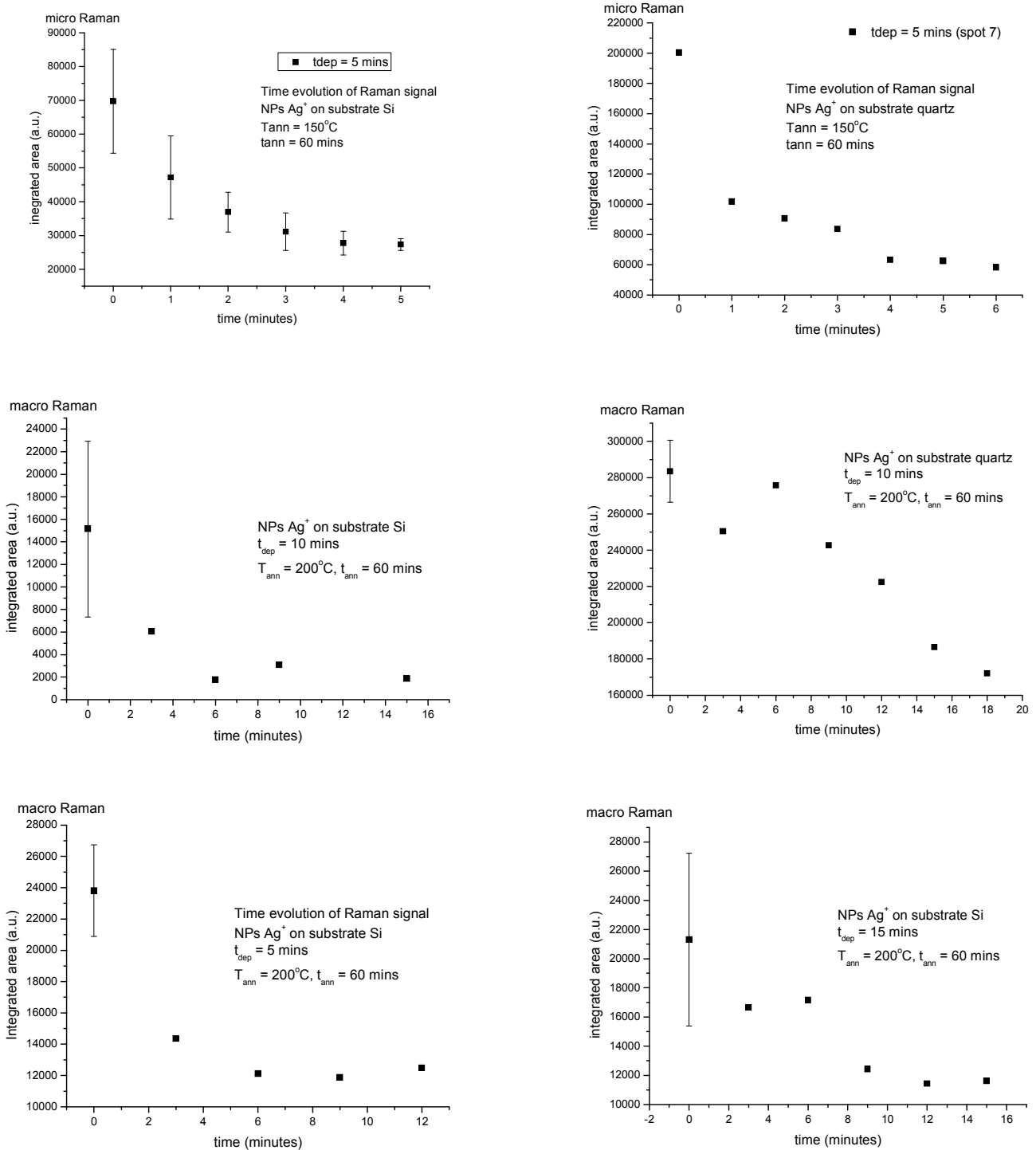
Σχήμα 3.9: Εξάρτηση έντασης σήματος Raman νανοσωματιδίων Ag<sup>+</sup> από το χρόνο συνεχούς ακτινοβολήσης του δείγματος. Αριστερά φαίνεται η ολοκληρωμένη ένταση της κορυφής 612cm<sup>-1</sup> συναρτήσει των μετρήσεων για δύο διαφορετικά σημεία του ίδιου δείγματος και δεξιά τα φάσματα Raman που πάρθηκαν για την πρώτη και την τελευταία μέτρηση. Κάθε μέτρηση απέχει χρονικά από την άλλη περίπου ένα λεπτό. Παρατηρείται η εκθετική μείωση του σήματος Raman με την πάροδο της συνεχούς ακτινοβολήσης.

Το σήμα Raman φθίνει όσο το δείγμα ακτινοβολείται. Συγκεκριμένα, στα 10 πρώτα λεπτά ακτινοβολήσης το σήμα, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, πέφτει κάτω από το μισό της αρχικής τιμής. Η κορυφή που εμφανίζεται στα 521 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχεί στο φάσμα Raman της επιφάνειας πυριτίου.

Σε όλα τα φάσματα Raman που μετρήθηκαν, το laser ακτινοβολούσε το δείγμα μέχρι να σταθεροποιηθεί η τιμή της έντασης.

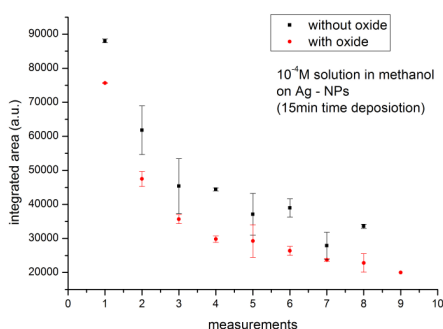
Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και από δείγματα που είχαν αναπτυχθεί σε επιφάνειες πυριτίου και χαλαζία και υπέστησαν θερμική ανόπτηση στους 150° C για μία ώρα όπως επίσης και για δείγματα όπου υπέστησαν ανόπτηση στους 200° C, για διάφορους χρόνους εναπόθεσης. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η

κορυφή  $612\text{cm}^{-1}$  και όπως φαίνεται στα διαγράμματα του σχήματος 3.10, η ολοκληρωμένη ένταση Raman μειώνεται στα πρώτα λεπτά διαρκούς ακτινοβόλησης.



Σχήμα 3.10: Εξάρτηση έντασης σήματος Raman νανοσωματιδίων Ag<sup>+</sup> από το χρόνο συνεχούς ακτινοβόλησης του δείγματος. Στην πρώτη γραμμή φαίνονται τα διαγράμματα της ολοκληρωμένης έντασης (micro)Raman για επιφάνειες χαλαζία (αριστερά) και πυριτίου (δεξιά) συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης σε λεπτά. Ο χρόνος εναπόθεσης είναι 5 λεπτά και ο χρόνος ανόπτησης είναι μια ώρα στους 150° C. Η δεύτερη γραμμή διαγραμμάτων αφορούν χρόνο εναπόθεσης 10 λεπτών και θερμοκρασία ανόπτησης 200° C για μία ώρα. Οι ολοκληρωμένες εντάσεις Raman έχουν προκύψει από φάσματα macro Raman. Τέλος, η τρίτη γραμμή διαγραμμάτων αφορούν μόνο σε επιφάνειες πυριτίου όπου ο χρόνος εναπόθεσης είναι 5 (αριστερά) και 15 (δεξιά) λεπτά. Σε όλα τα φάσματα είναι εμφανής η πτώση της έντασης του σήματος Raman στα πρώτα λεπτά διαρκούς ακτινοβόλησης.

Στα ίδια συμπεράσματα καταλήξαμε και σε δείγμα όπου, μετά την εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου, εναποτέθηκε λεπτό στρώμα οξειδίου του πυριτίου για 1 λεπτό της ώρας, και στη συνέχεια έγινε η εμφάνιση στο διάλυμα ροδαμίνης. Το παρακάτω διάγραμμα δείχνει τη χρονική εξέλιξη της έντασης του σήματος Raman για τα δύο δείγματα. Κάθε μέτρηση διαρκεί περίπου ένα λεπτό.



Σχήμα 3.10: Εξάρτηση έντασης σήματος Raman νανοσωματιδίων Ag<sup>+</sup> – προστατευμένα από ένα λεπτό στρώμα οξειδίου – από το χρόνο συνεχούς ακτινοβολήσης του δείγματος. Παρατηρείται, επίσης, εκθετική μείωση του σήματος Raman με την πάροδο της συνεχούς ακτινοβολήσης.



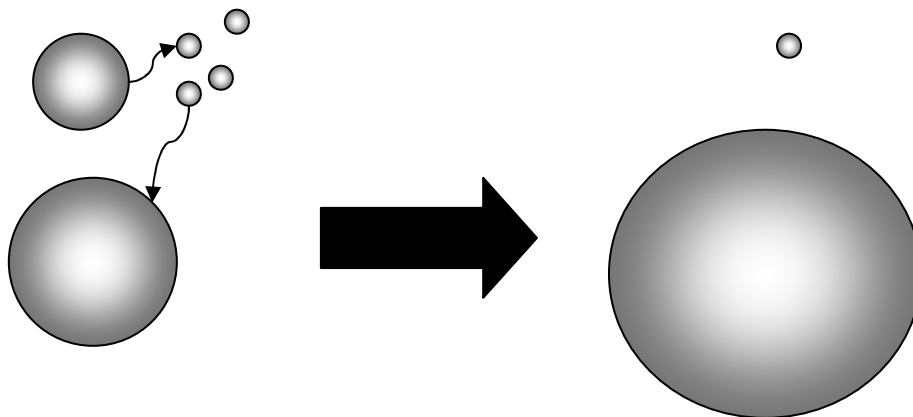
## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>

### Μελέτη διαστάσεων και ιδιοτήτων νανοσωματιδίων αργύρου μετά από θερμική ανόπτηση

#### 4.1 Ανόπτηση σε υποστρώματα Raman αργύρου

##### Ωρίμανση Ostwald (Ostwald ripening)

Το φαινόμενο της ωρίμανσης Ostwald περιγράφει την αλλαγή μια δομής που αποτελείται από δύο φάσεις όταν μια παράμετρος (συνήθως, η θερμοκρασία) αυξάνεται με το χρόνο. Στη διάρκεια αυτής της διαδικασίας σχηματίζονται μικρά σωματίδια τα οποία σταδιακά συνενώνονται για τη δημιουργία μεγαλύτερων εις βάρος των μικρότερων, όπως φαίνεται στο επόμενο σχήμα<sup>12</sup>.



Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση του Ostwald ripening. Μικρότερα σωματίδια ενώνονται σε μεγαλύτερα.

Το Ostwald ripening είναι μια αυθόρμητη διαδικασία διότι η συνολική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος μετά το φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald είναι μικρότερη σε σύγκριση με την αρχική [34],[35].

Το 1961, οι Lifshitz και Slyozon [36] ανέπτυξαν ένα μαθηματικό μοντέλο του φαινομένου της ωρίμανσης Ostwald (Ostwald ripening) για την περίπτωση όπου η διάχυση του υλικού που σχηματίζει τα συσσωματώματα είναι μια αργή διαδικασία. Παράλληλα, οι Wagner *et al.* [37] μελετώντας το φαινόμενο της ωρίμανσης Ostwald έφτασαν στα ίδια αποτελέσματα με τους Lifshitz και Slyozon ακολουθώντας μια

<sup>12</sup> Μια ταινία μικρού μήκους που δείχνει την προσομοίωση του φαινομένου Ostwald ripening βρίσκεται στη διεύθυνση: <http://www.youtube.com/watch?v=IWJreldRjfs>.

διαφορετική μαθηματική μέθοδο. Η μελέτη των Lifshitz και Slyozon έδειξε, αρχικά, πώς ένα και μόνο σωματίδιο αναπτύσσεται σε ένα διάλυμα περιγράφοντας το οριακό σημείο μεταξύ των μικρών σωματιδίων που συρρικνώνονται και των μεγάλων σωματιδίων που ολοένα και αυξάνονται σε πληθυσμό. Η μαθηματική σχέση στην οποία κατέληξαν οι Lifshitz και Slyozon [17] είναι η παρακάτω:

$$\langle R \rangle_t^3 - \langle R \rangle_o^3 = ct \quad \text{εξ. 4.1}$$

όπου  $\langle R \rangle_t^3$ : η μέση ακτίνα όλων των σωματιδίων τη χρονική στιγμή  $t$

$t$ : ο χρόνος και

$c$ : μια σταθερά που εξαρτάται από επιφανειακή τάση ή επιφανειακή ενέργεια του σωματιδίου, τη διαλυτότητα του υλικού σωματιδίου, το γραμμομοριακό όγκο του υλικού των σωματιδίων και τη θερμοκρασία.

Αυτό που πρέπει να τονιστεί είναι ότι η μέση ακτίνα των σωματιδίων ακολουθεί τη γραμμικότητα με την κυβική ρίζα του χρόνου, δηλαδή  $\langle R \rangle \sim t^{1/3}$ , όταν η αρχική μέση ακτίνα,  $\langle R \rangle_o$ , είναι μηδέν [17]. Η παραδοχή αυτή είναι λογική εάν κανείς θεωρήσει την περίπτωση όπου άτομα ενός υλικού έχουν εμφυτευθεί μέσα σε ένα μέσο, για παράδειγμα, άτομα πυριτίου μέσα σε ένα στρώμα οξειδίου του πυριτίου [38]. Οι διαστάσεις των ατόμων είναι της τάξης των μερικών Å, διάσταση που είναι συμβατή με την απαίτηση της μηδενικής τιμής της μέσης αρχικής ακτίνας. Για τις περιπτώσεις, όμως, που η απαίτηση αυτή δεν πληρείται, μπορεί κανείς να ακολουθήσει δύο μεθόδους. Πρώτον, να μελετήσει τη μεταβολή της μέσης ακτίνας συναρτήσει του χρόνου (πρώτη παράγωγος) η οποία θα πρέπει να μεταβάλλεται με το  $t^{-\frac{2}{3}}$ . Εναλλακτική μέθοδος είναι να εξετασθεί η μέση ακτίνα συναρτήσει του χρόνου, ξεκινώντας από μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή  $t_1$  που αντιστοιχεί σε μια μέση ακτίνα  $\langle R \rangle_{t_1}$ , η οποία είναι μη μηδενική. Η προσέγγιση αυτή ακολουθήθηκε στη μελέτη της παρούσας εργασίας.

Οι *Bechelany et al.* [39] μελέτησαν την επίδραση της θερμικής ανόπτησης σε νανοσωματίδια χρυσού που δημιουργήθηκαν με εναπόθεση ιοντοβολής σε συνδυασμό με λιθογραφία σφαιρών. Η ανόπτηση έγινε σε διάφορες θερμοκρασίες και περιβάλλοντα από 400° C και 1000° C. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια συνενώνονται δημιουργώντας μεγαλύτερα, σύμφωνα με το φαινόμενο

ωρίμανσης Ostwald (Ostwald ripening). Η κατανομή των διαστάσεων βρέθηκε να εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από το περιβάλλον ανόπτησης.

Στην παρούσα εργασία, μελετάται η επίδραση της ανόπτησης σε (χαμηλή) θερμοκρασία σε μεταλλικά νανοσωματίδια αργύρου τα οποία έχουν εναποτεθεί σε επιφάνειες πυριτίου και χαλαζία. Η θερμική ανόπτηση έγινε μέσα σε υψηλό κενό, περίπου  $10^{-5}$  mbar. Η θερμοκρασία ανόπτησης επιλέχθηκε  $200^{\circ}$  C. Μετρήσεις μικροσκοπίας και απορρόφησης έδειξαν ότι το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων και η διασπορά μεγέθους (size dispersion) τους μεταβάλλονται περιοδικά με το χρόνο ανόπτησης, με μια περίοδο 12 περίπου λεπτά.

Τα νανοσωματίδια αναπτύχθηκαν στο σύστημα nanogen του Ε.Μ.Π. και εναποτέθηκαν σε επιφάνειες χαλαζία και πυριτίου. Τα δείγματα θερμάνθηκαν σε υψηλό κενό στους  $200^{\circ}$  C. Μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου ανόπτησης στο μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων και στη διασπορά του μεγέθους τους (dispersion) μέσω μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων (S.E.M.). Τα αποτελέσματα αυτά συνδυάστηκαν με τα αποτελέσματα μετρήσεων απορρόφησης στο ορατό και υπεριώδες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων μειωνόταν συνεχώς για χρόνο ανόπτησης μέχρι και 6 λεπτά. Για μεγαλύτερους χρόνους ανόπτησης, πέρα των 6 λεπτών, το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων αυξανόταν και πάλι προσεγγίζοντας το μέγεθος των νανοσωματιδίων που δεν είχαν υποστεί θερμική ανόπτηση. Για τα φάσματα Raman, χρησιμοποιήθηκε ως αναλυτής το μόριο της ροδαμίνης 6G και έδειξαν ότι η ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής  $612\text{cm}^{-1}$  μεταβαλλόταν με τη μεταβολή του μεγέθους των νανοσωματιδίων. Η ένταση της κορυφής Raman  $612\text{ cm}^{-1}$  του μορίου της ροδαμίνης 6G, το οποίο προσροφάται στα μεταλλικά νανοσωματίδια αργύρου, βρέθηκε να μεταβάλλεται ακολουθώντας τη μεταβολή του μέσου μεγέθους των νανοσωματιδίων.

## 4.2 Πειραματικές λεπτομέρειες

Νανοσωματίδια αργύρου εναποτέθηκαν πάνω σε επιφάνειες πυριτίου και χαλαζία. Οι επιφάνειες πυριτίου και χαλαζία καθαρίστηκαν με διάλυμα πιράνχα. Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων, άτομα αργύρου από στόχο μεγάλης καθαρότητας αποκολλήθηκαν μέσω της διαδικασίας της ιοντοβολής, στη συνέχεια συμπυκνώθηκαν στη ζώνη συμπύκνωσης και σχηματίστηκαν νανοσωματίδια αργύρου. Τα

νανοσωματίδια έπειτα οδηγήθηκαν στο θάλαμο υψηλού κενού και από ένα άνοιγμα (aperture) εναποτέθηκαν στις επιφάνειες εναπόθεσης, με χαμηλή κινητική ενέργεια έτσι, ώστε να προσγειωθούν ομαλά επάνω στην επιφάνεια εναπόθεσης. Οι πειραματικές συνθήκες του συστήματος ιοντοβολής ήταν 280 Volts, 0.2 Amps και η ροή του αργού στα 60 sccm<sup>13</sup>. Το κενό στο θάλαμο εναπόθεσης πριν την εισαγωγή του αδρανούς αερίου ήταν  $2 \times 10^{-5}$  mbar. Ο χρόνος εναπόθεσης ήταν 5 λεπτά. Ο δειγματοφορέας στον οποίο τοποθετήθηκαν οι επιφάνειες πυριτίου και χαλαζία είχε τη δυνατότητα να θερμαίνεται ελεγχόμενα. Τα δείγματα υπέστησαν θερμική ανόπτηση επί τόπου (in situ) υπό συνθήκες υψηλού κενού. Πριν την εξαγωγή των δειγμάτων από το θάλαμο, η θερμοκρασία είχε μειωθεί στους 70° C έτσι, ώστε να αποφευχθούν επιφανειακές αντιδράσεις με το περιβάλλον. Η θερμοκρασία ανόπτησης ήταν 200° C και ο χρόνος ανόπτησης κυμάνθηκε από 0 μέχρι 27 λεπτά με βήμα 3 λεπτών. Συγκεκριμένα, ήταν 0, 3, 6, 9, 12, 18, 21, 24 και 27 λεπτά. Μετά τη σύνθεση των νανοσωματιδίων, πάρθηκαν φάσματα απορρόφησης, Raman και εικόνες μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης (S.E.M.).

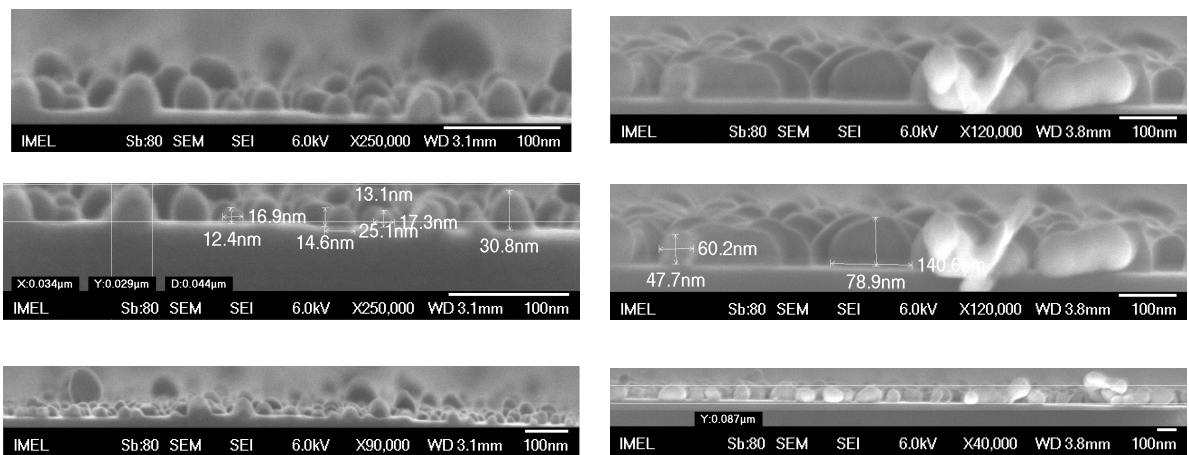
Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman διεξήχθησαν στη διάταξη micro Raman του Ε.Μ.Π. Τα δείγματα εμβάπτιστηκαν, για 10 λεπτά περίπου, σε διάλυμα ροδαμίνης 6G και μεθανόλης, συγκέντρωσης  $10^{-4}$  M. Μετά την εμβάπτισή τους αφήνονταν στη ατμόσφαιρα για να εξατμιστεί η μεθανόλη. Τα φάσματα Raman πάρθηκαν σε περιβάλλον ατμόσφαιρας χρησιμοποιώντας laser Αργού, μήκους κύματος διέγερσης 514.5 nm. Χρησιμοποιήθηκε ένας τριπλός μονοχρωμάτορας JY T64000 με οπτικό μικροσκόπιο μεγέθυνσης x100. Ένας ανιχνευτής CCD (Charge Coupled Device) χρησιμοποιήθηκε για την καταγραφή των φασμάτων. Η ισχύς του laser ήταν 0.2 mW, με σκοπό να αποφευχθούν τα φαινόμενα θερμότητας και φωτολεύκανσης (photobleaching).

### 4.3 Στατιστική μελέτη των εικόνων S.E.M.

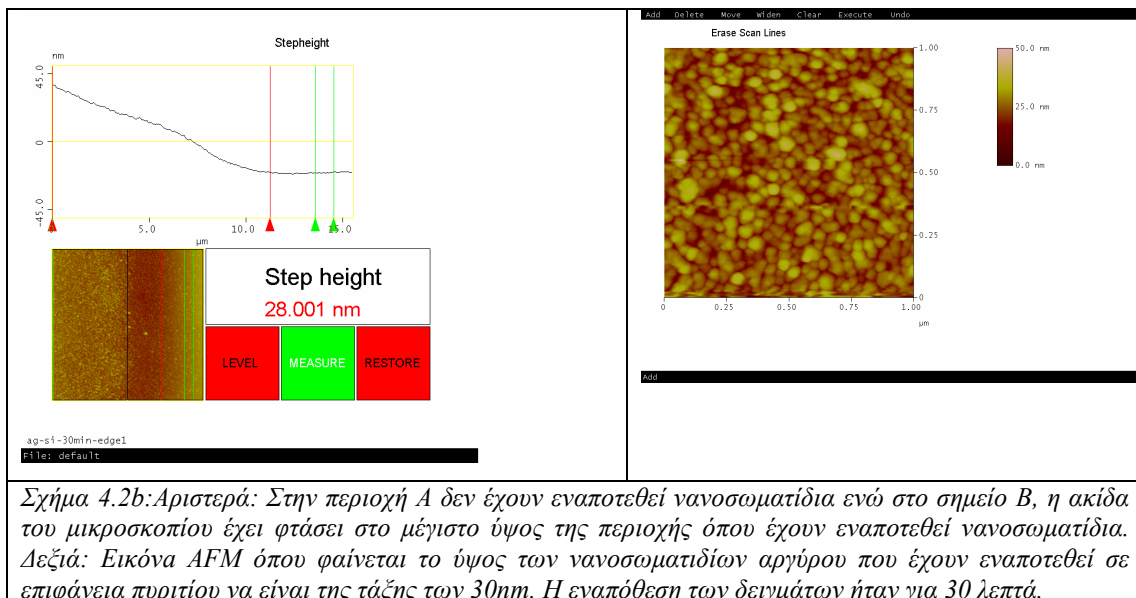
Από μετρήσεις μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων υπό γωνία 90° και μικροσκοπίας ατομικής δύναμης διαπιστώθηκε ότι το ύψος των νανοσωματιδίων είναι συγκρίσιμο με το μέγεθός τους, πράγμα που σημαίνει ότι τα νανοσωματίδια έχουν σχήμα ημισφαιρικό, όπως φαίνονται και στα σχήματα 4.2a και 4.2b.

---

<sup>13</sup> standard cubic centimeters

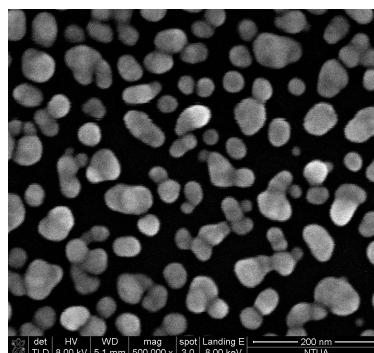
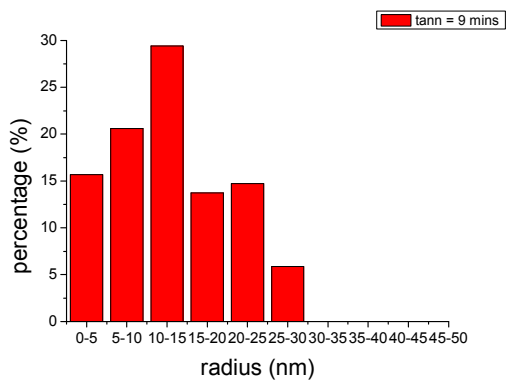
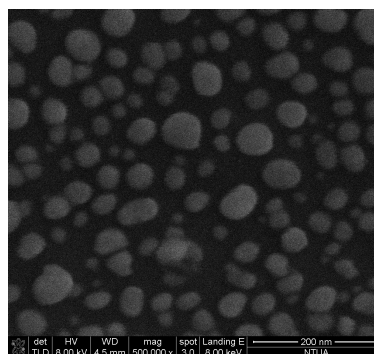
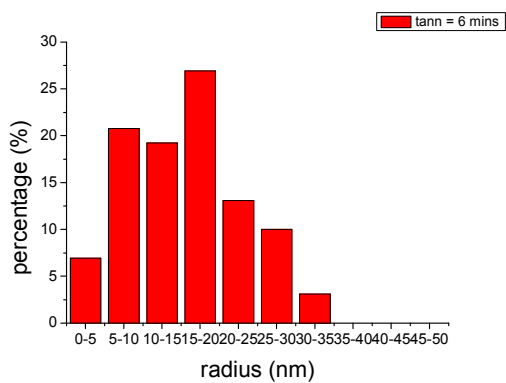
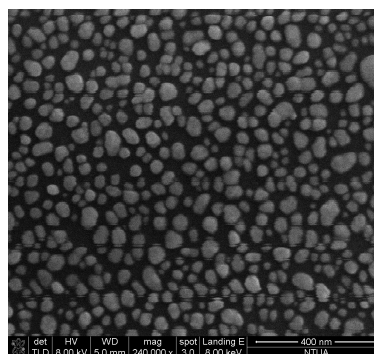
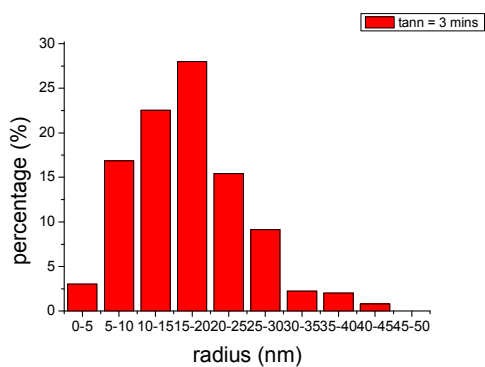
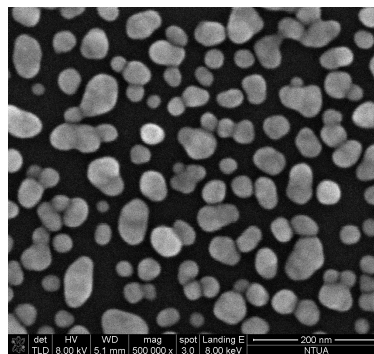
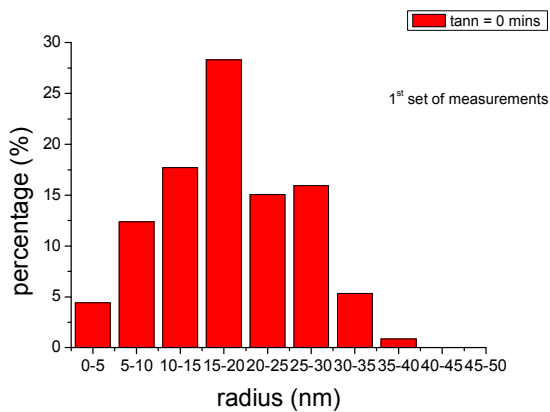


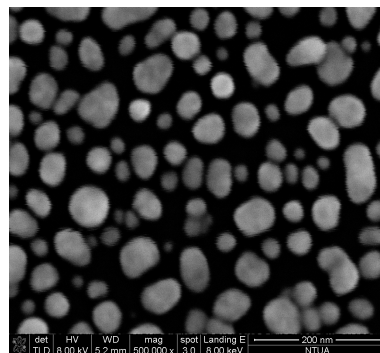
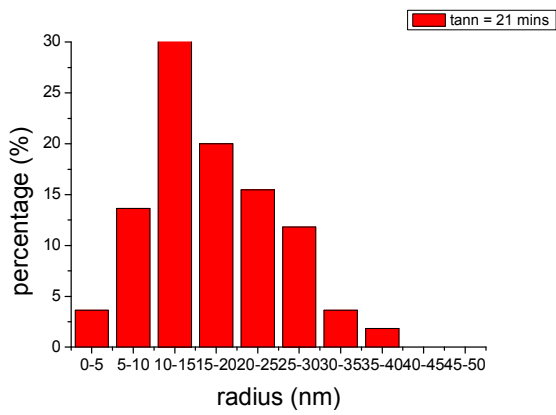
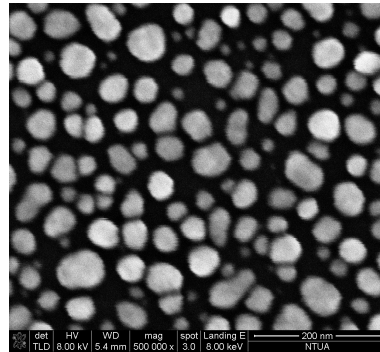
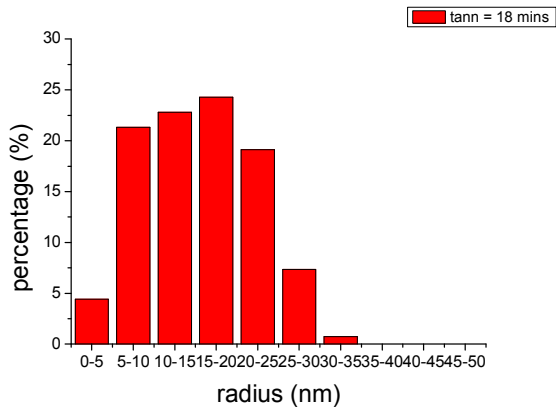
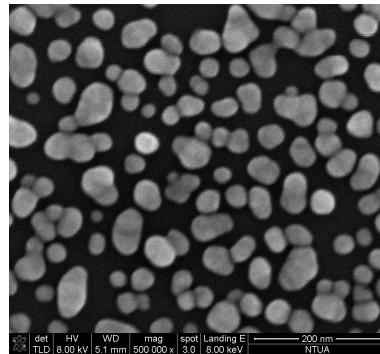
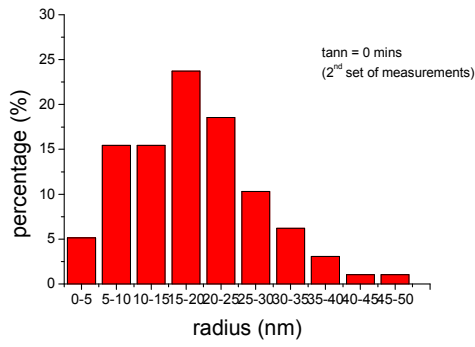
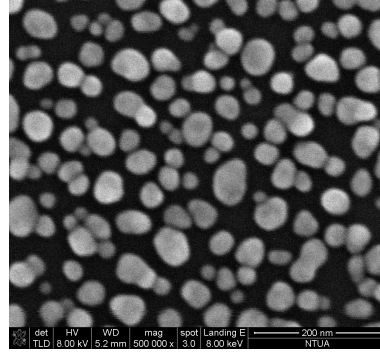
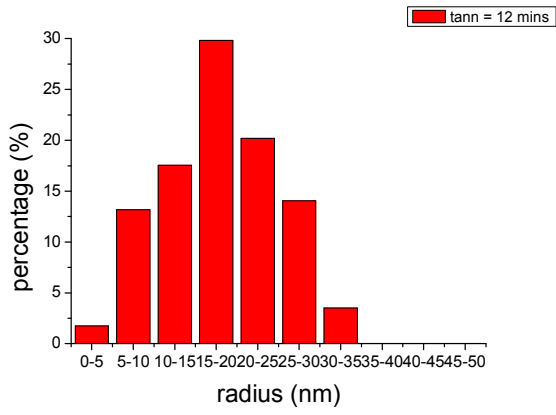
Σχήμα 4.2α: Εικόνες SEM όπου φαίνεται το σχήμα των νανοσωματιδίων αργύρου που έχουν εναποτεθεί σε επιφάνεια πυριτίου. Η εναπόθεση των δειγμάτων ήταν για 5 λεπτά (δεξιά) και για 15 λεπτά (αριστερά) ενώ έχουν υποστεί και θερμική ανόπτηση για μια ώρα στους 200° C.



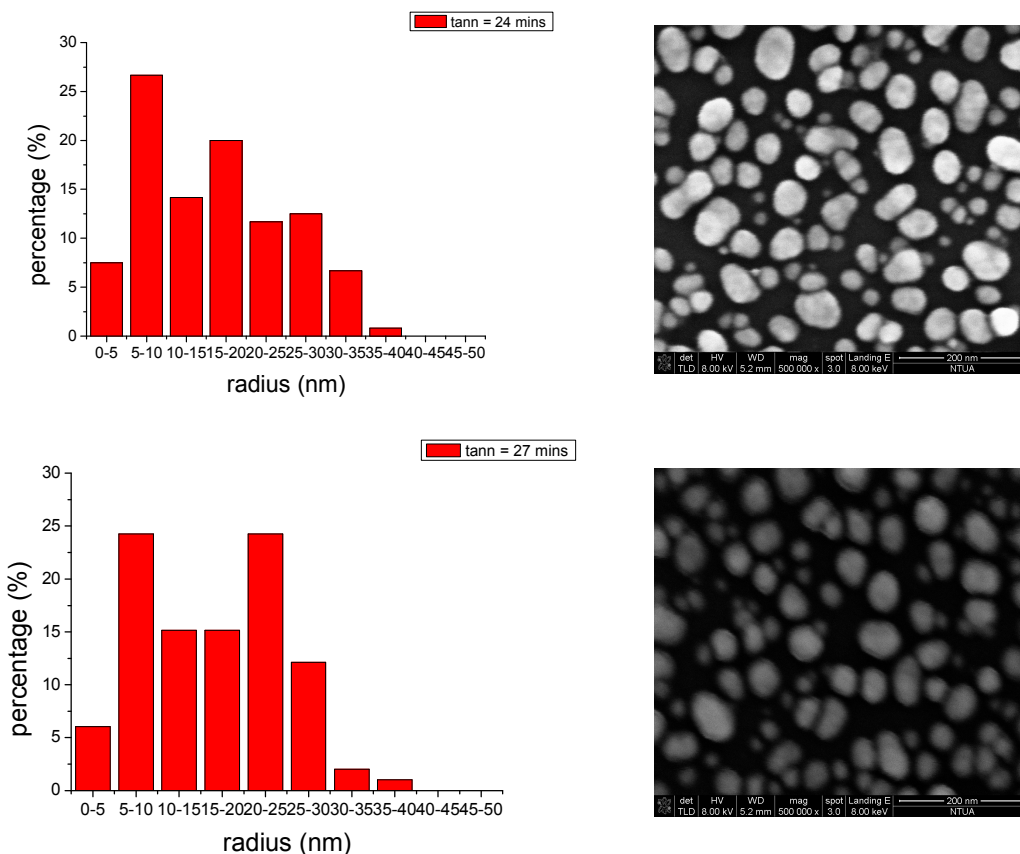
Σχήμα 4.2β: Αριστερά: Στην περιοχή A δεν έχουν εναποτεθεί νανοσωματίδια ενώ στο σημείο B, η ακίδα του μικροσκοπίου έχει φτάσει στο μέγιστο ύψος της περιοχής όπου έχουν εναποτεθεί νανοσωματίδια. Δεξιά: Εικόνα AFM όπου φαίνεται το ύψος των νανοσωματιδίων αργύρου που έχουν εναποτεθεί σε επιφάνεια πυριτίου να είναι της τάξης των 30nm. Η εναπόθεση των δειγμάτων ήταν για 30 λεπτά.

Μελετήθηκε η επίδραση της θερμικής ανόπτησης στην κατανομή του μεγέθους των νανοσωματιδίων. Οι εικόνες S.E.M. χρησιμοποιήθηκαν για να γίνει η στατιστική ανάλυση της κατανομής των μεγεθών. Παρακάτω παρατίθενται οι εικόνες S.E.M. και δίπλα σε κάθε εικόνα το αντίστοιχο ιστογράμμα της στατιστικής ανάλυσης. Τα ιστογράμματα δείχνουν την εξάρτηση της ακτίνας των νανοσωματιδίων συναρτήσει του ποσοστού που κατέχουν σε κάθε εικόνα S.E.M. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων διαχωρίστηκε σε τάξεις εύρους ακτίνας 5 nm.







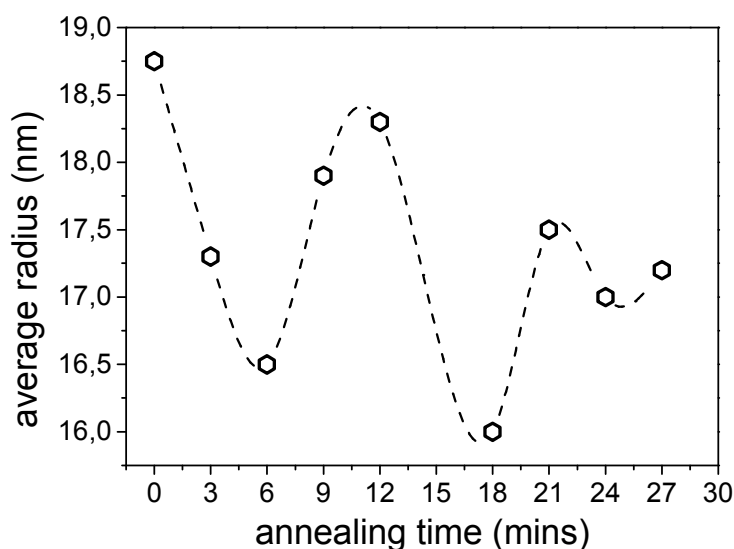


Σχήμα 4.3: Η στατιστική της κατανομής των νανοσωματιδίων (αριστερά). Ο οριζόντιος άξονας δείχνει την ακτίνα του νανοσωματιδίου σε nm και ο κατακόρυφος άξονας το ποσοστό κάλυψής τους. Οι αντίστοιχες εικόνες SEM φαίνονται δεξιά.

Με βάση την παραπάνω επεξεργασία υπολογίστηκε η μέση ακτίνα των νανοσωματιδίων για τους διάφορους χρόνους ανόπτησης. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα 4.4 και δείχνουν ότι η μέση ακτίνα των νανοσωματιδίων παραμένει σχεδόν σταθερή. Φαίνεται ότι η μέση ακτίνα μεταβάλλεται κατά 3 nm το πολύ (σύγκριση δειγμάτων που δεν έχουν υποστεί ανόπτηση και δείγματα που έχουν υποστεί ανόπτηση για 18 λεπτά), που σημαίνει ότι μπορούμε να υποθέσουμε ότι το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων παραμένει σταθερό. Άλλες εργασίες, όπου νανοσωματίδια αργύρου με μέση αρχική ακτίνα 4 nm υπέστησαν επεξεργασία πλάσματος [40], έδειξαν ότι η μέση ακτίνα τους μεγαλώνει μέχρι και τέσσερις περίπου φορές ενώ η πυκνότητα του αριθμού των νανοσωματιδίων μειώνεται μέσω του φαινομένου της ωρίμανσης Ostwald (Ostwald ripening). Οι *Bechelany et al.* [19] βρήκαν ότι νανοσωματίδια αρχικής διαμέτρου 40 nm αυξήθηκαν δύο με δυόμιση περίπου φορές μετά από ανόπτηση μιας ώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (από 400° C έως 1000° C). Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, θα μπορούσε κανείς να πει ότι στα πειράματα που έγιναν στην παρούσα εργασία δεν παρατηρήθηκε αξιόλογη μεταβολή



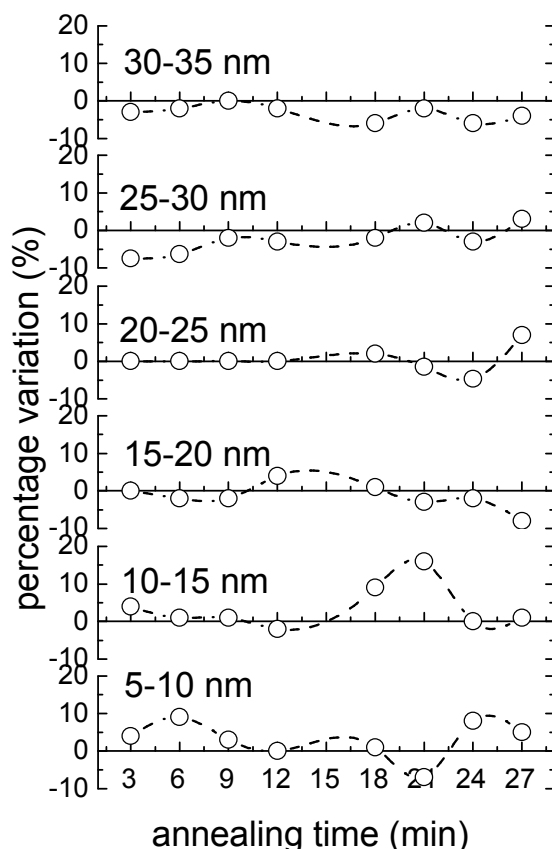
της ακτίνας. Εάν κανείς μειώνει στο συμπέρασμα αυτό, τότε θα υπάρχει δυσκολία στην ερμηνεία των φασμάτων απορρόφησης καθώς επίσης και των μετρήσεων Raman. Για το λόγο αυτό έγινε μια προσεκτική εξέταση όχι μόνο της μέσης τιμής των νανοσωματιδίων αλλά και της εξέλιξης της κατανομής του συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 4.4: Διάγραμμα χρόνου ανόπτησης συναρτήσει της μέσης ακτίνας των νανοσωματιδίων. Φαίνεται ότι η μέση ακτίνα τους δεν επηρεάζεται σημαντικά όσο αυξάνει ο χρόνος ανόπτησης.

Τα σχήματα 4.3 δείχνουν την κατανομή των νανοσωματιδίων, συναρτήσει του μεγέθους των. Παρατηρείται ότι το ποσοστό της τάξης 15 – 20 nm παραμένει σταθερό με το χρόνο ανόπτησης, τουλάχιστον μέχρι και τα 12 λεπτά. Το ποσοστό αυτό είναι της τάξης του 30%. Μετά από τα 12 λεπτά, φαίνεται αυτό το ποσοστό να μειώνεται κατά 5% με 10%. Επίσης, παρατηρείται ότι το ποσοστό των νανοσωματιδίων ακτίνας από 25 – 35 nm τείνει να μειώνεται ενώ το ποσοστό των νανοσωματιδίων ακτίνας από 5 – 15 nm τείνει να αυξάνει καθώς ο χρόνος ανόπτησης αυξάνει. Για να απεικονιστούν αυτές οι μεταβολές με πιο συμπαγή και κατανοητό τρόπο, κατασκευάστηκε το διάγραμμα του σχήματος 4.5. Ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί στο χρόνο ανόπτησης, ενώ ο κατακόρυφος άξονας δείχνει τη μεταβολή του ποσοστού των νανοσωματιδίων στη συγκεκριμένη τάξη σε σχέση με το ποσοστό των νανοσωματιδίων στην ίδια τάξη στο δείγμα που δεν έχει υποστεί ανόπτηση. Με την αναπαράσταση αυτή είναι προφανές ότι αρνητικές τιμές του κατακόρυφου άξονα αντιστοιχούν σε μείωση του πληθυσμού της συγκεκριμένης τάξης σε σχέση με το δείγμα που δεν έχει υποστεί ανόπτηση. Αντίθετα θετικές τιμές του κατακόρυφου

άξονα αντιστοιχούν σε αύξηση των νανοσωματιδίων της συγκεκριμένης τάξης σε σχέση με τα νανοσωματίδια στο δείγμα που δεν έχει υποστεί θερμική ανόπτηση.



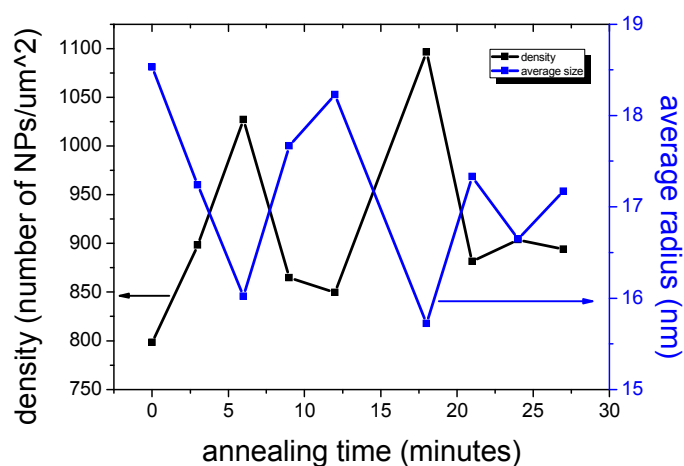
Σχήμα 4.5: Μεταβολή του ποσοστού του πληθυσμού των νανοσωματιδίων συναρτήσει του χρόνου ανόπτησης. Η μεταβολή αφορά την υποομάδα μεγέθους σε σχέση με τα δείγματα που δεν έχουν υποστεί θερμική ανόπτηση. Φαίνεται ότι μεγαλύτερα νανοσωματίδια τείνουν να αποδομούνται δημιουργώντας μικρότερα.

Το σχήμα 4.5 δείχνει τη μεταβολή της κατανομής του μεγέθους των νανοσωματιδίων συναρτήσει του χρόνου ανόπτησης. Κάθε γράφημα παρέχει πληροφορίες για τη μεταβολή του ποσοστού του πληθυσμού των νανοσωματιδίων των διάφορων υποομάδων (5-10nm, 10-15nm, κ.ο.κ.). Για παράδειγμα, το χαμηλότερο γράφημα δείχνει την σχετική μεταβολή του ποσοστού των νανοσωματιδίων που έχουν ακτίνες μεταξύ 5 και 10 nm συναρτήσει του χρόνου ανόπτησης, σε σχέση με το δείγμα που δεν έχει υποστεί θερμική ανόπτηση. Μετά από 3 λεπτά ανόπτησης, το ποσοστό των νανοσωματιδίων που έχουν ακτίνα από 5 – 10 nm έχει αυξηθεί κατά 5% σε σχέση με τα νανοσωματίδια που δεν έχουν υποστεί θερμική ανόπτηση. Μετά από 6 λεπτά ανόπτησης έχει αυξηθεί κατά 10%, ενώ μετά

από 12 λεπτά ανόπτησης, το ποσοστό των νανοσωματιδίων που έχουν ακτίνα από 5 – 10 nm έχει επανέλθει στην αρχική του τιμή.

Συγκρίνοντας το ποσοστό μεταβολής στα έξι γραφήματα, φαίνεται ότι έως 9 λεπτά ανόπτησης, ο πληθυσμός που αντιστοιχεί σε τάξεις που περιγράφουν μεγαλύτερα νανοσωματίδια μικραίνει ενώ ο πληθυσμός που αντιστοιχεί σε μικρότερα νανοσωματίδια αυξάνει. Ίδια συμπεριφορά ακολουθούν και τα νανοσωματίδια για χρόνους ανόπτησης μετά από 18 λεπτά. Μετά τα 18 λεπτά ανόπτησης, η κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων γίνεται λίγο πιο ευρεία επειδή αυξάνει το ποσοστό των νανοσωματιδίων ακτινών από 25 – 30 nm. Να τονίσουμε σε αυτό το σημείο ότι τα δείγματα που υπέστησαν ανόπτηση για 18 λεπτά και άνω είναι μια άλλη ομάδα μετρήσεων, με τις ίδιες, όμως, πειραματικές συνθήκες.

Ένα κριτήριο ελέγχου της στατιστικής φαίνεται στο σχήμα 4.6. Το σχήμα 4.6 δείχνει τη συμπεριφορά της πυκνότητας των νανοσωματιδίων και της μέσης ακτίνας αυτών συναρτήσει του χρόνου ανόπτησης. Παρατηρείται, λοιπόν, ότι αύξηση της πυκνότητας των νανοσωματιδίων αργύρου συνοδεύεται με μείωση της μέσης ακτίνας και αντίστροφα. Αυτή η συμπεριφορά είναι λογικό να υπάρχει αφού μεγαλύτερος αριθμός νανοσωματιδίων σε συγκεκριμένη επιφάνεια σημαίνει ότι το μέγεθός τους θα είναι μικρότερο σε σχέση με νανοσωματίδια όπου ο αριθμός τους είναι μεγαλύτερος. Τέτοια διαγράμματα μπορούν να αποτελέσουν στοιχείο ελέγχου της στατιστικής. Στην παρούσα εργασία, φαίνεται ότι η στατιστική είναι σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα που έχουμε βγάλει.



Σχήμα 4.6: Διπλό διάγραμμα πυκνότητας νανοσωματιδίων και μέσης ακτίνας νανοσωματιδίων συναρτήσει του χρόνου ανόπτησης. Ο οριζόντιος άξονας δεξιά δείχνει τον αριθμό νανοσωματιδίων ανά τετραγωνικό μικρόμετρο και ο οριζόντιος άξονας αριστερά δείχνει τη μέση ακτίνα των νανοσωματιδίων σε nm. Φαίνεται ότι αύξηση της πυκνότητας των νανοσωματιδίων συνοδεύεται από (μικρή) αύξηση της μέσης ακτίνας των νανοσωματιδίων.

Παρόμοιες εργασίες έχουν γίνει και στο παρελθόν [41]. Για παράδειγμα, οι *Oates et al.* έδειξαν ότι η μέση ακτίνα των νανοσωματιδίων αργύρου αυξανόταν με την αύξηση του χρόνου ανόπτησης. Οι *Voué et al.* [36] έδειξαν το αντίθετο, δηλαδή αύξηση του χρόνου ανόπτησης συνοδεύεται με αποδόμηση των μεγάλων νανοσωματιδίων σε μικρότερα.

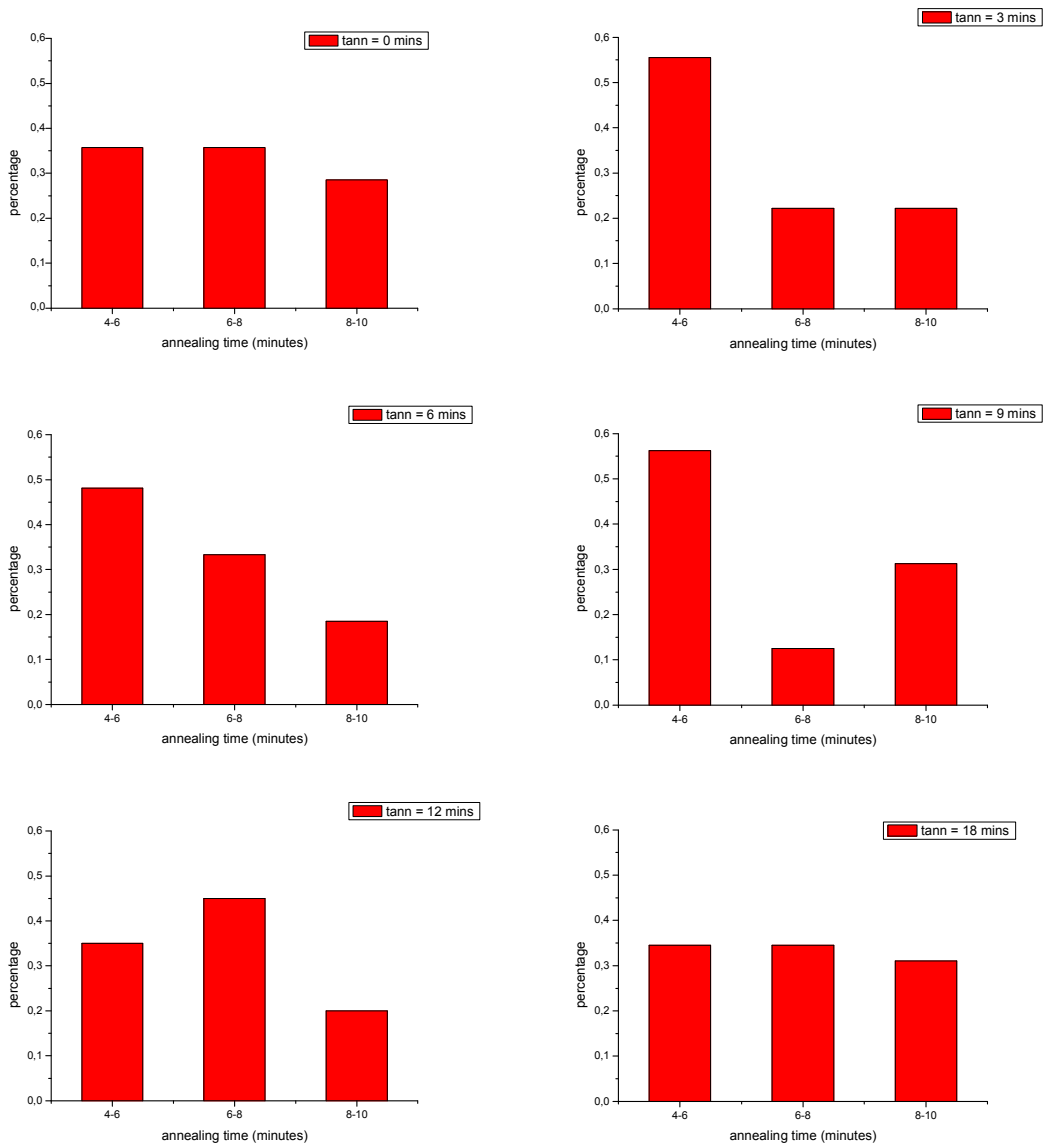
#### 4.4 Μελέτη κατανομής νανοσωματιδίων μικρής ακτίνας

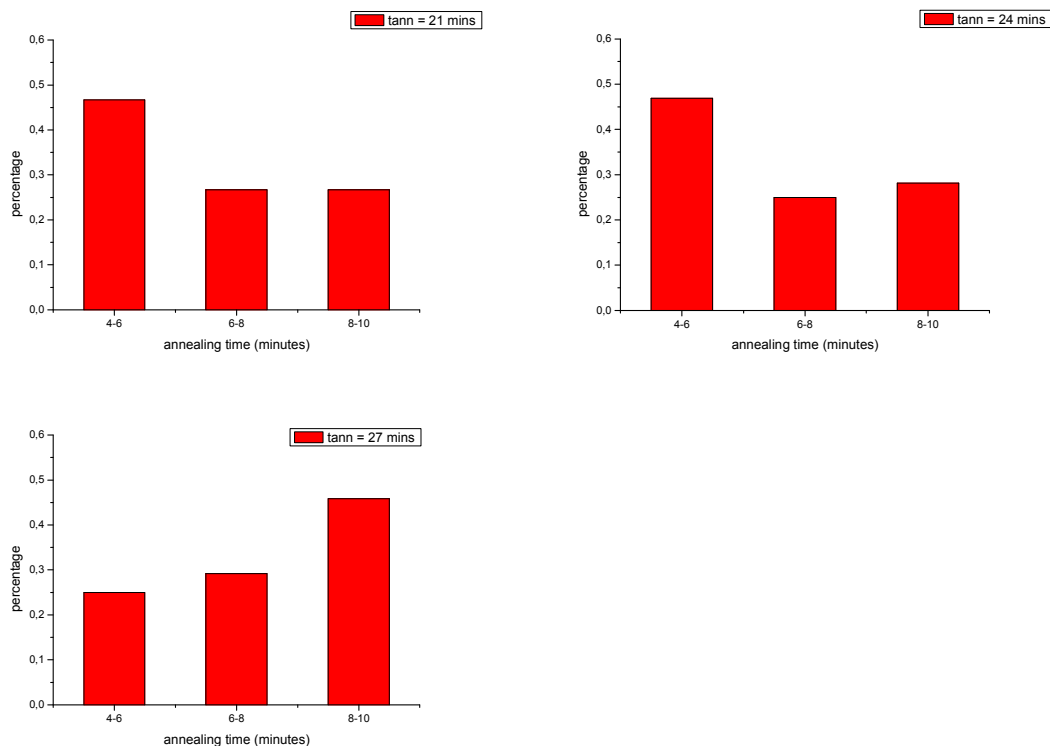
Όπως τονίστηκε παραπάνω, έως 9 λεπτά ανόπτησης, ο πληθυσμός που αντιστοιχεί σε τάξεις που περιγράφουν μεγαλύτερα νανοσωματίδια μικραίνει ενώ ο πληθυσμός που αντιστοιχεί σε μικρότερα νανοσωματίδια αυξάνει. Με βάση αυτό το συμπέρασμα δημιουργείται η εξής εικόνα: τα μεγαλύτερα νανοσωματώματα νανοσωματιδίων αποσυντίθενται και με τον τρόπο αυτό αυξάνεται ο πληθυσμός των μικρότερων νανοσωματιδίων. Στο συμπέρασμα αυτό βασίστηκε η επεξεργασία των μικρότερων νανοσωματιδίων που ακολουθεί.

Ο πιο ευρύς υποπληθυσμός στον οποίο παρατηρείται ότι η μέση ακτίνα αυξάνεται συναρτήσει του  $t^{1/3}$  είναι αυτός των νανοσωματιδίων με ακτίνα μικρότερη των 10 nm. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η μέση ακτίνα των νανοσωματιδίων του συγκεκριμένου υποπληθυσμού χωρίς ανόπτηση αποκλίνει σε σχέση με τα υπόλοιπα σημεία στο διάγραμμα της μέσης ακτίνας συναρτήσει το  $t^{1/3}$ , πράγμα το οποίο μπορεί να ερμηνευτεί αν κανείς επικαλεστεί την υπόθεση ότι στη διάρκεια της ανόπτησης παράγονται μικρά νανοσωματίδια. Αυτή η υπόθεση είναι σύμφωνη με την παρατήρηση που γίνεται στο σχήμα 4.4, σύμφωνα με την οποία ο πληθυσμός των μεγάλων νανοσωματιδίων μικραίνει συστηματικά όσο αυξάνει ο χρόνος ανόπτησης.

Σε αυτή την ενότητα μελετώνται τα νανοσωματίδια μικρής ακτίνας, από 4 nm έως και 10 nm. Η μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (S.E.M.) υπερεκτιμά τις πραγματικές διαστάσεις σε αυτή την περιοχή μεγεθών. Συγκεκριμένα, σύγκριση μετρήσεων S.E.M και T.E.M δείχνουν υπερεκτίμηση του πραγματικού μεγέθους κατά 20% περίπου. Αυτή η υπερεκτίμηση δεν λήφθηκε υπόψη στην επεξεργασία των δεδομένων. Τα στατιστικά στοιχεία χρησιμοποιήθηκαν έτσι, ώστε να ελεγχθεί το ενδεχόμενο εξέλιξης των διαστάσεων αυτών των νανοσωματιδίων με βάση το φαινόμενο της ωρίμανσης Ostwald (Ostwald ripening). Μετά από αρκετές προσπάθειες που αφορούσαν σε υποπληθυσμούς νανοσωματιδίων ακτίνας έως 10, 15

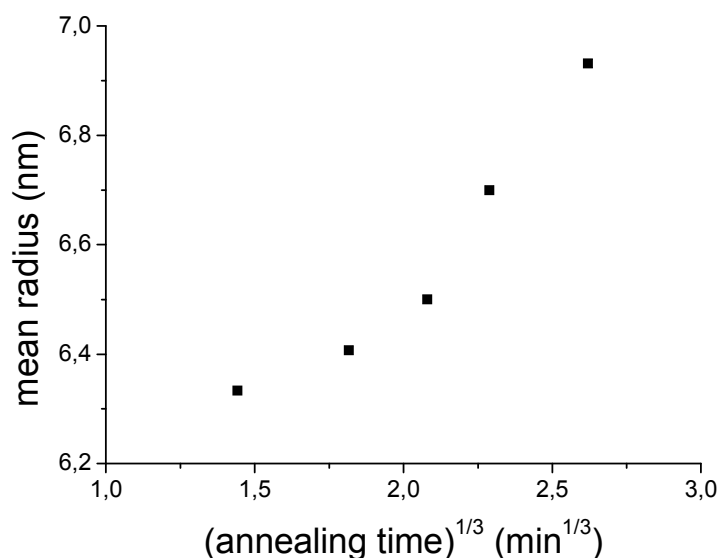
και 20 nm, φάνηκε ότι η κατανομή η οποία ακολουθεί τη μορφή του φαινομένου της ωρίμανσης Ostwald (Ostwald ripening) είναι εκείνη που περιέχει νανοσωματίδια ακτίνας μέχρι και 10 nm. Παρακάτω παρατίθενται τα ιστογράμματα της στατιστικής ανάλυσης που διεξήχθη. Στα ιστογράμματα του σχήματος 4.7, φαίνεται το ποσοστό του πληθυσμού (κανονικοποιημένο στο 1 αντί στο 100) των νανοσωματιδίων ακτίνας έως και 10 nm, με βήμα τάξης τα 2 nm.





Σχήμα 4.7: Ιστογράμματα που δείχνουν το ποσοστό του πληθυσμού (κανονικοποιημένο στο 1, αντί του 100) των νανοσωματιδίων ακτίνας έως και 10 nm. Φαίνεται ότι από τα 3 μέχρι τα 18 λεπτά ανόπτησης, υπάρχει μια αυξητική τάση της μέσης ακτίνας, ενώ η εικόνα της αρχικής κατανομής ( $t_{ann} = 0 \text{ min}$ ) επανέρχεται για χρόνο ανόπτησης 18 mins.

Σύμφωνα με τους Lifshitz και Slyozov [17], το φαινόμενο της ωρίμανσης Ostwald (Ostwald ripening) ακολουθεί τη συμπεριφορά της εξίσωσης 4.1. Η στατιστική αφορά στον υποπληθυσμό ακτίνας μέχρι και 10 nm. Η γενική τάση δείχνει ότι τα μικρά σε ακτίνα νανοσωματίδια τείνουν να αυξάνουν τη μέση ακτίνα τους από χρόνους 3 έως 18 λεπτά ανόπτησης όπως φαίνεται στο σχήμα 4.8. Θα μπορούσε κανείς να πει ότι η μέση ακτίνα μεταβάλλεται ανάλογα με το  $t^{\frac{1}{3}}$  μέχρι τα 9 λεπτά ανόπτησης, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.8.



Σχήμα 4.8: Εξάρτηση μέσης ακτίνας νανοσωματιδίων από την κυβική ρίζα του χρόνου ανόπτησης ( $t^{1/3}$ ). Το διάγραμμα αφορά τον υποπληθισμό νανοσωματιδίων ακτίνας μέχρι και 10 nm. Φαίνεται ότι η μέση ακτίνα ακολουθεί το φαινόμενο Ostwald ripening μέχρι τα 18 λεπτά ανόπτησης.

Στο διάγραμμα 4.8 φαίνεται ότι για χρόνους από 3 έως 18 λεπτά, η μέση ακτίνα των νανοσωματιδίων συναρτήσει του  $t^{1/3}$  μεταβάλλεται υπεργραμμικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι για ακτίνα μεγαλύτερη από 5 nm υπάρχει ήδη ένας σημαντικός αριθμός νανοσωματιδίων τα οποία δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια της αρχικής εναπόθεσης, όπως προκύπτει από τα ιστογράμματα του σχήματος 4.4.

Παρόμοιες στατιστικές έγιναν και σε δείγματα όπου οι επιφάνειες εναπόθεσης ήταν χαλαζίας. Οι εικόνες με τα αντίστοιχα ιστογράμματα ποσοστού πληθυσμού των νανοσωματιδίων αργύρου παρουσιάζονται στο παράρτημα της παρούσας εργασίας. Τα ποιοτικά αποτελέσματα φαίνονται να είναι τα ίδια.



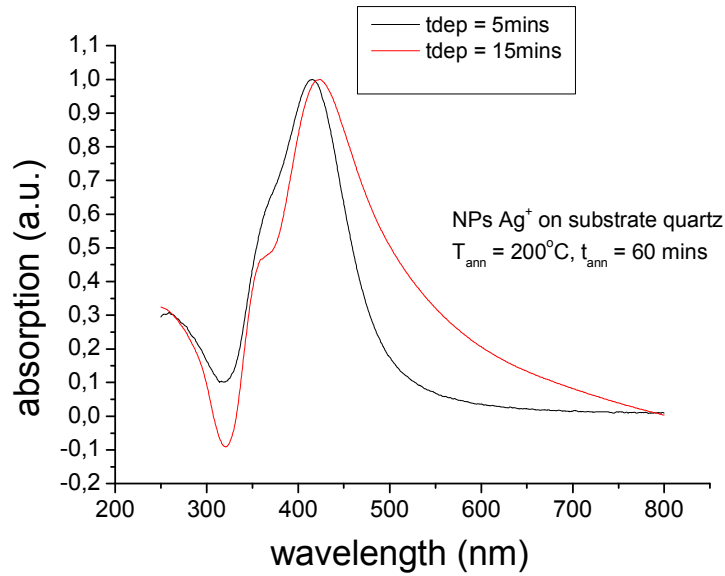


## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>

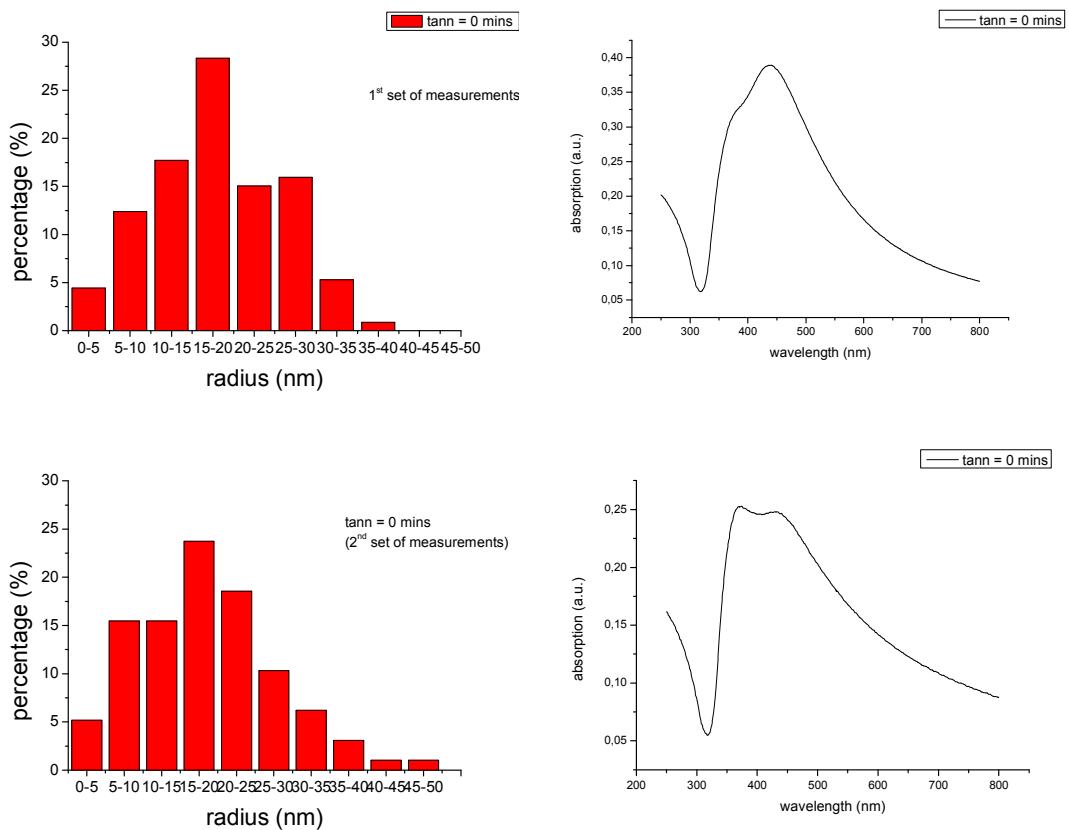
### Φάσματα απορρόφησης

Για την καταγραφή των φασμάτων απορρόφησης χρησιμοποιήθηκαν επιφάνειες χαλαζία οι οποίες τοποθετήθηκαν στο σύστημα εναπόθεσης μαζί με τις επιφάνειες πυριτίου έτσι, ώστε η κατανομή των νανοσωματιδίων να είναι ίδια στις δύο επιφάνειες. Οι μετρήσεις απορρόφησης έγιναν στο εργαστήριο Στερεάς κατάστασης του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος».

Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης από δύο δείγματα νανοσωματιδίων αργύρου με χρόνους εναπόθεσης 5 λεπτά (μαύρη γραμμή) και 15 λεπτά (κόκκινη γραμμή). Για την πρώτη περίπτωση, η μέση ακτίνα των νανοσωματιδίων είναι περίπου 5 nm [35] ενώ για τη δεύτερη το μέγεθος αυτό αυξάνεται στα 16 nm. Οι μετρήσεις αυτές είναι συμβατές με την ελαφρά μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος για την εναπόθεση των 15 λεπτών, περίπου 7 nm. Το αποτέλεσμα αυτό είναι συμβατό με τις προσομοιώσεις που έγιναν στην ενότητα 1.3, σύμφωνα με τις οποίες η επίδραση των διαστάσεων στο μέγιστο της καμπύλης απορρόφησης είναι μικρή. Επιπλέον, στα μικρά μήκη κύματος των φασμάτων διακρίνονται οι πολυπολικό πλασμαονικοί συντονισμοί (360 nm περίπου). Οι συντονισμοί αυτοί εμφανίζονται εντονότερα όσο αυξάνει η ακτίνα των νανοσωματιδίων αργύρου. Στο γράφημα φαίνεται ότι οι συντονισμοί αυτοί είναι ισχυρότεροι στην κόκκινη καμπύλη που αντιστοιχεί σε μεγαλύτερα νανοσωματίδια. Επιπλέον, το εύρος της καμπύλης απορρόφησης που αντιστοιχεί στα μεγαλύτερα νανοσωματίδια είναι σαφώς μεγαλύτερο από αυτό των μικρότερων νανοσωματιδίων, σε συμφωνία με προσομοιώσεις των φασμάτων απορρόφησης, (βλ., Σχήμα 1.5). Η έλλειψη σαφούς διάκρισης ανάμεσα στις ζώνες διπολικής και τετραπολικής συνεισφοράς, λόγω αλληλεπικάλυψης στην μεταξύ τους φασματική περιοχή (380-390 nm), ίσως πρέπει να αποδοθεί στην ύπαρξη μίας κατανομής μεγεθών μάλλον παρά ενός καλά καθορισμένου μεγέθους. Μία τέτοια κατανομή μεγεθών έχει ως αποτέλεσμα μία κατανομή φασμάτων απορρόφησης, η υπέρθεση των οποίων προκαλεί την συνολική διεύρυνση του τελικού φάσματος.

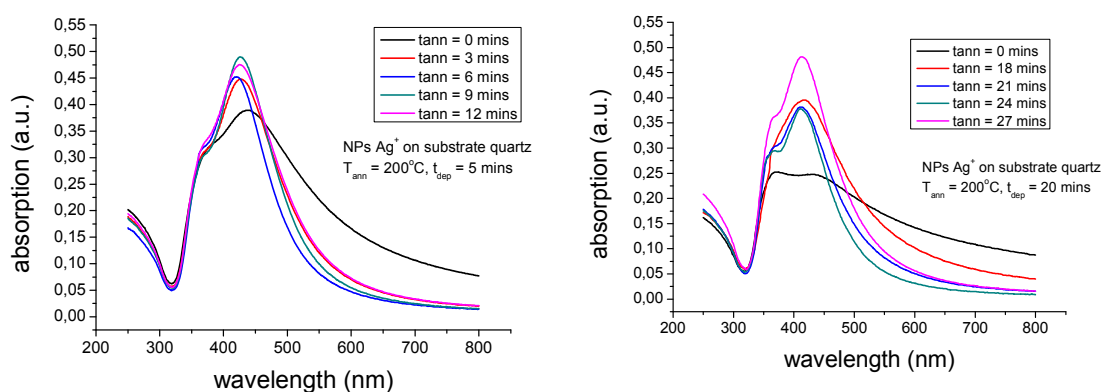


Σχήμα 5.1: Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης από νανοσωματίδια αργύρου σε επιφάνεια χαλαζία για χρόνους εναπόθεσης 5 λεπτά (μαύρη γραμμή) και 15 λεπτά (κόκκινη γραμμή).



Σχήμα 5.2: Σύγκριση κατανομής διαστάσεων νανοσωματιδίων (αριστερά) και φασμάτων απορρόφησης (δεξιά) από δύο δείγμα κατασκευάστηκαν ανεξάρτητα αλλά υπό τις ίδιες συνθήκες εναπόθεσης.

Το διάγραμμα 5.2 συγκρίνει τα φάσματα απορρόφησης από δύο δείγματα τα οποία δεν έχουν υποστεί ανόπτηση και έχουν αναπτυχθεί με τις ίδιες συνθήκες εναπόθεσης (5 λεπτά εναπόθεσης, 60 sccm αέριο αργού, 0.2Amp). Όπως φαίνεται από την κατανομή των μεγεθών, το δεύτερο δείγμα παρουσιάζει ευρύτερη κατανομή ως προς τα μεγαλύτερα μεγέθη, αποτέλεσμα το οποίο είναι σε συμφωνία με τα φάσματα απορρόφησης στα οποία παρατηρείται αυξημένη συνεισφορά από την τετραπολική ζώνη (~375 nm) που είναι συνυφασμένη με τα μεγαλύτερα τυπικά μεγέθη νανοσωματιδίων, όπως προκύπτει και από τα αποτελέσματα προσομοίωσης που παρουσιάστηκαν στην ενότητα 1.3 (βλ. και Σχ. 1.5).



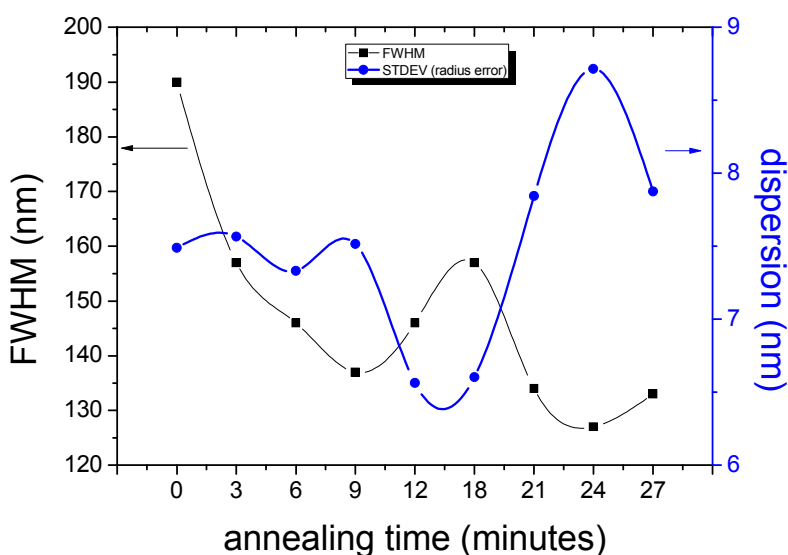
Σχήμα 5.3: Φάσματα απορρόφησης από δύο σειρές δειγμάτων μετά από θερμική ανόπτηση. Οι χρόνοι ανόπτησης σημειώνονται στα διαγράμματα. Οι συνθήκες εναπόθεσης ήταν ίδιες.

Στο σχήμα 5.3 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης για χρόνους ανόπτησης από 0 έως και 12 λεπτά (αριστερά) και 18 έως και 27 λεπτά (δεξιά). Η πιο ενδιαφέρουσα παρατήρηση αφορά στην έντονη μείωση του εύρους των φασμάτων απορρόφησης των δειγμάτων που έχουν υποστεί ανόπτηση σε σύγκριση με αυτά που δεν έχουν υποστεί θερμική ανόπτηση. Η συμπεριφορά αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τα συμπεράσματα που προέκυψαν από το διάγραμμα 5.4 σύμφωνα τα οποία μετά την ανόπτηση ο πληθυσμός των τάξεων που αντιστοιχούν σε νανοσωματίδια μεγάλης ακτίνας έχει μειωθεί σε όφελος των τάξεων που αντιστοιχούν σε μικρότερα νανοσωματίδια. Πράγματι, όπως έχει συζητηθεί στη θεωρία, τα φάσματα απορρόφησης για μεγάλες ακτίνες των νανοσωματιδίων έχουν σαν αποτέλεσμα την ελαφρά μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος συνοδευόμενη με διεύρυνση του φάσματος.

Ένας άλλος παράγοντας ο οποίος ερμηνεύει τη διεύρυνση των φασμάτων απορρόφησης είναι τα φαινόμενα απώλειας τα οποία είναι εντονότερα όταν το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς είναι μεγαλύτερο. Αυτό αφήνει ανοιχτό το ενδεχόμενο ακόμα και μικροί χρόνοι ανόπτησης να μειώνουν σημαντικά την παράμετρο αυτή οδηγώντας έτσι σε πιο στενά φάσματα απορρόφησης.

Λεπτομέρειες σχετικά με τη μετατόπιση του μέγιστου των φασμάτων απορρόφησης καθώς επίσης και της μεταβολής του εύρους τους συναρτήσει του χρόνου ανόπτησης παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν. Συνδυάστηκαν η διασπορά (dispersion) της ακτίνας των νανοσωματιδίων με το πλάτος ημίσειας έντασης (FWHM<sup>14</sup>), η κορυφή της απορρόφησης (peak absorption) με την πυκνότητα (density) των νανοσωματιδίων και το μήκος κύματος όπου παρατηρείται η μέγιστη απορρόφηση (peak wavelength) με το μέσο μέγεθος (average radius) των νανοσωματιδίων συναρτήσει του χρόνου ανόπτησης (annealing time) [17]. Αυτά τα διαγράμματα φαίνονται στα σχήματα 5.4, 5.5 και 5.6.

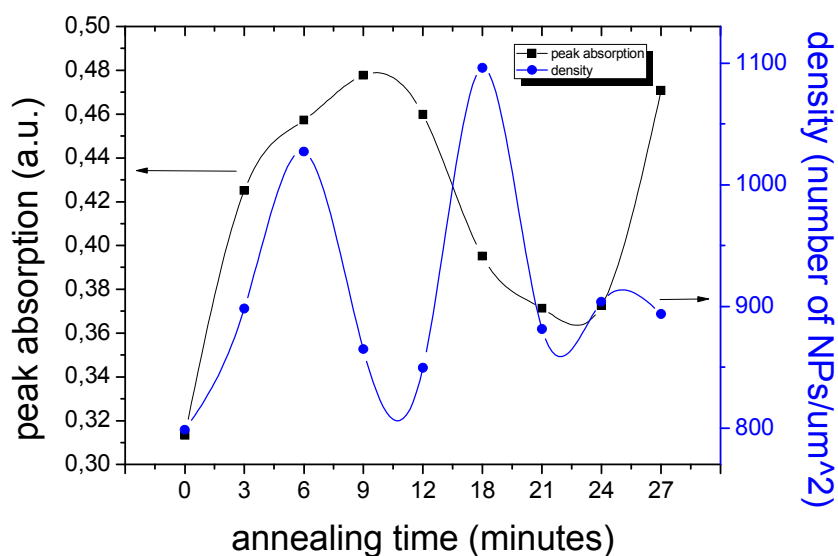
Στο σχήμα 5.4 φαίνεται ότι το FWHM και η διασπορά της μέσης ακτίνας των νανοσωματιδίων αργύρου ακολουθούν την ίδια συμπεριφορά μέχρι τα 12 λεπτά ανόπτησης.



Σχήμα 5.4: Διάγραμμα FWHM και διασποράς της μέσης ακτίνας των νανοσωματιδίων συναρτήσει του χρόνου ανόπτησης.

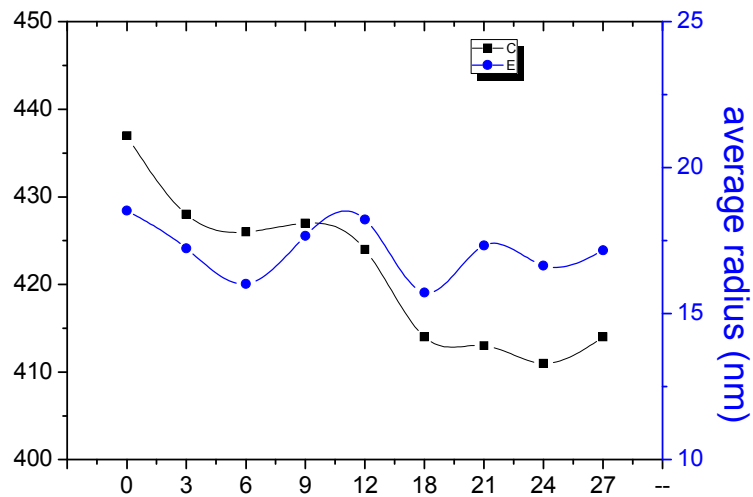
<sup>14</sup> Full Width at Half Maximum

Στο σχήμα 5.5 φαίνεται ότι η μέγιστη απορρόφηση ακολουθούν την ίδια συμπεριφορά στα πρώτα λεπτά ανόπτησης (μέχρι και 6 λεπτά) με την πυκνότητα των νανοσωματιδίων.



Σχήμα 5.5: Διάγραμμα μέγιστης έντασης απορρόφησης και πυκνότητας των νανοσωματιδίων συναρτήσει του χρόνου ανόπτησης.

Στο σχήμα 5.6 φαίνεται ότι το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στη μέγιστη ένταση απορρόφησης και το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων ακολουθούν την ίδια συμπεριφορά συναρτήσει του χρόνου ανόπτησης. Φαίνεται ότι μεταβολή του μεγέθους των νανοσωματιδίων προκαλεί μεταβολή στο μήκος κύματος που αντιστοιχεί στη μέγιστη απορρόφηση. Αυτή η μετατόπιση του μήκους κύματος (είτε προς το ερυθρό (redshift) είτε προς το ιώδες (blueshift) οφείλεται στην αλλαγή του μέσου μεγέθους των νανοσωματιδίων.



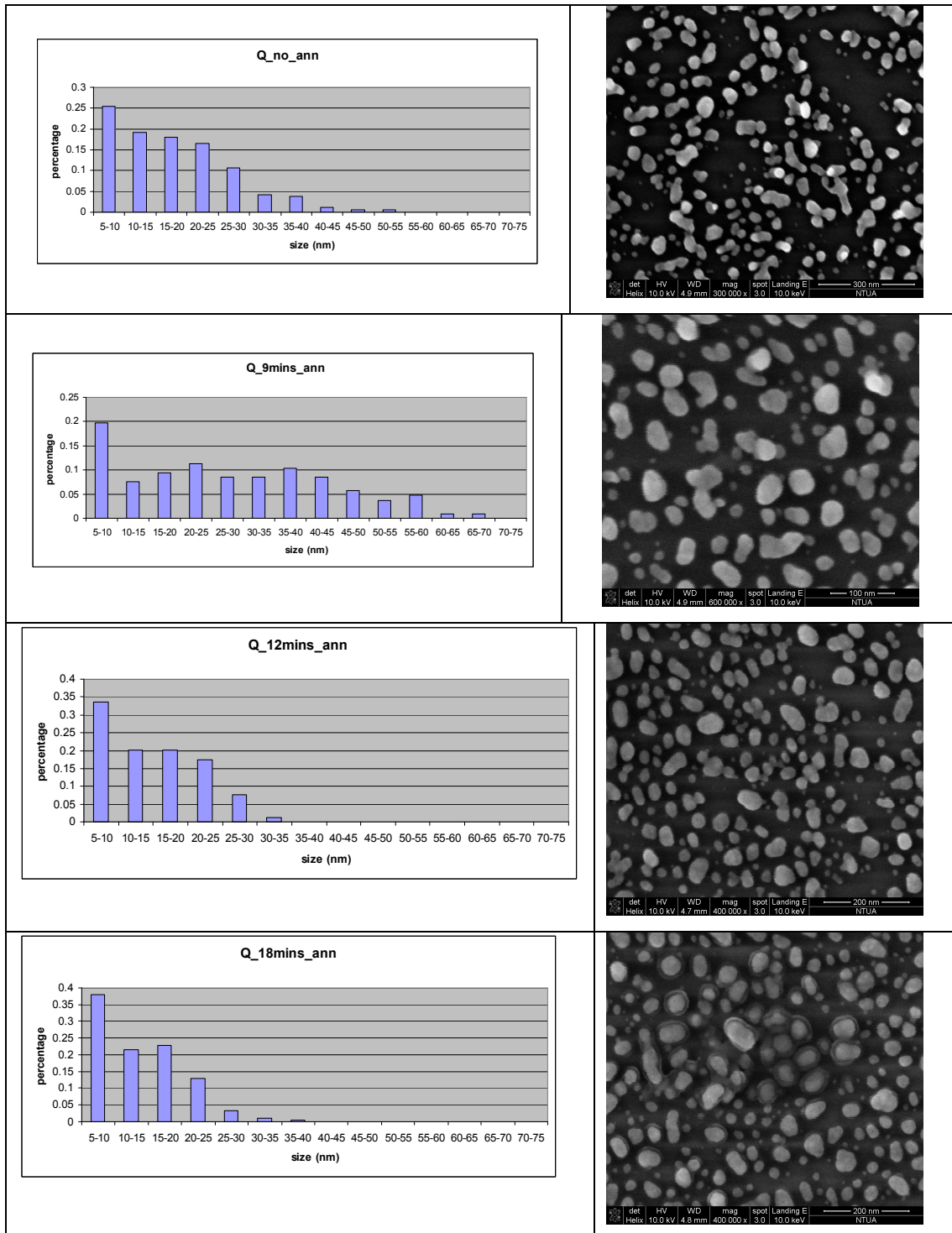
Σχήμα 5.6: Διάγραμμα μήκους κύματος που αντιστοιχεί στη μέγιστη ένταση απορρόφησης και το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων συναρτήσει του χρόνου ανόπτησης.

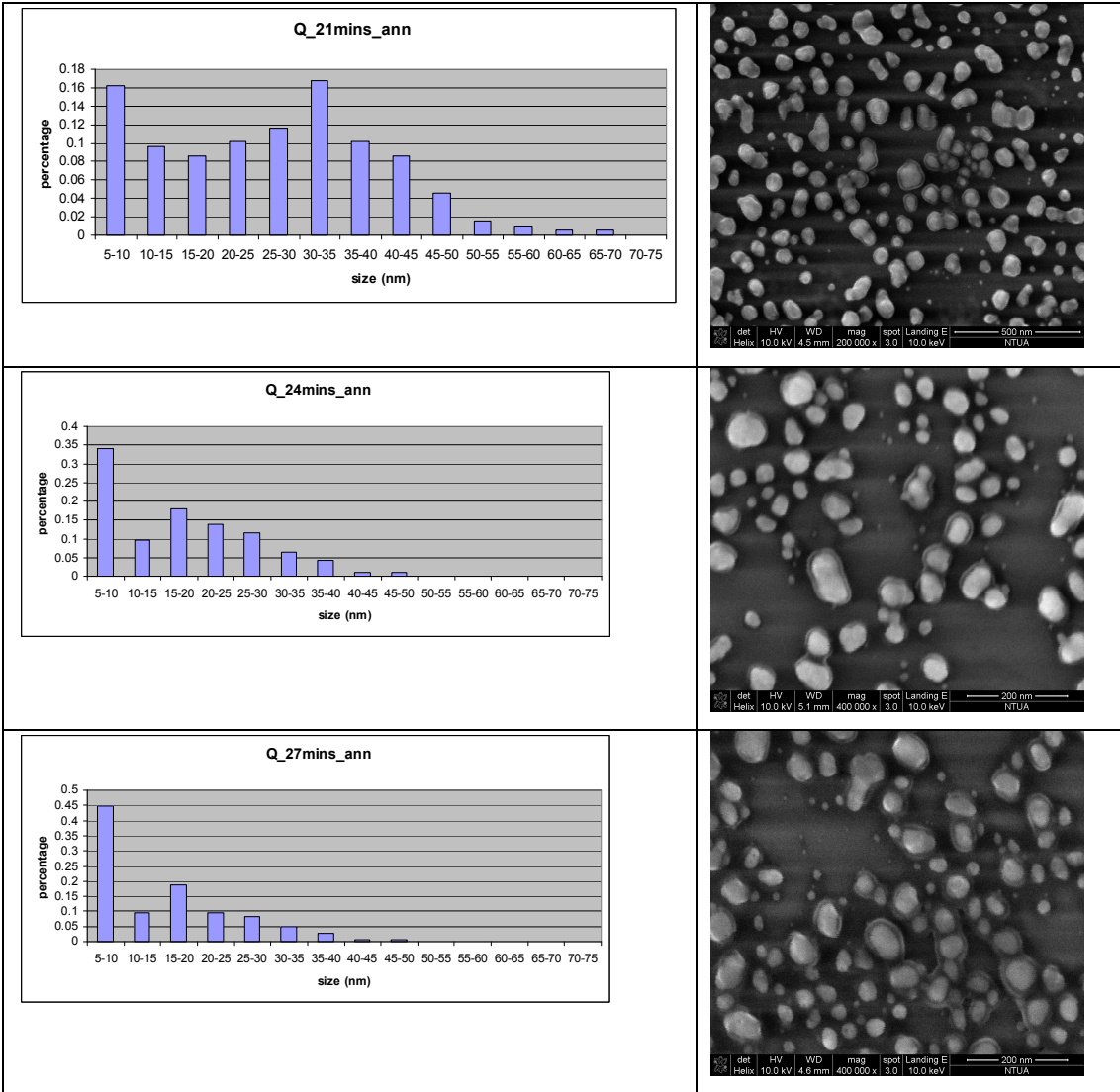
Από τα τρία σχήματα 5.4, 5.5, και 5.6, στα μεν δύο πρώτα, η συσχέτιση των απεικονιζόμενων μεγεθών φαίνεται να είναι ευθεία για μικρούς χρόνους ανόπτησης (τα πρώτα 6 min), ενώ στη συνέχεια η συσχέτιση αυτή φαίνεται να αντιστρέφεται. Τόσο το FWHM του φάσματος απορρόφησης, σε σχέση με τη διασπορά μεγέθους, όσο και η μέγιστη απορρόφηση, σε σχέση με την πυκνότητα νανοσωματιδίων, δεν συνδέονται με γραμμικό τρόπο, ίσως διότι το βασικό μέγεθος που καθορίζει τα χαρακτηριστικά της απορρόφησης είναι το μέγεθος των νανοσωματιδίων καθ'αυτό.

Σε ενίσχυση αυτού του επιχειρήματος, σύμφωνα με το σχήμα 5.6, το φαινόμενο μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης και το μέσο τυπικό μέγεθος νανοσωματιδίων επιδεικνύουν μία οιονεί-ταλαντωτική συμπεριφορά, με αντίστοιχα σημεία καμπής και για τα δύο μεγέθη.

## Παράρτημα

Στο παράρτημα παρουσιάζονται οι εικόνες των δειγμάτων στα οποία εναποτέθηκαν νανοσωματίδια αργύρου σε υποστρώματα χαλαζία για διάφορους χρόνους ανόπτησης. Αριστερά παρουσιάζονται τα ιστογράμματα του μεγέθους των νανοσωματιδίων συναρτήσει του ποσοστού τους. Δεξιά οι εικόνες S.E.M..







## ***Συμπεράσματα***

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκαν νανοσωματίδια αργύρου διαστάσεων περίπου 20 nm, τα οποία εναποτέθηκαν σε επιφάνειες πυριτίου και χαλαζία. Μελετήθηκαν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν την ένταση του σήματος της Επιφανειακά Ενισχυόμενης Σκέδασης Raman (SERS). Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν δύο επιφάνειες εναπόθεσης: πυριτίου και χαλαζία. Η φασματοσκοπία Raman έδειξε ότι η επιφάνεια εναπόθεσης μεταλλικών νανοσωματιδίων παίζει σημαντικό ρόλο όσον αφορά την ένταση του σήματος S.E.R.S. Η παρούσα εργασία έδειξε ότι η επιφάνεια χαλαζία είναι πιο ενεργή επιφάνεια για S.E.R.S. από αυτή του πυριτίου. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι στην επιφάνεια πυριτίου, τα νανοσωματίδια κάνουν μεγαλύτερα συσσωματώματα επηρεάζοντας τον ηλεκτρομαγνητικό μηχανισμό της S.E.R.S. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων, σε δεδομένη επιφάνεια εναπόθεσης, σχετίζεται με το χώρο που είναι διαθέσιμος για τη δημιουργία θερμών κηλίδων (hot spots), οι οποίες είναι και υπεύθυνες, εν μέρει, για την ενίσχυση της έντασης του σήματος Raman. Ένα άλλος λόγος μπορεί να είναι η διάταξη των νανοσωματιδίων στις επιφάνειες εναπόθεσης, λόγος που σχετίζεται με το χημικό μηχανισμό του φαινομένου S.E.R.S. Φυσικά, μπορεί και οι δυο λόγοι να συμβάλλουν στην επιφανειακή ενίσχυση της φασματοσκοπίας Raman, όταν η επιφάνεια εναπόθεσης είναι ο χαλαζίας. Επίσης, ο χρόνος εναπόθεσης των νανοσωματιδίων αργύρου παίζει σημαντικό ρόλο, μιας και σχετίζεται άμεσα με την ποσότητα υλικού αργύρου που επικάθεται κάθε φορά. Φαίνεται ότι υπάρχει ένας βέλτιστος χρόνος εναπόθεσης όπου μεγιστοποιείται η ένταση Raman. Αυτό οφείλεται στο ότι για μεγάλους χρόνους εναπόθεσης – ήτοι μεγαλύτεροι περίπου από 15 λεπτά – το μέγεθος των νανοσωματιδίων γίνεται αρκετά μεγάλο (συγκρίσιμο με το μήκος κύματος διέγερσης του laser), με αποτέλεσμα τα πεδία να γίνονται ασθενέστερα. Ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει τη S.E.R.S. είναι η συγκέντρωση του αναλυτή. Η παρούσα εργασία έδειξε ότι όταν το διάλυμα ροδαμίνης 6G και μεθανόλης είναι συγκέντρωσης  $10^{-4}$  M, τότε η ένταση Raman είναι δέκα φορές μεγαλύτερη από αραιότερο διάλυμα συγκέντρωσης  $10^{-7}$  M. Όσον αφορά το διάλυμα, πειράματα έδειξαν ότι και ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων σε αυτό επηρεάζει την ένταση του σήματος Raman. Συγκεκριμένα, 10 λεπτά εμβάπτισής τους στο διάλυμα είναι αρκετά για τη φασματοσκοπία Raman. Ακόμα, ο χρόνος ακτινοβολήσης είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει τη S.E.R.S. Όσο περισσότερο ακτινοβολείται το δείγμα, η

ένταση Raman μειώνεται, σε τέτοιο βαθμό ώστε στα 10 πρώτα λεπτά συνεχούς ακτινοβολήσης, αυτή να μειώνεται και να σταθεροποιείται ακόμα και στη μισή ένταση της αρχικής. Το συμπέρασμα αυτό είναι ανεξάρτητο από την επιφάνεια εναπόθεσης των νανοσωματιδίων, ή από το χρόνο εναπόθεσής τους ή ακόμα αν αυτά έχουν υποστεί θερμική ανόπτηση ή έχει εναποτεθεί σε αυτά ένα λεπτό οξείδιο.

Στην προσπάθεια που έγινε έτσι, ώστε να ελεγχθεί κατά πόσο η φύλαξη των δειγμάτων στο κενό μπορούν να διατηρήσει την ένταση του σήματος Raman, το συμπέρασμα ήταν ότι ενώ η ένταση μειώνεται σε σχέση με την αρχική σε χρονική περίοδο μιας εβδομάδας, η φύλαξη των δειγμάτων σε κενό της τάξης των  $10^{-2}$  mbar δεν επιφέρει σημαντικές μεταβολές σε σχέση με την περίπτωση που η φύλαξή τους γίνεται σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Η μελέτη των νανοσωματιδίων αργύρου σε δείγματα όπου έχουν υποστεί θερμική ανόπτηση έδειξε ότι ο χρόνος ανόπτησης δεν επηρεάζει σημαντικά το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων. Η μεγαλύτερη μεταβολή μεγέθους, σε σχέση με το δείγμα που δεν είχε υποστεί θερμική ανόπτηση, ήταν για 18 λεπτά ανόπτησης και ήταν της τάξης των μερικών νανομέτρων (περίπου 3 nm, 15% της αρχικής ακτίνας.). Το ενδιαφέρον, όμως, είναι ότι με την αύξηση του χρόνου ανόπτησης το ποσοστό των υποπληθυσμών 5 – 15 nm αυξανόταν, ο υποπληθυσμός 15 – 20 nm παρέμενε σχεδόν σταθερός ενώ αυτός των 25 – 35 nm μειωνόταν σε όφελος του πρώτου υποπληθυσμού. Με βάση την παρατήρηση της ενότητας «Στατιστική μελέτη των εικόνων S.E.M.», αυτά που μελετήθηκαν είναι στην ουσία συσσωματώματα νανοσωματιδίων αργύρου ακτίνας περίπου 4 nm και άρα μπορεί να ειπωθεί ότι τα μεγάλα νανοσωματίδια (25 – 35 nm) αποδομούνται σε μικρότερα (5 – 15 nm). Φυσικά, αυτό θα γινόταν πιο εμφανές – σύμφωνα και με άλλες εργασίες – αν η θερμοκρασία ανόπτησης ήταν πολύ μεγαλύτερη, όπως για παράδειγμα 600° C ή ακόμα και 1000° C. Παράλληλα, στις επιφάνειες εναπόθεσης χαλαζία έγιναν και μετρήσεις απορρόφησης. Οι μετρήσεις αυτές έδειξαν ότι, με την αύξηση του χρόνου ανόπτησης, το εύρος των φασμάτων απορρόφησης μειώνεται ενώ παρατηρείται και μια μικρή μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Αυτό οφείλεται στο ότι ο χρόνος ανόπτησης επιφέρει αλλαγές στο μέγεθος συγκεκριμένων υποπληθυσμών των νανοσωματιδίων. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο χρόνος ανόπτησης ευνοεί την αποδόμηση των μεγάλων νανοσωματιδίων. Ενώ στα δείγματα που δεν είχαν υποστεί θερμική ανόπτηση το φάσμα παρουσιάζεται ευρύ με χαμηλή ένταση απορρόφησης, η θερμική ανόπτηση (κατά την οποία αποδομούνται τα μεγαλύτερα νανοσωματίδια εις

όφελος των μικρότερων) έχει ως αποτέλεσμα φάσματα μικρότερου φασματικού εύρους αλλά υψηλότερης έντασης απορρόφησης. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα μικρότερα νανοσωματίδια (ακτίνας 5 – 10 nm) είναι καλύτεροι απορροφητές, συμπέρασμα το οποίο το οποίο συμφωνεί με το μοντέλο του Mie.



## *Προτάσεις για περεταίρω έρευνα*

Περεταίρω έρευνα θα μπορούσε να γίνει όσον αφορά το χρόνο εναπόθεσης. Συγκεκριμένα, μειώνοντας το χρόνο εναπόθεσης, η ποσότητα του υλικού που εναποτίθεται θα είναι σαφώς λιγότερη και επομένως τα δείγματα θα είναι πιο αραιά, υπό την έννοια ότι τα νανοσωματίδια θα είναι κατανεμημένα πιο αραιά. Σε τέτοια δείγματα, θα μπορούσε κανείς να τα υποβάλει σε θερμική ανόπτηση έτσι, ώστε να ελέγξει αν το φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald γίνεται αρκετά πιο εμφανές ή ακόμα και αν το αντίστροφο του φαινομένου Ostwald (digestive Ostwald ripening) ισχύει. Ακόμα, θα μπορούσε κανείς να αυξήσει αρκετά τη θερμοκρασία ανόπτησης, μέχρι και 1000° C, μεταβάλλοντας και το χρόνο ανόπτησης, για να ελεγχθεί το μέγεθος των συσσωματωμάτων από νανοσωματίδια που δημιουργούνται. Εκτός από το σχήμα και μέγεθος των νανοσωματιδίων, θα μπορούσε κάποιος να ελέγξει αν η θερμική ανόπτηση ευνοεί μια κάπως διατεταγμένη δομή των νανοσωματιδίων.

Με άλλα λόγια, να μελετηθεί αν η θερμική ανόπτηση οργανώνει τις νανοδομές σε αραιά δείγματα. Κάποια οργάνωση στην κατανομή των νανοσωματιδίων μπορεί να επιφέρει αύξηση της έντασης του σήματος Raman. Επίσης, σε τέτοια δείγματα μπορεί να γίνουν συστηματικές μετρήσεις μικροσκοπίας S.E.M. και A.F.M. ώστε να προσδιοριστεί το ακριβές σχήμα των νανοσωματιδίων, παράμετρος που παίζει σημαντικό ρόλο στα φάσματα απορρόφησης, και τελικά πώς επιδρά η θερμική ανόπτηση στο τρισδιάστατο σχήμα των νανοσωματιδίων. Αυτές οι μετρήσεις θα μπορούσαν να συνδυαστούν με φάσματα απορρόφησης και να εκτιμηθεί ποια σχήματα νανοσωματιδίων συνεισφέρουν στους πολυπολικούς πλασματικούς συντονισμούς.

Μια άλλη παράμετρος που θα μπορούσε να ελεγχθεί είναι η επιφάνεια εναπόθεσης. Για παράδειγμα, θα μπορούσε κανείς να εναποθέσει νανοσωματίδια πυριτίου και έπειτα να εναποθέσει νανοσωματίδια αργύρου τα οποία θα προσκολληθούν σε αυτά του πυριτίου και ίσως σχηματιστούν νανοσωματίδια τύπου κελύφους – πυρήνα (shell – core) ώστε να μελετηθούν οι οπτικές ιδιότητες. Μια παραλλαγή θα μπορούσε να περιλαμβάνει εναπόθεση ενός στρώματος (film) νανοσωματιδίων αργύρου, ώστε η τραχύτητα των νανοσωματιδίων του πυριτίου να «αποτυπωθεί» στο film των νανοσωματιδίων αργύρου.



## Αναφορές

---

[1] John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto, Chris W. Brown, Introductory Raman spectroscopy Elsevier Science 2nd edition, 1994.

(<http://books.google.com/books?id=fuZcZSz65g0C&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false>)

[2] Eric Le Ru, Pablo Etchegoin, Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects, Elsevier B.V., 2009.

[3] Ράπτης Ιωάννης, Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών», Ε.Μ.Π.

[4] David J. Griffiths, Εισαγωγή στην Ηλεκτροδυναμική, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης.

[5] Chang, R. K., Furtak, T. E., Eds. "Surface Enhanced Raman Scattering"; Plenum Press: New York, 1982.

[6] Cooney, R. P.; Mahoney, M. R.; McQuillan, A. J. In "Advances of Infrared and Raman Spectroscopy"; Clark, R. J. H., Hester, R. E., Eds.; Heyden: London, 1982; Vol. 9, p 188.

[7] Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy, Eric Le Ru, Pablo Etchegoin, 2009 Elsevier B.V.

[8] Mohammad Kamal Hossain and Yukihiro Ozaki, Surface-enhanced Raman scattering: facts and inline trends, CURRENT SCIENCE, VOL. 97, NO. 2, 25 JULY 2009

[9] Cecilia Noguez, Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The influence of shape and physical environment, J. Phys. Chem. C (2007).

[10] Cecilia Noguez, Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The influence of shape and physical environment, J. Phys. Chem. C (2007)

[11] S. A. Maier and H. A. Atwater, Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/ dielectric structures, J. Appl. Phys. 98 (2005).

[12] <http://ia.physik.rwth-aachen.de/research/sputtering/www-sputter-eng.pdf>.

[13] Π. Πουλόπουλος, Σημειώσεις στο μάθημα Επιστήμη Επιφανειών – Λεπτά Υμένια, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα (2004).

[14] [http://content.piacton.com/Uploads/Princeton/Documents/Library/UpdatedLibrary/Raman\\_Spectroscopy\\_Basics.pdf](http://content.piacton.com/Uploads/Princeton/Documents/Library/UpdatedLibrary/Raman_Spectroscopy_Basics.pdf)

- 
- [15] Θεοδωράκος Ιωάννης, ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN (SERS), 2010.
- [16] <http://www.microspectra.com/support/technical-support/microraman-spectrometer-design/35-technical-support/127-microraman-spectrometer-design>.
- [17] Μ. Κουή & Θ. Λυμπεροπούλου, Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτινών Χ.
- [18] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber, Atomic Force Microscope, Physical Review Letters 56, 930, (1986).
- [19] Τσαπικούνη Θ., Μελέτη αλληλεπίδρασης ινωδογόνου – επιφανειών με τη χρήση του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης, Διδακτορική διατριβή, Πάτρα (2008).  
(<http://nemertes.lis.upatras.gr/dspace/bitstream/123456789/993/1/Doctoral%20Thesis%20T.Tsapikou%20ni.pdf>)
- [20] [http://www.veeco.com/pdfs/library/SPM\\_Guide\\_0829\\_05\\_166.pdf](http://www.veeco.com/pdfs/library/SPM_Guide_0829_05_166.pdf).
- [21] Steven J. Oldenburg, Silver Nanoparticles: Properties and Applications, nanoComposix, Inc.  
(<http://www.sigmaldrich.com/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>)
- [22] Shatabdi Porel, Shashi Singh, S. Sree Harsa, D. Narayana Rao, and T.P. Radhakrishnan, Nanoparticle – Embedded Polymer: In situ synthesis, Free Standing Films with High Monodisperse Silver Nanoparticles and Optical Limiting, Chem. Matter 2005.
- [23] Svetlana G. Lukishova, Ansgar W. Schmid, Andrew J. McNamara, Robert W. Boyd, and Carlos R. Stroud, Jr., Room Temperature Single-Photon Source: Single-Dye Molecule Fluorescence in Liquid Crystal Host, IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, VOL. 9, NO. 6,(2003). Βάλε το βιβλίο του Sze.
- [24] Section 10: Chemical Specific Information — Piranha Solutions, *Laboratory Safety Manual*. [Princeton University](http://www.princeton.edu/~piranha/).
- [25] M. Moskovits, SERS: a brief retrospective, J. Raman Spectrosc. 36 (2005) 485.
- [26] Jonathan Onuegbu, Anqie Fu, Orest Glembocki, Shaka Pokes, Dimitri Alexson and Charles M. Hosten, Investigation of chemically modified barium titanate beads as surface-enhanced Raman scattering (SERS) active substrates for the detection of benzene thiol, 1,2-benzene dithiol, and rhodamine 6G, Spectrochimica Acta Part A 79 (2011) 456–461.



- 
- [27] Kevin G. Stamplecoskie and Juan C. Scaiano, Optimal Size of Silver Nanoparticles for Surface Enhanced Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 1403–1409. (και οι αναφορές που δίνονται σε αυτό το άρθρο).
- [28] A. Wokaun, J. P. Gordon, and P. F. Liao, Radiation Damping in Surface Enhanced Raman Scattering, *PHYSICAL REVIEW LETTERS VOLUME 48, NUMBER 14*.
- [29] Alexandre Merlen, Virginie Chevallier, Jean Christophe Valmalette , Lionel Patrone, Philippe Torchio, Sylvain Vedraïne, François Flory, and Golam Moula, Surface enhanced spectroscopy with gold nanostructures on silicon and glass substrates. *Surface Science* 605 (2011) 1214–1218.
- [30] Mikael Käll, Hongxing Xu and Peter Johansson, *J. Raman Spectrosc.* 2005; 36: 510–514, Field enhancement and molecular response in surface enhanced Raman scattering and fluorescence spectroscopy.
- [31] Alexandre Merlen, Virginie Chevallier, Jean Christophe Valmalette, Lionel Patrone, Philippe Torchio, Sylvain Vedraïne, François Flory, Golam Moula, Surface enhanced spectroscopy with gold nanostructures on silicon and glass substrates, *Surface Science* 605 (2011) 1214–1218.
- [32] R. Lopez, H. M. Meyer, L. C. Feldman, R. F. Haglund, and M. D. McMahon Rapid tarnishing of silver nanoparticles in ambient laboratory air, *Appl. Phys. B* 80, 915–921 (2005).
- [33] Stacey D. Standridge, George C. Schatz, and Joseph T. Hupp, Toward Plasmonic Solar Cells: Protection of Silver Nanoparticles via Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub>, *Langmuir* 2009, 25, 2596-2600.
- [34] Boistelle, R and Astier, J.P. 1988. Crystallization mechanisms in solution. *J Cryst. Growth* 90: 14-30.
- [35] Ratke, Lorenz; Voorhees, Peter W. (2002). [\*Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing\*](#). Springer. pp. 117–118. ISBN 3540425632. (<http://books.google.com/books?id=baKRnEuSBXkC&dq=ostwald+ripening&printsec=frontcover&hl=en#v=onepage&q&f=false>)
- [36] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solution, *J. Phys. Chem. Solids* Pergamon Press 1961. Vol. 19.
- [37] Wagner C and *Elektrochem Z* 1961 *Angew. Phys. Chem.*

- 
- [38] Normand P, Kapetanakis E, Dimitrakis P, et al., 'Effect of annealing environment on the memory properties of thin oxides with embedded Si nanocrystals obtained by low-energy ion-beam synthesis', APPL PHYS LETT 83 (1): 168-170 JUL 7 2003
- [39] Mikhael Bechelany, Xavier Maeder, Jessica Riesterer, Jihane Hankache, Damiana Lerose, Silke Christiansen, Johann Michler, and Laetitia Philippe, Synthesis Mechanisms of Organized Gold Nanoparticles: Influence of Annealing Temperature and Atmosphere, *Crystal Growth & Design*, Vol. 10, No. 2, (2010).
- [40] J. Tang, P. Photopoulos, A. Tserepi, and D. Tsoukalas, Two - Dimensional nanoparticles self - assembly using plasma - induced Ostwald Ripening, *Nanotechnology* 22 (2011).
- [41] M. Voué, N. Dahmouchène, J. De Coninck, Annealing of polymer films with embedded silver nanoparticles: Effect on optical properties, *Thin Solid Films* (2011) (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004060901001758X>)