



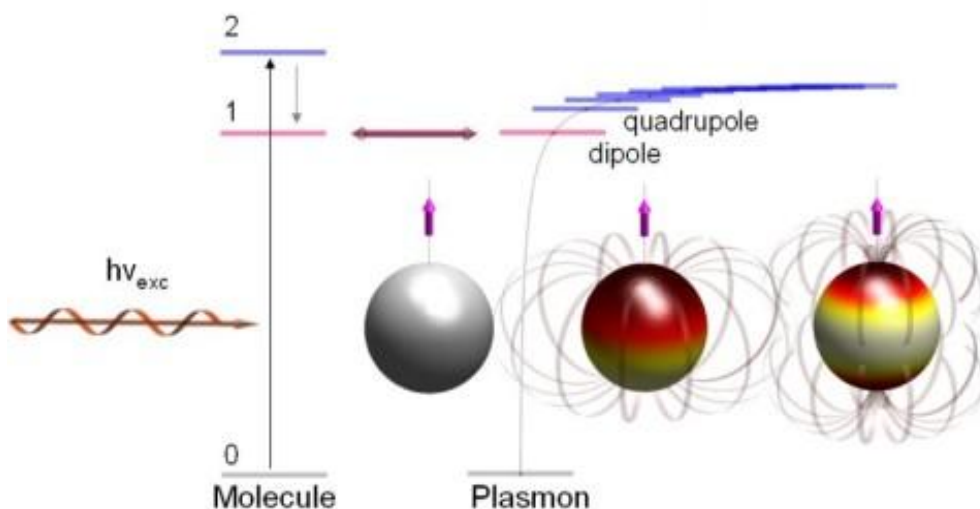
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Ανάπτυξη Υποστρωμάτων SERS μέσω Αυτο-οργάνωσης Νανοσωματιδίων Αργύρου σε Περιοδικές Δομές

Μεταπτυχιακή Εργασία



Παναγοπούλου Μαριάνθη

Ακαδημαϊκός Επιβλέπων: Ράπτης Ιωάννης

Αθήνα 2011



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ανάπτυξη Υποστρωμάτων SERS μέσω Αυτο-
οργάνωσης Νανοσωματιδίων Αργύρου σε Περιοδικές
Δομές

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ακαδημαϊκός Επιβλέπων: Ράπτης Ιωάννης

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή στις 31-10-2011:

Ράπτης Ιωάννης

Τσουκαλάς Δημήτριος

Ζεργιώτη Ιωάννα

Αθήνα 2011

.....
Παναγοπούλου Μαριάνθη

© (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.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε το διάστημα Σεπτέμβριος του 2010-Ιούνιος του 2011 στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Ε.Μ.Π. «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις». Πριν από την παρουσίαση της εργασίας αυτής θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίησή της και ιδιαίτερα:

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον καθηγητή κ.Ράπτη Ιωάννη για την διαρκή και ευχάριστη συνεργασία, την αμέριστη συμπαράσταση, καθώς και για την συνεχή του καθοδήγηση και τον χρόνο που μου αφιέρωσε. Στον καθηγητή κ. Τσουκαλά Δημήτριο για τις πολύτιμες συμβουλές και την βοήθεια σε τεχνικά θέματα που μου παρείχε. Στον καθηγητή κ.Φωτόπουλο Παναγιώτη για την στήριξη, την υπομονή του και την τεράστια βοήθεια που μου πρόσφερε σε διάφορα θέματα που αφορούσαν την εργασία αυτή και όχι μόνο. Τον Ζιδρόπουλο Σπήλιο και Σκουληκίδου Χριστίνα για τις μετρήσεις SEM.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου Παντίσκο Νικόλαο και Μειντάνη Νικόλαο με τους οποίους συνεργαστήκαμε άψογα και πολύ αποδοτικά, λειτουργώντας σαν ομάδα με αλληλοσυμπάρσταση κατά την διάρκεια της εκπόνησης των πειραμάτων και την συγγραφή της εργασίας. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους μου μεταπτυχιακούς φοιτητές για τις ανταλλαγές απόψεων ,το ενδιαφέρον τους και για τη σημαντική βοήθεια τους σε όλα τα στάδια της εργασίας.

Περίληψη

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η ανάπτυξη αποδοτικών υποστρωμάτων SERS νανοσωματιδίων αργύρου τα οποία έχουν οργανωθεί πάνω στις κορυφές περιοδικών δομών ρητίνης και οξειδίου του πυριτίου. Για την κατασκευή των περιοδικών δομών ρητίνης γίνεται αρχικά επίστρωση ρητίνης πάνω σε λείο υπόστρωμα πυριτίου ή χαλαζία. Στη συνέχεια εφαρμόζεται ένα δεύτερο καθαρό υπόστρωμα. Ακολουθεί θέρμανση του συστήματος, ασκώντας παράλληλα μηχανική πίεση. Μετά τη θέρμανση τα 2 υποστρώματα αποκολλούνται, γεγονός το οποίο οδηγεί στον σχηματισμό περιοδικών δομών. Ακολουθώντας αυτή τη μέθοδο κατασκευάστηκαν δομές με περίοδο 1.5-12μm. Για την κατασκευή των περιοδικών δομών οξειδίου του πυριτίου χρησιμοποιήθηκαν κλασικές μέθοδοι λιθογραφίας και εγχάραξης σε οξείδιο αρχικού πάχους 0.5μm. Οι συστοιχίες αυτών των δομών έχουν τριγωνική ή τραπεζοειδή διατομή ανάλογα με τις περιόδους τους, οι οποίες είναι 3,6,10 και 20 μm. Τα νανοσωματίδια παρασκευάστηκαν μέσω τεχνικής PVD (Physical Vapor Deposition). Η μέθοδος αυτή βασίζεται σε τεχνική DC magnetron sputtering, που χρησιμοποιείται για να παράγει σωματίδια αργύρου, μεγέθους από 2 μέχρι 14 nm, για διάφορους χρόνους εναπόθεσης (διάφορες πυκνότητες). Λόγω της φόρτισης των νανοσωματιδίων κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης τους, αυτά αυτο-οργανώνονται πάνω στις κορυφές των δομών, υποβοηθούμενα από ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκαν μονοδιάστατες δομές νανοημάτων.

Τα δομημένα υποστρώματα μετατρέπονται σε ενεργά κατά SERS υποστρώματα, μέσω εμφάνισης σε διάλυμα ροδαμίνης, και μελετώνται μέσω φασματοσκοπίας macro και micro Raman. Η απόδοσή τους εξετάστηκε συναρτήσει παραμέτρων όπως η πυκνότητα των εναποτεθειμένων νανοσωματιδίων, η πόλωση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, η τοπογραφία/γεωμετρία των δομών, καθώς και η θερμική ανόπτηση των νανοσωματιδίων. Τα αποτελέσματα των οπτικών μετρήσεων συνοψίζονται στην υπεροχή των δομημένων υποστρωμάτων σε σχέση με τα μη δομημένα, ως προς την απόδοσή τους σαν υποστρώματα SERS, στο εντονότερο καταγραφόμενο σήμα όταν η πόλωση του προσπίπτοντος ηλεκτρικού πεδίου είναι παράλληλη στον άξονα που ενώνει τα κέντρα των νανοσωματιδίων, καθώς και στην μεταβολή της ενίσχυσης της έντασης του σήματος Raman συναρτήσει της τοπογραφίας της επιφάνειας για δείγματα ανοπτημένα και μη. Η ένταση λαμβάνει μέγιστες τιμές στα σημεία κορυφών/αιχμών, λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας των νανοσωματιδίων που υπάρχει εκεί και της γραμμικής τους διάταξης.

Τέλος, παρουσιάζεται μια πρώτη προσέγγιση όσο αναφορά τις ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων αργύρου, που έχουν εναποτεθεί σε ηλεκτρόδια χρυσού αποστάσεων 3, 5, 10 και 30 μm , για χρόνο 5min. Η αγωγιμότητα των νανοσωματιδίων καταγράφεται μέσω μετρήσεων χαρακτηριστικών I-V, υποδεικνύοντας μεταλλική συμπεριφορά. Ακολουθούν διαδοχικές μετρήσεις αγωγιμότητας σε εύρος χρόνου 18 ημερών, έχοντας τα δείγματα εκτεθειμένα στην ατμόσφαιρα. Η αγωγιμότητα αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου, καθώς ένα στρώμα σουλφιδίου που, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία σχηματίζεται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, δημιουργεί ευνοϊκότερες συνθήκες για τα ηλεκτρόνια να μεταφερθούν μέσω των νανοσωματιδίων και να δώσουν καταγραφόμενο ρεύμα μεγαλύτερων τιμών.

Λέξεις κλειδιά

SERS, αυτο-οργάνωση νανοσωματιδίων αργύρου, R6G, φασματοσκοπία Raman, FIS, νανονηματοειδείς συστοιχίες.

Abstract

The aim of this study was to develop efficient SERS substrate by means of silver nanoparticles organized over periodic structures based on resin, silicon and quartz. Two methods of fabrication have been used, Fracture Induced Structuring (FIS) and classical lithographic techniques, resulting in 1.5-12 μm periods. During the deposition process, the nanoparticles are self-organized on the peaks/edges of the structures, leading to the construction of one dimension nanowire-like arrays.

The structured substrates rendered SERS-active by immersion in methanol-rhodamine solution, and have been studied by macro and micro Raman spectroscopy. Their yield was examined according to parameters such as density of deposited nanoparticles, the polarization of the incident radiation, topography / geometry of the structures and thermal annealing of the nanoparticles. The results of the optical measurements are summarized in revealing the superiority of the structured substrates compared to the unstructured ones, as efficient substrates for SERS. The strongest signal is recorded when the polarization of the incident electric field is parallel to the axis connecting the centers of the nanoparticles. The enhancement of the Raman intensity varies with respect to the topography of the surface for samples whether annealed or not. The intensity reaches its maximum at the peaks /

edges of the structures, due to the higher density of nanoparticles there and their linear layout.

Finally, we present preliminary data concerning the electrical properties of silver nanoparticles, which have been deposited for 5 min, on gold electrodes separated by 3, 5, 10 and 30 μ m. The conductivity of the devices, deduced by IV measurements, indicate a metallic behavior. I-V measurements, on the same samples exposed for 18 days, in air, lead to an increase of the conductivity. This behavior is attributed to the formation of a sulfide layer, which develops, according to the literature, on the surface of nanoparticles. This layer creates favorable conditions for electrons to transfer through NPs.

Keywords

SERS, self-aligned silver nanoparticles, R6G, Raman spectra, Fracture Induced Structuring (FIS), nanowire-like arrays

Περιεχόμενα

Εισαγωγή	6
1. Κατασκευαστικό Μέρος	8
1.1. Προετοιμασία Υποστρώματος	8
1.1.1. Εισαγωγή	8
1.1.2. Πειραματικές Λεπτομέρειες	9
➤ Fracture Induced Structuring	
➤ Κλασικές Λιθογραφικές Τεχνικές	
1.1.3. Παρουσίαση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων	12
1.2. Εναπόθεση Νανοσωματιδίων	19
1.2.1. Εισαγωγή	19
1.2.2. Πειραματικές Λεπτομέρειες	20
➤ DC Magnetron Sputtering	
➤ Νανοσωματίδια Αργύρου (Ag NPs)	
1.2.3. Παρουσίαση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων	23
1.3. Συμπεράσματα	29
1.4. Αναφορές	30
2. Οπτικές Μετρήσεις	32
2.1. Εισαγωγή – Θεωρία	32
2.1.1. Φασματοσκοπία Raman	32
2.1.2. Πλασμόνια (Plasmons).....	36
2.1.3. Το φαινόμενο SERS-Βασικές αρχές	40
2.1.4. Hot spots	43
2.1.5. Ροδαμίνη	45
2.2. Πειραματικές/Τεχνικές Λεπτομέρειες	46
➤ Για τις μετρήσεις macro Raman : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	47
➤ Για τις μετρήσεις micro Raman : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	48
➤ Χαρτογράφηση επιφάνειας δειγμάτων (Mapping)	49
➤ Σύγκριση με τυχαία κατανεμημένα νανοσωματίδια	50
➤ Εξάρτηση από φαινόμενα πόλωσης (Polarization dependence).....	50

➤	Ανοπτημένα δείγματα (Annealed samples).....	51
2.3.	Παρουσίαση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων	51
2.3.1.	Σύγκριση με τυχαία κατενεμημένα νανοσωματίδια	51
2.3.2.	Εξάρτηση από φαινόμενα πόλωσης (Polarization dependence).....	56
2.3.3.	Χαρτογράφηση επιφάνειας δειγμάτων (Mapping)	60
2.3.4.	Εξάρτηση έντασης SERS από το υπόστρωμα	70
2.3.5.	Ανοπτημένα δείγματα (Annealed samples)	73
2.4.	Συμπεράσματα	76
2.5.	Αναφορές	77
3.	Ηλεκτρικές Μετρήσεις	80
3.1.	Εισαγωγή	80
3.2.	Πειραματικές/Τεχνικές Λεπτομέρειες	80
3.3.	Παρασκευή Δειγμάτων	81
3.4.	Παρουσίαση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων	82
3.4.1.	Αρχικές Μετρήσεις	82
3.4.2.	Εξάρτηση αγωγιμότητας από την πυκνότητα των νανοσωματιδίων	85
3.4.3.	Εξάρτηση αγωγιμότητας από χρόνο έκθεσης δείγματος στην ατμόσφαιρα	89
3.5.	Συμπεράσματα	92
3.6.	Αναφορές	92
	Συμπεράσματα	94
	Δυνατότητες Περαιτέρω Έρευνας	96

Εισαγωγή

Το φαινόμενο της επιφανειακής ενίσχυσης φασματοσκοπίας Raman (SERS) έχει παρατηρηθεί, από το 1974, σε οργανικά μόρια που βρίσκονται σε επαφή με κατάλληλα δομημένες μεταλλικές επιφάνειες, και συγκεκριμένα με μεταλλικά σωματίδια κλίμακας νανομέτρου. Σύμφωνα με το φαινόμενο αυτό, έχει παρατηρηθεί ενίσχυση πολλών τάξεων μεγέθους, του σήματος Raman από οργανικά μόρια, όταν τα μόρια αυτά προσδένονται σε μεταλλικά νανοσωματίδια (συνήθως Ag, Au, αλλά και Ni, Co κλπ). Τις ακόλουθες δεκαετίες έλαβε χώρα εκτεταμένη ερευνητική δραστηριότητα σχετικά με τους μηχανισμούς που είναι υπεύθυνοι για την έντονη ενίσχυση της σκεδαζόμενης έντασης, σε σχέση με το σήμα της συνβατικής σκέδασης Raman. Τα επικρατέστερα μοντέλα των μηχανισμών αυτών είναι δύο, η ηλεκτρομαγνητική και η ηλεκτροχημική ενίσχυση [1].

Λαμβάνοντας υπόψη πως στο φαινόμενο SERS, μαζί με το ενεργό μόριο που είναι το κέντρο σκέδασης (πυριδίνη, ροδαμίνη κλπ.), τον σημαντικότερο ρόλο κατέχουν τα χαρακτηριστικά της μεταλλικής επιφάνειας (δηλαδή του μετάλλου), το ενδιαφέρον αναζωπυρώθηκε την τελευταία δεκαετία λόγω της ραγδαίας ανάπτυξης της νανοτεχνολογίας. Το σχήμα και οι διαστάσεις των μεταλλικών νανοσωματιδίων σχετίζονται άμεσα με την ενίσχυση της έντασης, μιας και οι παράμετροι αυτοί παίζουν σημαντικό ρόλο στο φάσμα των επιφανειακών πλασμονίων [2]. Σύμφωνα με τις θεωρητικές μελέτες, τα χαρακτηριστικά των πλασμονικών συντονισμών συσχετίζονται με την διατομή νανοημάτων [3]. Η τοποθέτηση των νανοημάτων σε περιοδικές δομές (ως αποτέλεσμα είτε εσωτερικών, είτε εξωτερικών παραγόντων), παρουσιάζει φαινόμενα πόλωσης, παρόμοια με αυτά που παρουσιάζονται από παράλληλες νανοδομές σε υμένα χρυσού [4].

Η έρευνα σε αυτό το πεδίο αναβίωσε τα τελευταία χρόνια από την πλευρά της κλασικής φυσικής (πλασμονικές ιδιότητες τυχαίων και περιοδικών μεταλλικών δομών) και της χημείας, καθώς και λόγω της προοπτικής των τεχνολογικών εργαλείων στον τομέα των χημικών αισθητήρων. Η γενιά των αισθητήρων αυτών είναι πολλά υποσχόμενη στα πεδία της χημείας, της βιοχημείας και της βιοϊατρικής έρευνας.

Η πειραματική δουλειά που έγινε προσπάθησε να εκμεταλλευτεί την δυνατότητα αυτοοργάνωσης των νανοσωματιδίων που εναποτίθενται με τη μέθοδο nanogen πάνω σε προδιαμορφωμένα υποστρώματα. Με βάση τα αποτελέσματα παλαιότερων αναφορών η εναπόθεση σε περιοδικές δομές ρητίνης και οξειδίου του πυριτίου αναμενόταν να οδηγήσει

σε μεγαλύτερη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων στις αιχμές. Ο προσεκτικός έλεγχος μιας τέτοιας διαδικασίας θα μπορούσε να οδηγήσει στην δημιουργία νανοσωματιδίων οργανωμένων κατά μήκος της αιχμής. Μια τέτοια δομή θα είχε ενδιαφέρον τόσο στην κατεύθυνση ανάπτυξης μεταλλικών κυματοδηγών, όσο και στην κατεύθυνση ανάπτυξης φυσικών και χημικών αισθητήρων μέσω φασματοσκοπίας SERS.

Στο πρώτο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας παρουσιάζονται οι τεχνικές κατασκευής των διαμορφωμένων υποστρωμάτων. Ακολουθεί η παρουσίαση και η συζήτηση του φαινομένου της αυτοοργάνωσης των νανοσωματιδίων στις αιχμές των δομών των διαμορφωμένων υποστρωμάτων. Το δεύτερο κεφάλαιο αποτελείται από τις οπτικές μετρήσεις των δειγμάτων, μέσω της τεχνικής SERS. Αρχικά αναφέρονται βασικά στοιχεία θεωρίας σχετικά με τη φασματοσκοπία Raman, την τεχνική SERS, τους πλάσμονικούς συντονισμούς, καθώς και κάποια πράγματα για το μόριο του αναλύτη που θα χρησιμοποιήσουμε. Στο πειραματικό μέρος, εκτιμάται η απόδοση της τεχνικής SERS εξετάζοντας διάφορες παραμέτρους και συγκρίνοντας τις δομές στοιχημένων νανοσωματιδίων και τις επιφάνειες με τυχαία κατανομή. Τέλος, στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων αργύρου, και ο τρόπος με τον οποίο αυτές επηρεάζονται από τις χημικές αντιδράσεις του αργύρου και των στοιχείων του αέρα, οι οποίες προκαλούν αλλοιώσεις στις επιφάνειες των νανοσωματιδίων.

[1] For a review of the related activities in the decade 1974-84, see, *Topics in Applied Physics*, vol. 54, **Light Scattering in Solids IV**, Eds. M. Cardona, G. Guntherodt, Chapt. 6, (p.p. 289 – 418). **Surface-Enhanced Raman Scattering: “Classical” and “Chemical” Origins**, by A. Otto, and Chapt. 7, (p.p. 419 – 462), **Theory of Surface-Enhanced Raman Scattering**, by K. Arya and R. Zeyher, Springer-Verlag, NY 1984. See also, Moskovits M, *Reviews of Modern Physics* 1985, 57: 783

[2] Mock JJ, Barbic M, Smith DR, Schultz DA, Schultz S, *Journal of Chemical Physics* 2002, 116: 6755

[3] Kottmann JP, Martin OJF, Smith DR, Schultz S., *Physical Review B* 2001, 64: 235402

[4] Brolo AG, Arctander E, Addison CJ, *Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109: 401.

1. Κατασκευαστικό Μέρος

1.1. Προετοιμασία Υποστρώματος

1.1.1. Εισαγωγή

Τα μεταλλικά και ημιαγώγιμα νανοσωματίδια παρουσιάζουν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ηλεκτρονικές, οπτικές, μαγνητικές, χημικές και εξαρτώμενες από το μέγεθος δομικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές τα καθιστούν υποσχόμενα υλικά για πολλές εφαρμογές στον κλάδο της νανοτεχνολογίας. Νανοσωματίδια παράγονται πλέον με διαφόρους τρόπους και τεχνικές, όπως μηχανικές τεχνικές (ball milling ή planetary grinding), μέσω κολλοειδών διαλυμάτων, φωτοαποδόμησης (laser ablation), εξάτμισης πλάσματος (plasma vaporization), ιοντοβολής-PVD (sputtering) κλπ. Η επόμενη πρόκληση για τις τεχνολογικές εφαρμογές, είναι να καταστεί ελεγχόμενη η αυτο-οργάνωση των ανεξάρτητων νανοσωματιδίων σε καλά διατεταγμένες δομές- μπλοκς που ακινητοποιούνται πάνω σε μια επιφάνεια [1].

Σχετικά με τις τεχνικές αυτοοργάνωσης των νανοσωματιδίων, η διαδικασία σχηματοποίησης (patterning) είναι ιδιαίτερα σημαντική. Πολλές φορές η διαδικασία αυτή μπορεί να είναι αρκετά πολύπλοκη και ακριβή. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται μια τεχνική χαμηλού κόστους για την επιλεκτική εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου, μέσω μιας τεχνικής εναπόθεσης που ονομάζεται συσσωμάτωση μέσω αδρανούς αερίου (Inert Gas Aggregation). Θα περιγραφεί λοιπόν μια τεχνική σχηματοποίησης ενός στρώματος ρητίνης, χωρίς να είναι απαραίτητη η παρουσία μιας μάσκας, όπως στις συμβατικές μεθόδους λιθογραφίας. Με την τεχνική που ονομάζεται “Δόμηση προερχόμενη από ρωγμή” (Fracture Induced Structuring-FIS), και πρώτοι εισήγαγαν οι Pease et al. [2], κατασκευάστηκαν παράλληλες συστοιχίες γραμμών (gratings) ρητίνης διαφόρων περιόδων, με στόχο να καταστεί ικανή η επιλεκτική εναπόθεση των νανοσωματιδίων σε ένα τέτοιου είδους υπόστρωμα. Το υπόστρωμα αυτό θα λειτουργήσει στη συνέχεια ως κατάλληλο υπόστρωμα για SERS. Αν και η τεχνική που θα περιγραφεί είναι πολύ απλή στην εφαρμογή της, υστερεί σε κατασκευαστικό επίπεδο μεγάλης κλίμακας. Για το λόγο αυτό, θα αναφερθούν και κλασικές μέθοδοι επεξεργασίας προς την κατασκευή παράλληλων δομών τριγωνικής και τραπεζοειδούς διατομής.

Σκοπός μας λοιπόν, η δημιουργία δομημένων υποστρωμάτων, τα οποία θα παίζουν το ρόλο μάσκας για την εναπόθεση των νανοσωματιδίων αργύρου, έτσι ώστε να είμαστε σε

θέση, σε δεύτερο χρόνο να καταγράψουμε την αποτελεσματικότητα του φαινομένου SERS και να κάνουμε σύγκριση της απόδοσης ανάμεσα σε δείγματα με τυχαία κατανομή νανοσωματιδίων και σε αυτά με δομές.

1.1.2. Πειραματικές Λεπτομέρειες

Με στόχο την προετοιμασία περιοδικά διαμορφωμένων υποστρωμάτων, στα οποία θα γίνει η εναπόθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων, χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι, οι οποίες παρουσιάζονται στη συνέχεια.

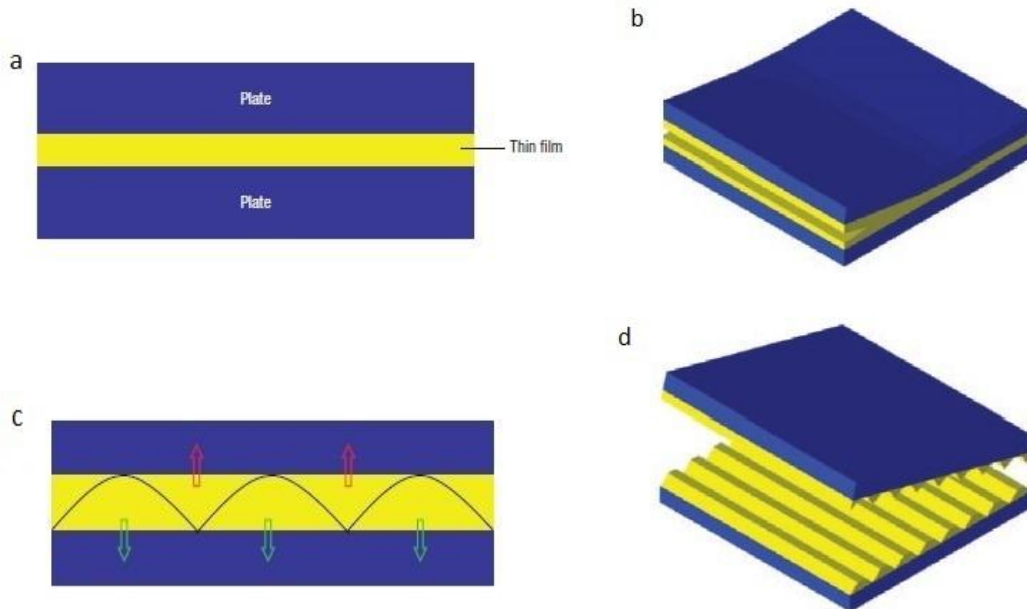
➤ **Fracture Induced Structuring (FIS) :**

Ο σχηματισμός των συστοιχιών παράλληλων γραμμών μέσω της κατευθυντικής διάδοσης μιας ρωγμής σε εύθραυστα υλικά έχει διερευνηθεί για μικρο και νάνο δομές [2][3]. Με βάση αυτή τη θεωρία, αναπτύχθηκε μια διαδικασία για την κατασκευή μικρο και νάνο δομών που προκαλείται από τη δημιουργία ρωγμών στο υλικό (FIS), για την μετέπειτα επιλεκτική εναπόθεση των νανοσωματιδίων.

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την κατασκευή των δομών είναι τα εξής :

- Δείγματα πυριτίου και χαλαζία (quartz) καθαρίστηκαν μέσω διαλύματος piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$).
- Λεπτό στρώμα ρητίνης τύπου AZ5214E, επιστρώθηκε δια περιστροφής (spin coating) πάνω στο πυρίτιο/quartz.
- Διάλυμα PGMEA (Methoxy-propyl acetate) χρησιμοποιήθηκε για την αραίωση της ρητίνης, και την επίτευξη λεπτότερου στρώματος του υλικού.
- Ένα δεύτερο καθαρό κομμάτι πυριτίου/quartz τοποθετήθηκε απευθείας μετά την επίστρωση της ρητίνης, δημιουργώντας ένα «σάντουιτς» πυρίτιο-ρητίνη-πυρίτιο ή quartz-ρητίνη-quartz.
- Στη συνέχεια το «σάντουιτς» τοποθετείται σε φούρνο, όπου και θερμαίνεται για διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους, κάτω από συνεχή πίεση (χρησιμοποιώντας κάποιο βάρος) μεταξύ των δύο όμοιων υποστρωμάτων , για να εξασφαλιστεί η καλύτερη πρόσφυση του υλικού με τα υποστρώματα.
- Τέλος χρησιμοποιώντας μια λεπίδα, γίνεται απότομη αποκόλληση των δειγμάτων , γεγονός το οποίο οδηγεί στην αυθόρμητη δημιουργία του FIS, το οποίο χρησιμοποιείται στο επόμενο βήμα ως υπόστρωμα για την εναπόθεση των νανοσωματιδίων αργύρου.

Μετά τον διαχωρισμό των δύο κομματιών, μπορούμε να παρατηρήσουμε τις δομές των γραμμών της ρητίνης και στα δύο κομμάτια, καθώς επίσης και την συμπληρωματικότητά τους. Με τον τρόπο αυτό λοιπόν, δημιουργήθηκαν δομές ημικυκλικής- τριγωνικής διατομής που σχηματίζουν εναλλάξ κορυφές και κοιλάδες πάνω στο αρχικά ασχημάτιστο υπόστρωμα.



Σχήμα 1.1 : Βήματα κατασκευής δομών μέσω της τεχνικής FIS (Fracture Induced Structuring). a) Με μπλε χρώμα παρουσιάζεται το υπόστρωμα πυριτίου ή quartz, ενώ με κίτρινο η ρητίνη, b) Εισαγωγή λεπίδας και δημιουργία ρωγμής στο στρώμα της ρητίνης, c) Διάδοση ρωγμής καθώς γίνεται η αποκόλληση των δειγμάτων, d) Σχηματοποίηση των συμπληρωματικών μεταξύ τους, δομών ρητίνης και στις δύο επιφάνειες [2].

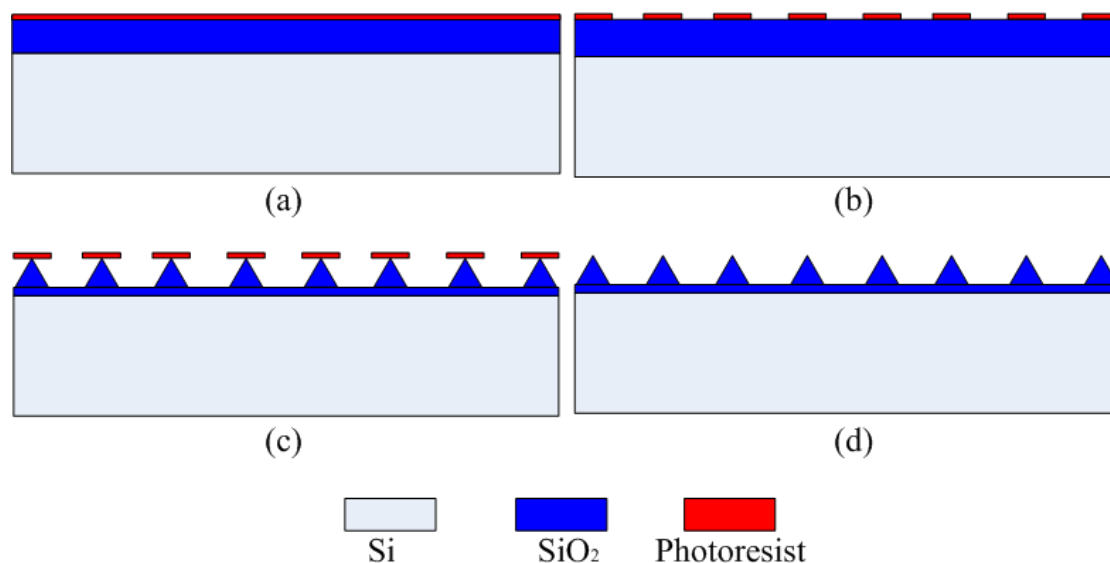
Για την κατασκευή των δομών ρητίνης με τη μέθοδο FIS, χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι συνδυασμοί των παραμέτρων ταχύτητα και χρόνος εναπόθεσης του στρώματος της ρητίνης (spin coating), καθώς και θερμοκρασία και χρόνος ψήσιματος. Να αναφέρουμε ότι για την σταθεροποίηση των δομών, ακολούθησε θέρμανση (post bake) μετά την αποκόλληση, αντίστοιχη με αυτό μετά από μια λιθογραφία. Κάποιοι ενδεικτικοί συνδυασμοί των παραμέτρων που προαναφέρθηκαν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (drops= σταγόνες ρητίνης που εναποτέθηκαν, rpm=στροφές ανά λεπτό, ac=επιτάχυνση του spinner, 1+1=μια σταγόνα σε κάθε υπόστρωμα) :

drops	rpm	t_{spinning}	ac	T (°C)	t_{baking}
1	7000	15 sec	15	60	30 min
1	8000	30 sec	15	65-70	30 min
1	7000	15sec	15	65	30 min
1	7000	30 sec	35	85-90	7 min
2	8000	1 min	45	83	8 min
1	8000	20 sec	85	78-80	8 min
1	5000	20 sec	85	60	30 min
1	6000	20 sec	85	60	30 min
1	8000	20 sec	85	60	30 min
1	3000	15 sec	35	60	30 min
1	4000	20 sec	35	60	30 min
1	7000	15 sec	15	60	30 min
1	5000	20 sec	35	60	40 min
1	5000	30 sec	45	60-65	45 min
1	8000	20 sec	65	60-65	40 min
2	5000	40 sec	45	65-70	15 min
2	3000	40 sec	25	60-65	25 min
2	7000	40 sec	35	70-75	12 min
1+1	3000	30 sec	25	70-75	10 min
1	6000	20 sec	55	65	20 min
1+1	5000	30 sec	45	70	15 min
1	7000	20 sec	55	80-85	7 min

➤ Κλασικές Λιθογραφικές Τεχνικές

Οι δομές που κατασκευάστηκαν μέσω λιθογραφίας, έγιναν σε υπόστρωμα πυριτίου ύστερα από υγρή θερμική οξείδωση που οδήγησε στο σχηματισμό οξειδίου 1μm. Ένα στρώμα ρητίνης επιστρώθηκε δια περιστροφής στην επιφάνεια με το οξείδιο (Σχήμα 1.2, (a)). Στη συνέχεια ακολούθησε οπτική λιθογραφία και η ρητίνη σχηματοποιήθηκε σε συστοιχίες γραμμών με περιοδικότητες 2, 6, 10, 20 μm (Σχήμα 1.2, (b)). Το δισκίο υπέστη υγρή ισοτροπική εγχάραξη 0,5 μm σε διάλυμα HF, ώστε να δημιουργηθούν παράλληλες δομές οξειδίου τριγωνικής (και τραπεζοειδούς) διατομής (Σχήμα 1.2, (c)). Τέλος η ρητίνη αφαιρέθηκε με ακετόνη (Σχήμα 1.2, (d)). Η μάσκα που χρησιμοποιήθηκε για την

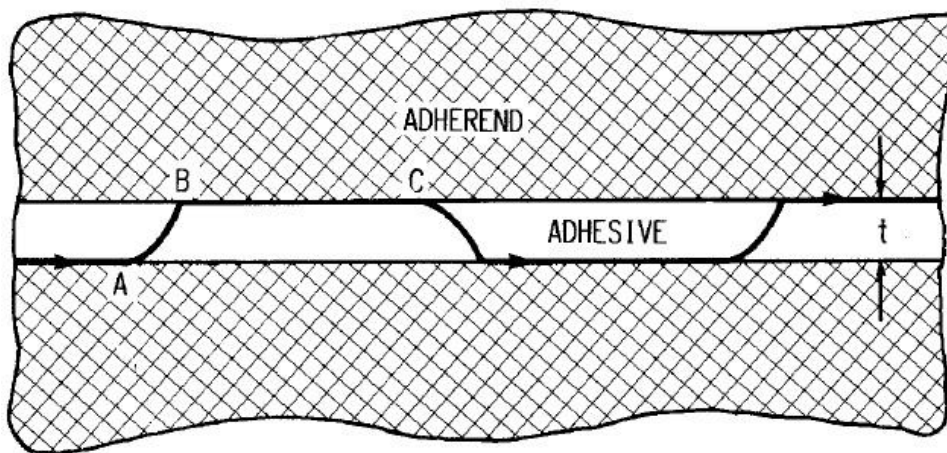
λιθογραφία, έχει συστοιχίες γραμμών ανοίγματος 1, 3, 5, 10 μm . Οπότε μόνο οι γραμμές του 1 μm έχουν τριγωνική διατομή, ενώ οι υπόλοιπες έχουν διατομή μορφής τραπεζίου (αφού στην εγχάραξη απομακρύνεται οξείδιο 0.50 μm από κάθε μεριά των γραμμών).



Σχήμα 1.2 : Βήματα της διαδικασίας που ακολουθήθηκαν στην δημιουργία γραμμών οξειδίου με τριγωνική διατομή. (a) Με υγρή θερμική οξείδωση δημιουργείται ένα στρώμα οξειδίου (μπλε χρώμα), πάνω σε δισκίο πυριτίου (γαλάζιο). Πάνω στο οξείδιο του πυριτίου εναποτίθεται ένα στρώμα ρητίνης (κόκκινο), (b) Γίνεται οπτική λιθογραφία και δημιουργούνται παράλληλες γραμμές στην επιφάνεια της ρητίνης, (c) Μέσω υγρής εγχάραξης το οξείδιο μορφοποιείται σε παράλληλες δομές τριγωνικής διατομής, (d) Η ρητίνη που έχει απομείνει απομακρύνεται μέσω διαλύματος ακετόνης.

1.1.3. Παρουσίαση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Οι σχηματισμοί δομών στην ρητίνη, κατά την αποκόλληση των δύο δειγμάτων, οφείλονται σε διαδικασίες διάδοσης ρωγμών σε ένα υλικό (crack propagation possesses). Ο Chai [3] παρατήρησε και κατέγραψε έναν ιδιαίτερο τύπο τροχιάς μιας ρωγμής, κατά τη διάρκεια τεστ θραύσης κάποιων υλικών.



Σχήμα 1.3 : Η διαδρομή μιας ρωγμής, που περιορίζεται ανάμεσα σε δύο επιφάνειες, από τη δημιουργία της (σημείο A) ως την άλλη άκρη του στρώματος του υλικού [3].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3, η ρωγμή δημιουργείται τη στιγμή που εισάγεται η λεπίδα για την αποκόλληση των δειγμάτων και περιορίζεται στο συγκολλητικό στρώμα ρητίνης. Η διάδοση της ρωγμής δεν γίνεται με συνεχή τρόπο, αλλά η πορεία της αλλάζει καθώς κινείται μεταξύ των ορίων συγκόλλησης των δύο υποστρωμάτων. Πάνω σε αυτό το φαινόμενο βασίστηκαν οι Pease et al. και ανέπτυξαν την τεχνική των αυτο-σχηματιζόμενων παράλληλων συστοιχιών δομών ρητίνης σε μικρο και νάνο κλίμακα, από ένα αρχικά ασχημάτιστο λεπτό πολυμερικό φιλμ, παγιδευμένο μεταξύ δύο σχετικά άκαμπτων επίπεδων πλακών [2].

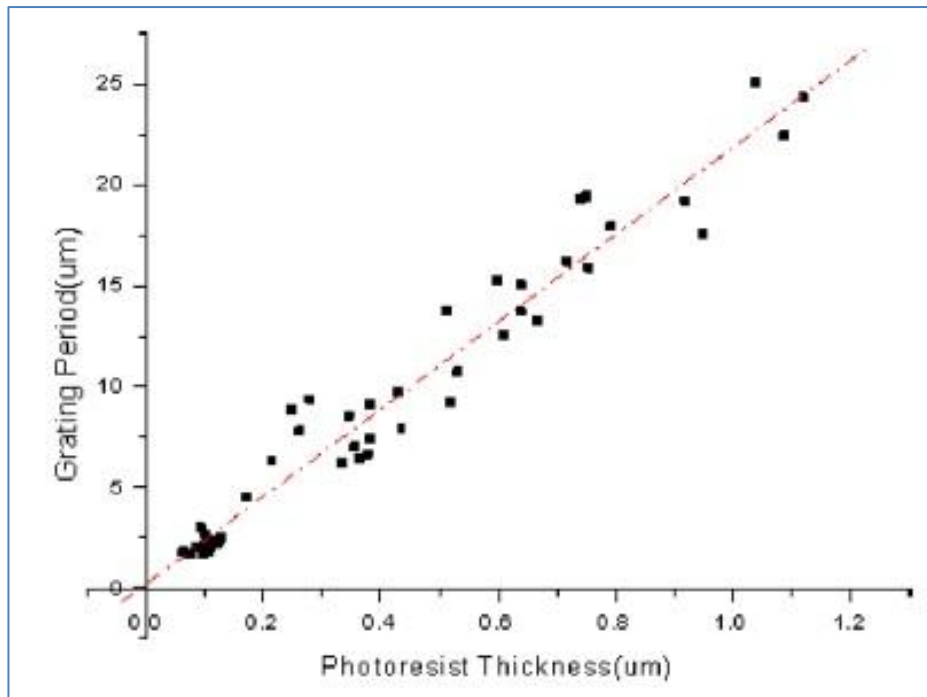
Βασικό στοιχείο στην κατανόηση του μηχανισμού του FIS, είναι ο σημαντικός ρόλος που κατέχει στην διαδικασία αυτή το στρώμα της ρητίνης. Πως δηλαδή επηρεάζουν την τεχνική FIS ιδιότητες όπως το πάχος του στρώματος και η προσκόλληση μεταξύ της ρητίνης και των δύο υποστρωμάτων. Καταλήγουμε λοιπόν στις εξής παρατηρήσεις σχετικά με την δημιουργία ή μη των δομών αυτών :

1. Πολύ σημαντική είναι η καλή προσκόλληση την ρητίνης και με τις δύο επιφάνειες των δειγμάτων. Όταν η πρόσφυση είναι ανεπαρκής, δεν δημιουργούνται δομές στις επιφάνειες μας. Για να διασφαλίσουμε λοιπόν την παράμετρο αυτή, είναι απαραίτητο τα δείγματα μας να είναι πολύ καθαρά. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση διαλύματος πυράγχα, πριν την τοποθέτηση του πολυμερικού φιλμ. Η εναπόθεση δια περιστροφής του υλικού θα βοηθήσει στην καλή προσκόλληση με την μια επιφάνεια. Ανάλογα με τις παραμέτρους του spinning, αλλάζει αντίστοιχα και το πάχος του στρώματος του υλικού, καθώς και η κάλυψή του σε όλη ή σε κάποιο μέρος της επιφάνειας. Προσοχή πρέπει να δωθεί στην τοποθέτηση του 2^{ου}

- δείγματος (καπάκι) ενώ η ρητίνη είναι ακόμα υγρή. Τέλος απαραίτητη είναι και η άσκηση ομογενούς πίεσης πάνω στα υποστρώματα κατά τη διάρκεια της θέρμανσης.
2. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, η θερμοκρασία, καθώς και η ώρα πρέπει να ελέγχονται καταλλήλως. Υπάρχει περιορισμός στην θερμοκρασία που θα επιλέξουμε – δεν θα πρέπει να υπερβαίνει την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης της ρητίνης, αλλά ταυτόχρονα να είναι επαρκής ώστε το φιλμ του υλικού να είναι πλήρως στεγνό μετά τη διαδικασία θέρμανσης.
 3. Τέλος όταν επιχειρούμε τον διαχωρισμό των επιφανειών, χρησιμοποιούμε μια λεπίδα από την μια πλευρά των κολλημένων υποστρωμάτων, σιγουρεύοντας ότι τα δείγματα διαχωρίζονται προς την αντίθετη κατεύθυνση, που είναι κάθετη ως προς την επιφάνεια του κάθε δείγματος.

Οι παράμετροι που περιγράφηκαν παραπάνω έχουν να κάνουν με την δημιουργία ή όχι των δομών. Οι υπόλοιπες παράμετροι του πειράματος, όπως οι στροφές, ο χρόνος της επίστρωσης της ρητίνης, και οι παράμετροι θέρμανσης δεν επηρεάζουν την δημιουργία των δομών, αλλά επιδρούν στο πάχος του στρώματος του πολυμερικού και συνεπώς στην περιοδικότητα των δομών [4].

Μετά από τους διάφορους συνδυασμούς των παραμέτρων κατασκευής που περιγράφηκαν παραπάνω, καταλήξαμε σε συγκεκριμένες συνθήκες που παρουσίασαν τα καλύτερα αποτελέσματα. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων, οι στροφές του spinner θα πρέπει να είναι αρκούντως υψηλές ώστε να φεύγει το πλεονάζων υλικό από την επιφάνεια του δείγματος και να επικάθεται ομοιόμορφα σε όλο το υπόστρωμα. Όσο μεγαλύτερες οι στροφές, ο χρόνος και η επιτάχυνση που χρησιμοποιούμε, τόσο λεπτότερο το στρώμα της ρητίνης και άρα τόσο πιο χαμηλών διαστάσεων δομές θα δημιουργηθούν, σύμφωνα με το διάγραμμα στο Σχήμα 1.4.



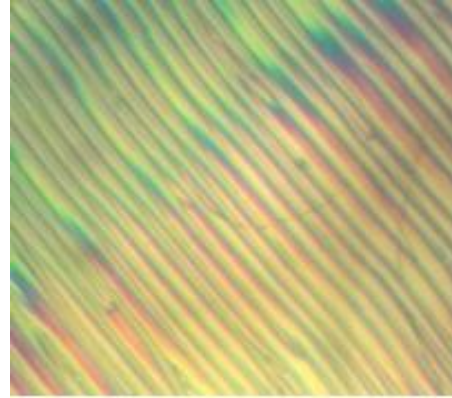
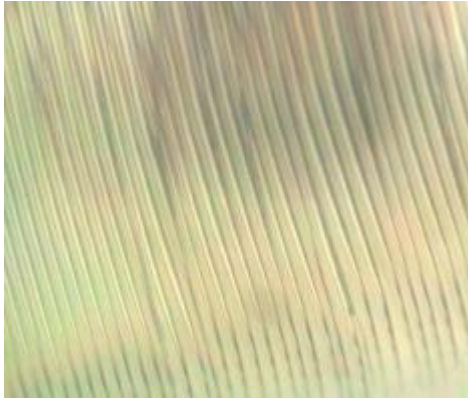
Σχήμα 1.4 : Διάγραμμα σχέσης μεταξύ του πάχους του στρώματος της ρητίνης και της περιόδου των σχηματιζόμενων γραμμών μέσω της τεχνικής FIS [4].

Η περίοδος των γραμμών είναι σχεδόν γραμμική με το πάχος της επιστρωμένης ρητίνης, σύμφωνα με τον νόμο : $p = (21 \pm 3)h$, όπου p η περίοδος των γραμμών και h το πάχος της ρητίνης [4]. Από τις μετρήσεις που έγιναν στις δομές ρητίνης που δημιουργήθηκαν μέσω της τεχνικής FIS, βρέθηκαν περιοδικότητες από 1 μm ως 12 μm και στα δύο κομμάτια. Παρατηρήθηκαν επίσης διαφορετικές περιόδους δομών στις ίδιες επιφάνειες, διατηρώντας όμως πάντα την συμπληρωματικότητά τους. Για παράδειγμα, στο ίδιο δείγμα παρατηρήθηκαν δομές με περίοδο 2 μm , οι οποίες δίπλα τους είχαν άλλες δομές με περίοδο 5 μm . Αυτή η ανομοιομορφία σχετίζεται και πάλι με το πάχος του στρώματος της ρητίνης. Λόγω παγιδευμένου αέρα ανάμεσα στις δύο επιφάνειες ή και ανομοιόμορφης πίεσης κατά τη διάρκεια του ψησίματος, το πάχος του συγκολλητικού στρώματος της ρητίνης δεν είναι ομοιόμορφο. Σχετικά με την συσχέτιση πάχους ρητίνης και περιοδικότητας δομών, οι Pease et al. παρατήρησαν μια εξάρτηση της μορφής $p = (4 \pm 0.6)h$ [2]. Χρησιμοποιώντας πολυστυρένιο (για διάφορα μοριακά βάρη) και PMMA κατασκεύασαν δομές περιόδων 120 nm έως 200 μm [2]. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι μεταξύ των γραμμών ρητίνης, παραμένει ένα λεπτό στρώμα του υλικού καλύπτοντας το υπόστρωμα.

Κατόπιν, παρουσιάζουμε τα αντιπροσωπευτικότερα δείγματα από τους συνδυασμούς με τα καλύτερα αποτελέσματα. Οι εικόνες έχουν παρθεί μέσω οπτικού μικροσκοπίου. Οι

εικόνες δεν είναι ίδιας μεγεθυνσης, αλλά έχουν προσαρμοστεί για να δίνουν καλύτερο οπτικό αποτέλεσμα :

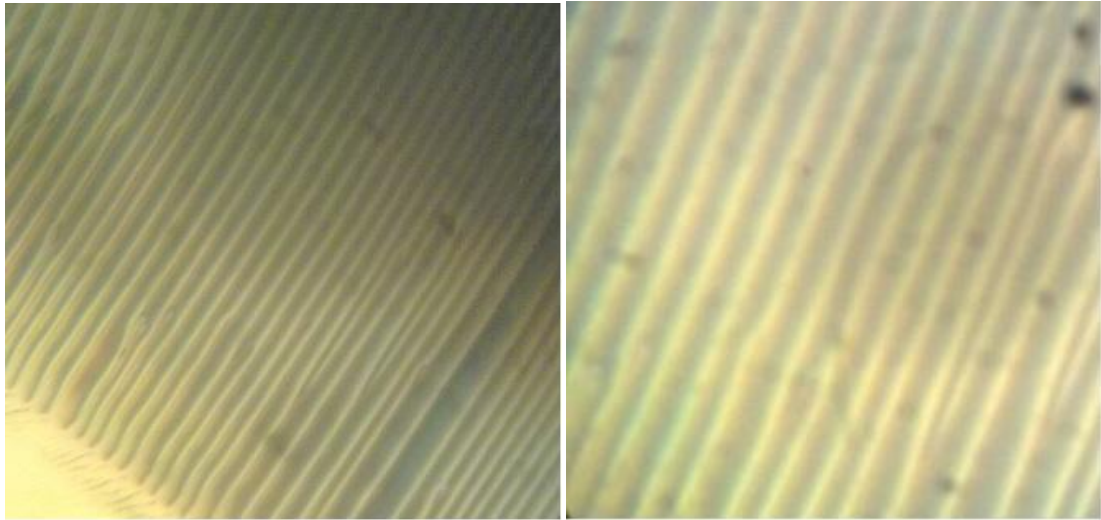
drops	rpm	t_{spinning}	ac	T (°C)	t_{baking}
1	8000	30 sec	15	65-70	30 min



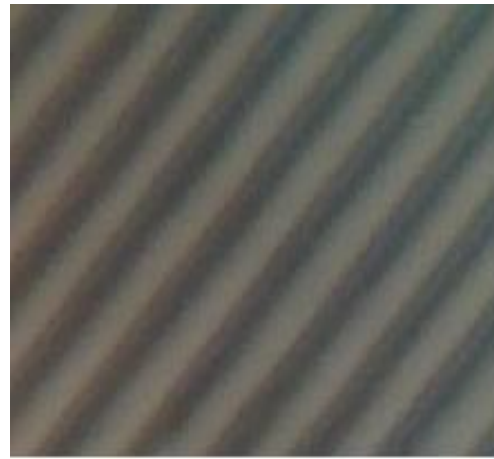
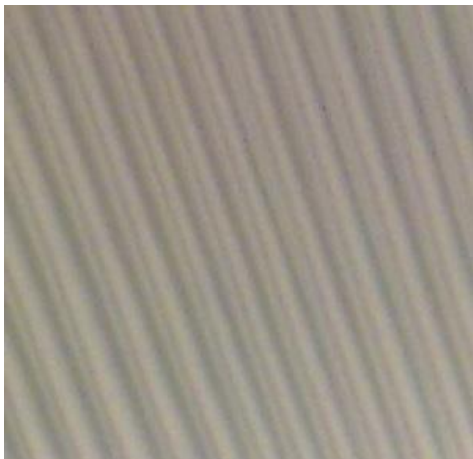
drops	rpm	t_{spinning}	ac	T (°C)	t_{baking}
1	7000	15 sec	15	65	30 min



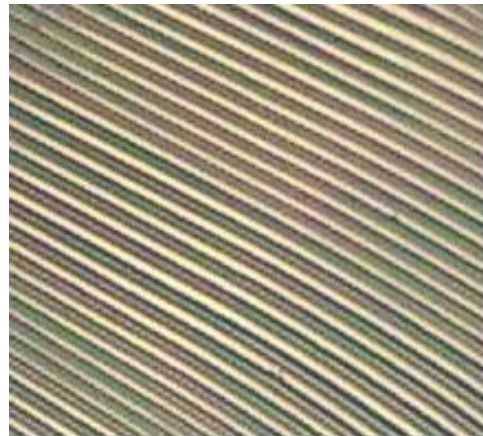
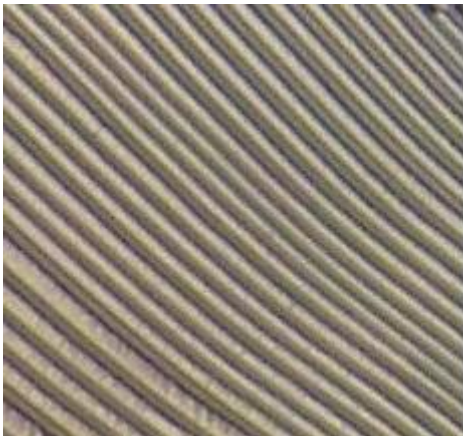
drops	rpm	t_{spinning}	ac	T (°C)	t_{baking}
1	7000	30 sec	35	85-90	7 min



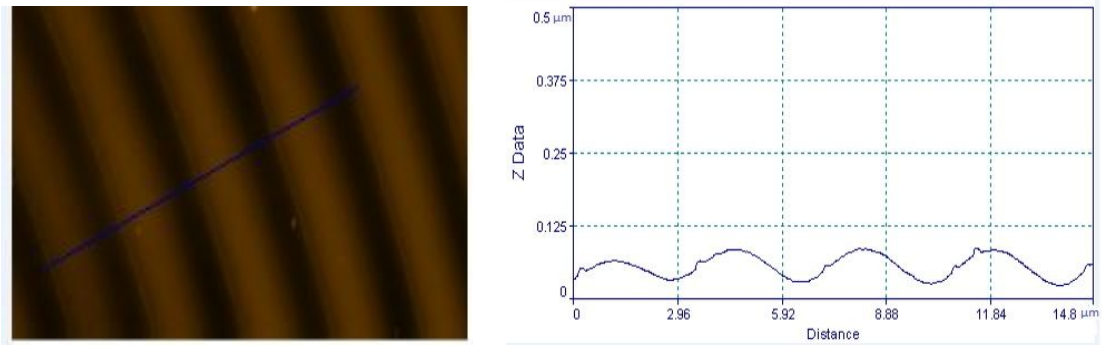
drops	rpm	t _{spinning}	ac	T (°C)	t _{baking}
1	6000	20 sec	85	60	30 min



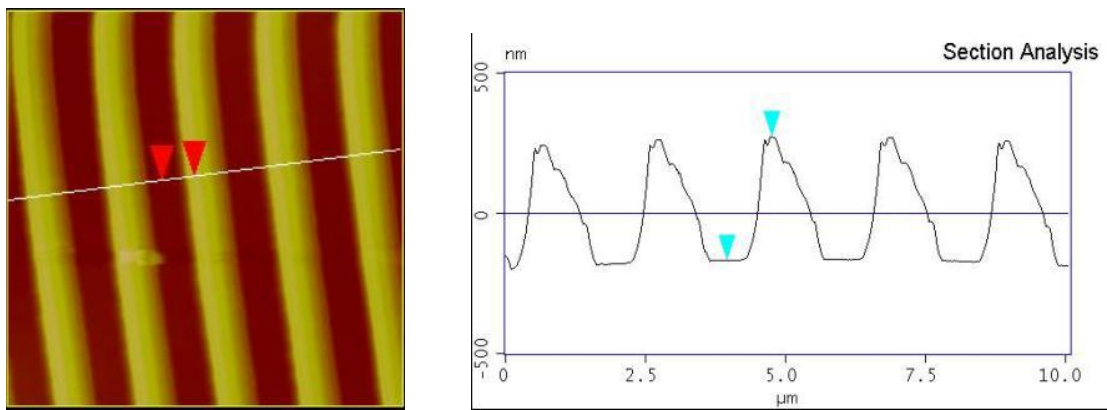
drops	rpm	t _{spinning}	ac	T (°C)	t _{baking}
1	8000	20 sec	65	60-65	40 min



Σχήμα 1.5 : Αντιπροσωπευτικές εικόνες από AFM και SEM απεικονίζουν τον σχηματισμό των περιοδικών δομών ρητίνης και με τις 2 τεχνικές.

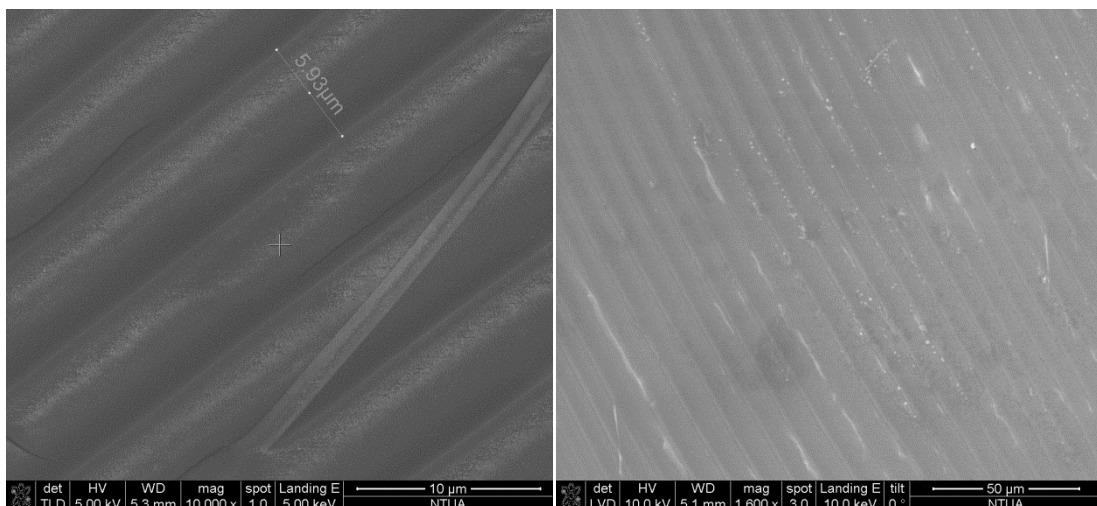


Σχήμα 1.6 : Εικόνες AFM από δομές κατασκευασμένες με την τεχνική FIS

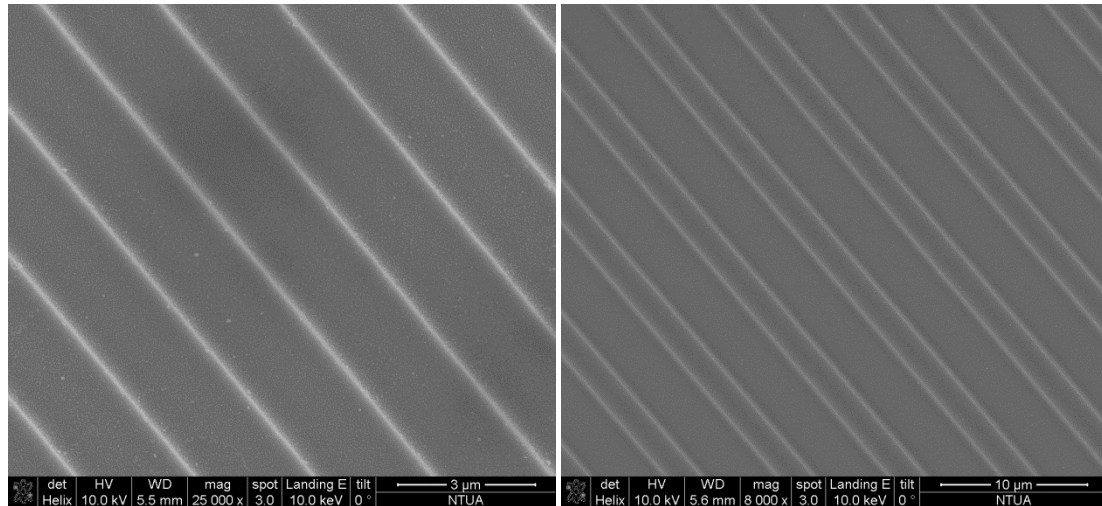


Σχήμα 1.7 : Εικόνες AFM από δομές κατασκευασμένες με τεχνικές λιθογραφίας και εγχάραξης.

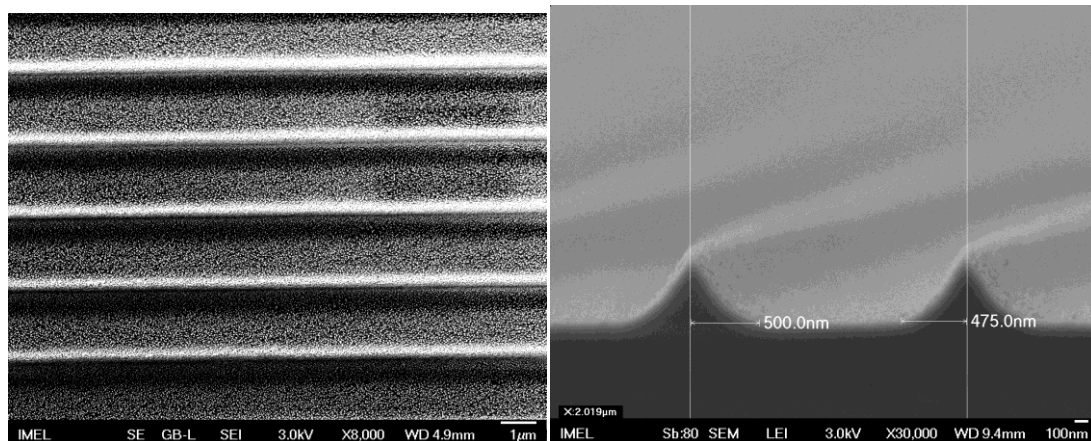
Αντίστοιχες εικόνες SEM :



Σχήμα 1.8 : Εικόνες SEM από δομές κατασκευασμένες με την τεχνική FIS (αριστερά σε Si, δεξιά σε Q)



Σχήμα 1.9 : Εικόνες SEM από δομές κατασκευασμένες με τεχνικές λιθογραφίας και εγχάραξης.



Σχήμα 1.10 : Εικόνες SEM από δομές κατασκευασμένες με τεχνικές λιθογραφίας και εγχάραξης.

Στη συνέχεια ακολουθεί η τοποθέτηση των δειγμάτων στο θάλαμο του συστήματος εναπόθεσης , για την εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου διαφόρων χρόνων και άρα συγκεντρώσεων.

1.2. Εναπόθεση Νανοσωματιδίων

1.2.1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια έχει υπάρξει έντονο ενδιαφέρον ως προς τη δημιουργία καλά διατεταγμένων μπλοκ νανοδομών από νανοσωματίδια. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ακριβή διάταξη των νανοσωματιδίων σε συγκεκριμένες θέσεις στο υπόστρωμα, ποικίλουν [5]. Πολλές ερευνητικές ομάδες ασχολήθηκαν τα τελευταία χρόνια με την διάταξη μεμονωμένων νανοσωματιδίων πάνω σε διάφορα δομημένα υποστρώματα, μέσω φαινομένων φόρτισης. Χαρακτηριστικά, οι Oates et al. παρουσίασαν μια μέθοδο αυτοοργάνωσης μεταλλικών νανοσωματιδίων και συστοιχιών νανοημάτων μέσω

ιοντοβολής υποστρωμάτων πυριτίου [6]. Επίσης οι Krishnan et al. εισήγαγαν μια μέθοδο για την ηλεκτροστατική αυτο-οργάνωση φορτισμένων κολλοειδών και μακρομορίων πάνω σε διαμορφωμένο στρώμα SiO₂ [7]. Με βάση τις τεχνικές αυτές γίνεται φανερό η ιδιαίτερη σημασία των ηλεκτρικών, χημικών και φυσικών ιδιοτήτων του υποστρώματος, για την δημιουργία οργανωμένων μπλοκ νανοσωματιδίων. Στη συνέχεια θα περιγράψουμε τη μέθοδο που ακολουθήσαμε για την εναπόθεση των σωματιδίων σε υποστρώματα με διαφορετικές γεωμετρικές μικροδομών.

1.2.2. Πειραματικές Λεπτομέρειες

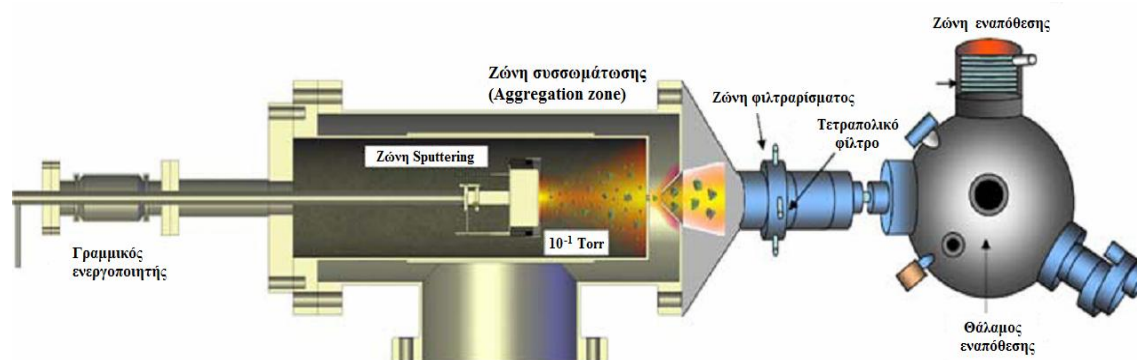
➤ DC Magnetron Sputtering

Η εναπόθεση νανοσωματιδίων χαρακτηρίζεται ως τεχνική PVD (Physical Vapor Deposition), χρησιμοποιούμε σύστημα πηγής ιοντοβολής με μαγνήτες (DC magnetron sputtering source) της εταιρείας Mantis Deposition LTV, και η μέθοδος ονομάζεται συσσωμάτωση μέσω αδρανούς αερίου (Inert Gas Aggregation).

Το σύστημα εναπόθεσης αποτελείται από δύο θαλάμους οι οποίοι επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω ενός μικρού ανοίγματος. Στον θάλαμο εναπόθεσης είναι τοποθετημένο το υπόστρωμα στο οποίο θα γίνει η εναπόθεση των νανοσωματιδίων. Στον άλλο θάλαμο βρίσκεται μια DC magnetron πηγή [8] που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των νανοσωματιδίων. Πάνω από την πηγή τοποθετείται το υλικό προς εναπόθεση (στόχος), το οποίο στη συνέχεια θα βομβαρδιστεί με ιόντα αδρανούς αερίου (και στην συγκεκριμένη περίπτωση αργού). Όταν επιτευχθεί αρκετά χαμηλή πίεση στο θάλαμο, εισάγεται με ελεγχόμενη ροή το αδρανές αέριο. Στον θάλαμο της πηγής, πάνω από την κάθοδο και πίσω από τον στόχο του υλικού προς εναπόθεση, βρίσκονται μαγνήτες (magnetrons). Στη συνέχεια εφαρμόζουμε αρνητική τάση στον στόχο. Λόγω της διαφοράς δυναμικού στο θάλαμο της πηγής το αέριο που έχει γεμίσει το θάλαμο παράγει πλάσμα υψηλής ενέργειας που στη συνέχεια προσκρούει πάνω στον στόχο.

Λόγω της διαφοράς τάσης που έχουμε εφαρμόσει, ηλεκτρόνια φεύγουν από τις εξωτερικές στάθμες των μορίων του αερίου, αφήνοντας θετικά ιόντα (κατιόντα) αργού. Η αρνητική τάση του στόχου προσελκύει τα θετικά ιόντα στην επιφάνεια του, τα οποία προσκρούουν με μεγάλη ταχύτητα. Η δύναμη που παράγεται από τα ιόντα του πλάσματος καθώς πέφτουν στην επιφάνεια του στόχου, προκαλεί αποκόλληση των σωματιδίων από το στόχο [9]. Καθώς ένα θετικό ιόν συγκρούεται με τα επιφανειακά άτομα ενός στερεού, τους μεταφέρει την ενέργειά του. Ένα επιφανειακό άτομο ξεκολλάει, αν η ενέργεια που μεταβιβάζεται σε αυτό είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης του. Τα ηλεκτρόνια

που βρίσκονται στο θάλαμο της πηγής δεν έχουν καθορισμένη πορεία. Οι μαγνήτες παράγουν μαγνητικά πεδία υψηλής ενέργειας τα οποία παγιδεύουν τα ηλεκτρόνια πάνω από το στόχο, αναγκάζοντάς τα να συγκρουστούν με τα ιόντα του αργού, τα οποία με τη σειρά τους ξαναπροσκρούουν στον στόχο. Με τον τρόπο αυτό αυξάνετε η απόδοση της ιοντοβολής και παράγονται με μεγαλύτερο ρυθμό, άτομα που έχουν αποκολληθεί από το στόχο. Λόγω της υψηλής πίεσης στο θάλαμο της πηγής, τα αποκολλημένα άτομα που βρίσκονται σε μια ζώνη συμπίκνωσης, και έχοντας αρκετά χαμηλή κινητική ενέργεια, ενώνονται το ένα με το άλλο, με αποτέλεσμα να σχηματίζουν νανοσωματίδια που μεγαλώνουν. Κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης υπάρχει μια διαφορά πίεσης (με υψηλότερη στο στόχο) στους δύο θαλάμους, η οποία ωθεί τα σχηματισμένα νανοσωματίδια να μπουν στο θάλαμο εναπόθεσης και να προσγειωθούν ήπια πάνω στο υπόστρωμα, όπου και εναποτίθενται τελικά [10].



Σχήμα 1.11 : Σχηματική απεικόνιση του συστήματος εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων.

Το μέγεθος και η πυκνότητα των νανοσωματιδίων που παράγονται με τη διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω, επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους (απόσταση στόχου από θέση δειγματοφορέα, τιμές ρεύματος, θερμοκρασία, στερεά γωνία εναπόθεσης, ατμόσφαιρα μέσα στο θάλαμο κλπ.).

Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεργασία της εναπόθεσης είναι οι εξής :

Τιμές τάσης και ρεύματος: 300 V, 0.20 A

Πίεση κατά την δημιουργία κενού (Vacuum pressure) : 10^{-5} - 10^{-6} mbar

Πίεση θαλάμου εναπόθεσης (Deposition chamber pressure) : $\sim 10^{-3}$ mbar

Χρόνος εναπόθεσης (Deposition time) : 2, 4, 5 min

Ποσότητα αργού : 60 sccm

➤ **Νανοσωματίδια Αργύρου (Ag NPs)**

Οι νανοσωματιδιακές δομές μελετούνται λόγω της δυνατότητας που διαθέτουν να γεφυρώνουν το χάσμα μεταξύ των bulk υλικών και των ατομικών δομών. Ας πάρουμε για παράδειγμα τα φωτοβολταϊκά και την ηλιακή ακτινοβολία. Με την προσθήκη νανοσωματιδίων στο υλικό τα φωτοβολταϊκά μπορούν να απορροφήσουν περισσότερη ηλιακή ενέργεια σε σύγκριση με τα συμβατικά υλικά που παράγονται για τον ίδιο σκοπό [11].

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια έχουν μελετηθεί κατά κόρον τα τελευταία χρόνια, λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων (οπτικές, ηλεκτρικές κλπ), και πιο συγκεκριμένα τα νανοσωματίδια των ευγενών μετάλλων όπως χαλκός, χρυσός, ασήμι, πλατίνα [12]. Οι ιδιότητες αυτές οφείλονται στην αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων με την ορατή ακτινοβολία (ή άλλο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο) δημιουργώντας συλλογικές ταλαντώσεις των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Οι συντονισμοί των ταλαντώσεων αυτών ονομάζονται επιφανειακά πλασμόνια (Plasmon resonances) [13]. Ένα ακόμα χαρακτηριστικό που διαθέτουν τα νανοσωματίδια των ευγενών μετάλλων είναι η ευρεία ζώνη απορρόφησης στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος [14]. Συνοψίζοντας, οι πλασμονικές ταλαντώσεις οδηγούν σε δύο χαρακτηριστικές ιδιότητες : έντονη απορρόφηση στα μήκη κύματος συντονισμού με τις ηλεκτρονιακές ταλαντώσεις, και ένα πολύ ενισχυμένο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο κοντά στο σωματίδιο.

Τα νανοσωματίδια αργύρου χρησιμοποιούνται επί του παρόντος σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές (στα πεδία της ιατρικής, της οπτικής και της ηλεκτρονικής) και έχουν ορισμένα χαρακτηριστικά που τα καθιστούν σήμερα μεταξύ των πλέον διαδεδομένων σωματιδίων στον τομέα της επιστήμης. Ένα εξαιρετικά χρήσιμο χαρακτηριστικό είναι η αντιμικροβιακή ιδιότητα τους. Το ασήμι στην καθαρή του μορφή ήταν γνωστό, ακόμα και στους αρχαίους Έλληνες, ως υλικό που κρατά τα μικρόβια μακριά. Αν το ασήμι μετατραπεί σε νανοσωματίδιο, αυτή η αντιμικροβιακή του ιδιότητα ενισχύεται, καθιστώντας το χρήσιμο για την αποτελεσματική εξάλειψη μυκήτων, βακτηρίων και ιών. Ως φυσικό υλικό, το ασήμι είναι σχετικά ασφαλές για τον άνθρωπο και προκαλεί λίγες έως καθόλου αλλεργικές αντιδράσεις κατά τη δοκιμή του για την θεραπεία διαφόρων ασθενειών.

Τις τελευταίες δεκαετίες τα νανοσωματίδια αργύρου έχουν βρει εφαρμογή στην κατάλυση, στην οπτική, στην ηλεκτρονική, και σε άλλους τομείς, λόγω των εξαρτωμένων από το μέγεθος οπτικών, ηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων τους. Οι περισσότερες

εφαρμογές των νανοσωματιδίων αργύρου αφορούν τον τομέα της ιατρικής, της βιοτεχνολογίας και εμβιομηχανικής (αντιβακτηριακά / αντιμυκητιασικά στοιχεία), τον τομέα της επεξεργασίας νερού, καθώς και μια ευρεία γκάμα καταναλωτικών προϊόντων (κοσμητικά προϊόντα κλπ). [15-17]. Επίσης τα νανοσωματίδια αργύρου βρίσκουν πολλές εφαρμογές στο πεδίο των plasmonics. Είναι επίσης θεμελιώδης λίθος για τις αναλυτικές τεχνικές, όπως η Επιφανειακή Ενίσχυση Φασματοσκοπία Raman.

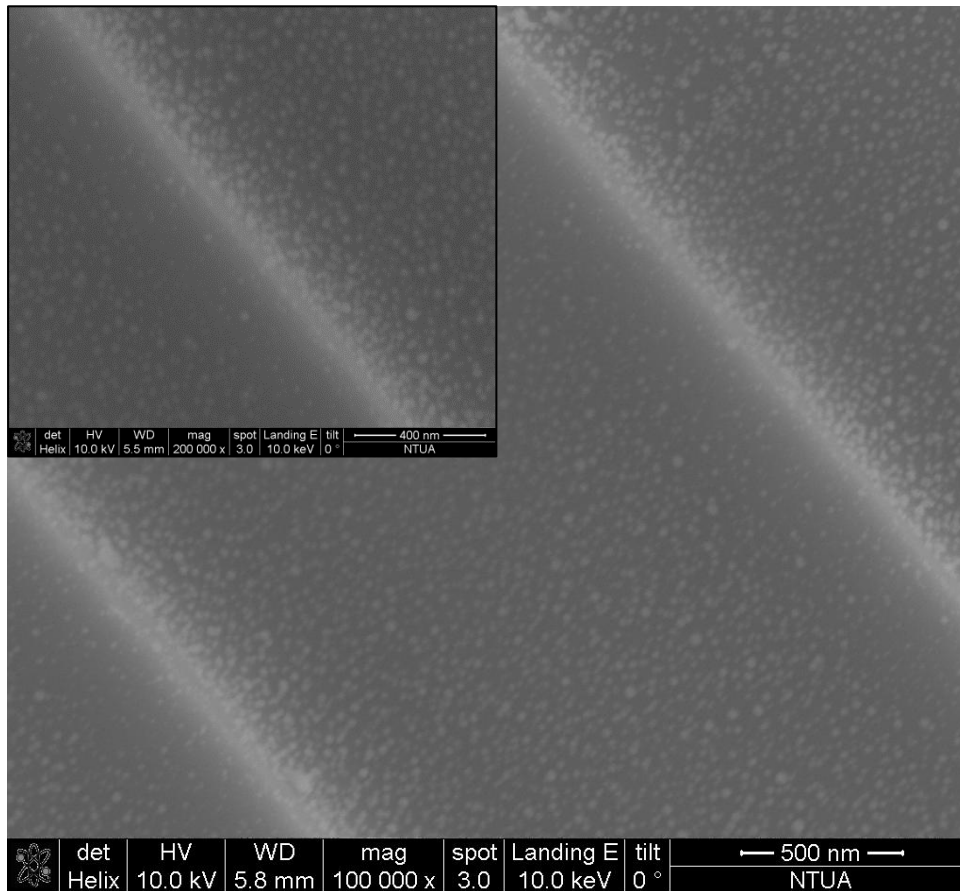
1.2.3. Αποτελέσματα και Συμπεράσματα

Σε αρχικά ασχημάτιστα υποστρώματα, όπως πυρίτιο και quartz, τοποθετήθηκε στρώμα ρητίνης και οξείδιο του πυριτίου. Έπειτα τα δείγματα επεξεργάστηκαν κατάλληλα μέσω είτε της τεχνικής FIS, είτε κλασικών μεθόδων (οπτική λιθογραφία και υγρή εγχάραξη) , παράγοντας παράλληλες συστοιχίες γραμμών ρητίνης και οξειδίου του πυριτίου σε σχηματισμό κορυφών και κοιλάδων. Στη συνέχεια τα υποστρώματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν σαν μάσκα για την επιλεκτική εναπόθεση των νανοσωματιδίων αργύρου. Τα νανοσωματίδια, τυπικού μεγέθους 8-10 nm, είναι αρνητικά φορτισμένα καθώς προσγειώνονται στο υπόστρωμα, δημιουργώντας ένα ηλεκτροστατικό φαινόμενο αυτο-εστίασης, το οποίο ενισχύει την επιλεκτική τους εναπόθεση. Το αρνητικό φορτίο των νανοσωματιδίων δημιουργείται μέσω της διαδικασίας κατασκευής τους. Καθώς τα νανοσωματίδια προσγειώνονται στις δομές της ρητίνης και του οξειδίου του πυριτίου, διατηρούν το φορτίο τους, καθώς τα δύο υλικά είναι μονωτικά.

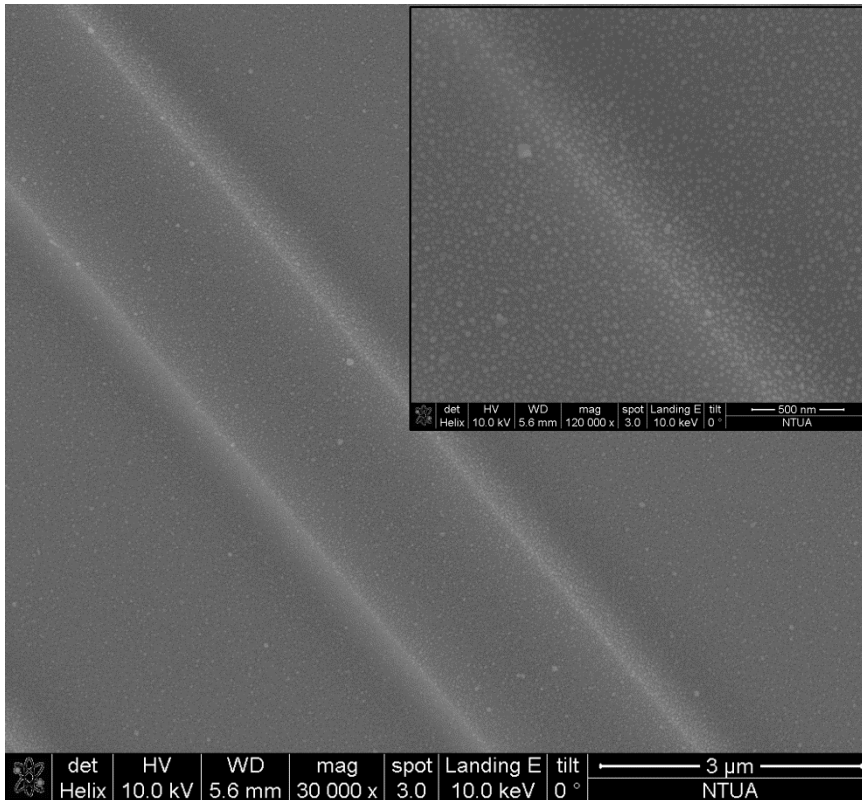
Το γεγονός αυτό οδηγεί στην αυτο-οργάνωσή τους στις κορυφές των γραμμών σχηματίζοντας συστοιχίες από νανονήματα. Λόγω της τοπογραφίας της δομής και του ηλεκτρικού πεδίου του φορτίου των νανοσωματιδίων, προκαλείται τοπική αύξηση του πεδίου στις κορυφές και έτσι τα σωματίδια οδηγούνται στο να τοποθετηθούν σε αυτές. Για τον λόγο αυτό δεν χρειάζεται να παρέχουμε στο σύστημα κάποιο επιπλέον πεδίο, αφού υποβοηθάται μόνο του. Χρησιμοποιώντας μικρούς χρόνους εναπόθεσης διασφαλίζουμε την παρατήρηση του φαινομένου της αυτο-οργάνωσης των σωματιδίων, χωρίς τον κίνδυνο της έντονης συσσωμάτωσης και δημιουργίας μεγάλης πυκνότητας κατανομής τους, που θα μας εμπόδιζε στην οπτική μελέτη και απεικόνιση του φαινομένου.

Η τοπογραφία και η διάταξη των νανοσωματιδίων παρατηρήθηκε μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Μέσω του SEM μπορούμε να διακρίνουμε ότι τα νανοσωματίδια αυτο-εστιάζονται κατά προτίμηση στις κορυφές των γραμμών σχηματίζοντας στενού εύρους νανονήματα, κατά μήκος των κορυφών της ρητίνης και του

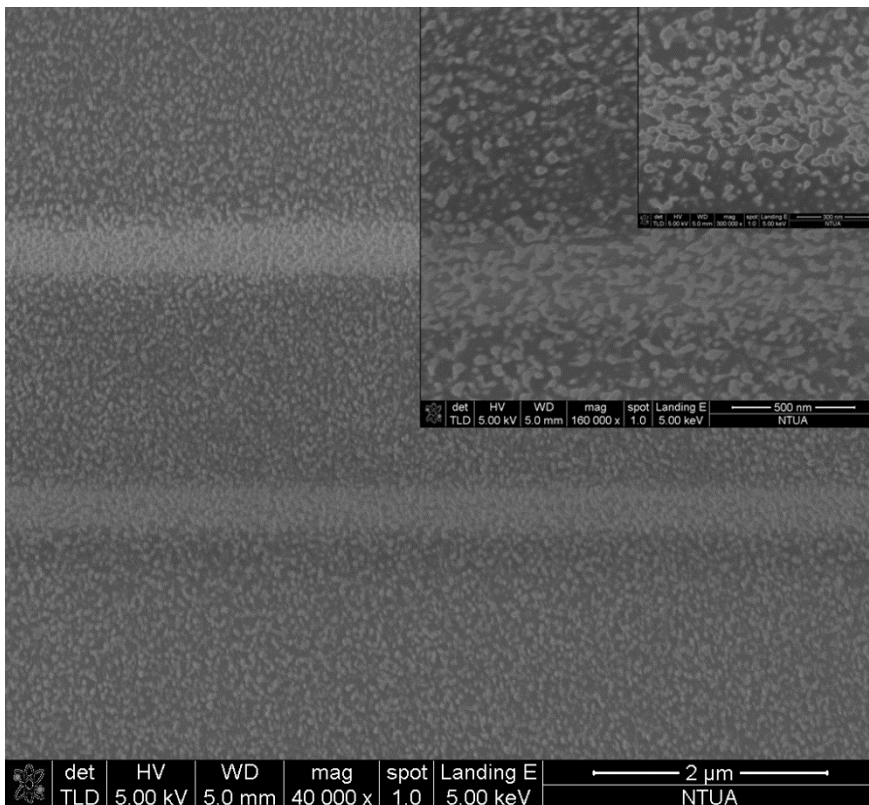
οξειδίου [18]. Στις γύρω περιοχές (κοιλάδες) μπορεί να παρατηρηθεί μια πιο αραιή κατανομή των σωματιδίων.



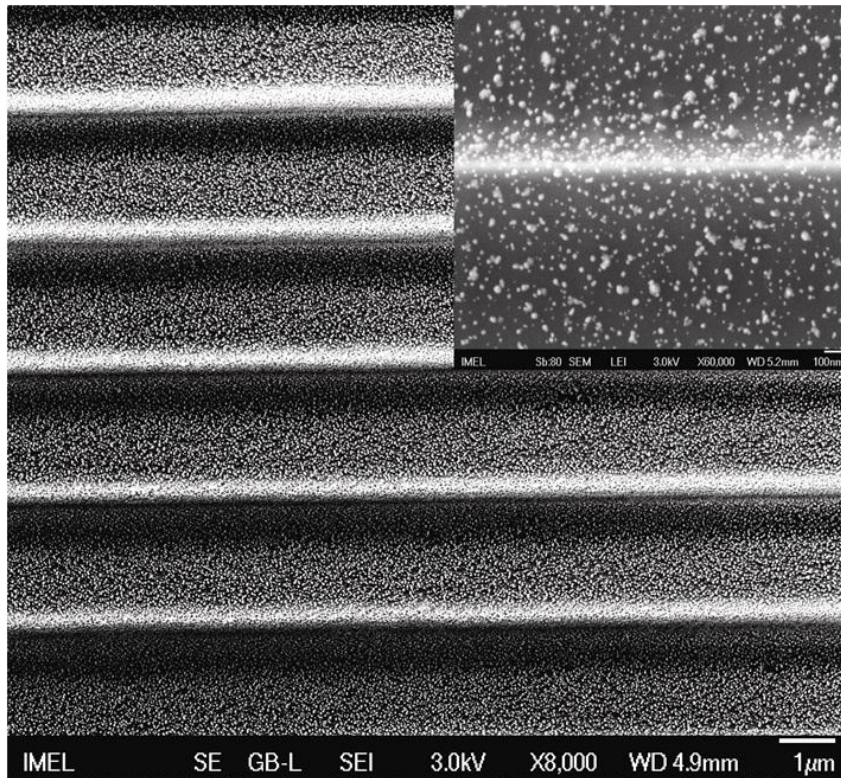
Σχήμα 1.12 : Απεικόνιση μέσω SEM δομών οξειδίου (κατασκευασμένες με λιθογραφία και εγχάραξη) περιοδικότητας 2 μm και $t_{\text{dep}}=2$ min για μεγεθύνσεις 100000x και 200000x.



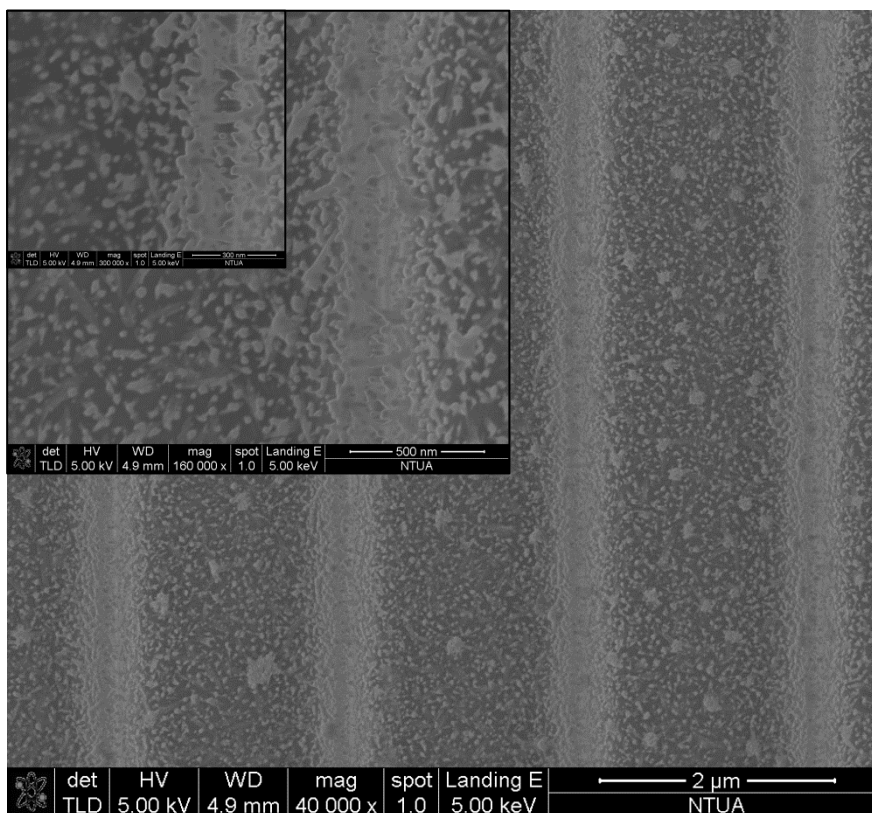
Σχήμα 1.13 : Απεικόνιση μέσω SEM δομών οξειδίου(κατασκευασμένες με λιθογραφία και εγχάραξη) περιοδικότητας 6 μm και $t_{dep}=2$ min, για μεγεθύνσεις 30000x και 120000x.



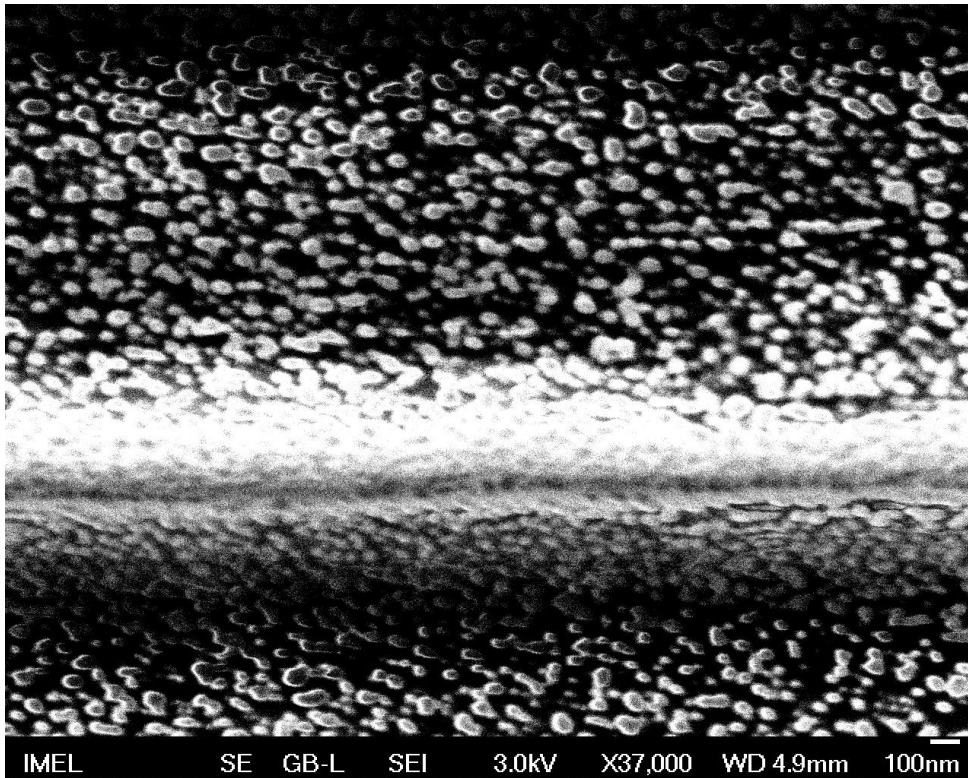
Σχήμα 1.14 : Απεικόνιση μέσω SEM δομών οξειδίου (κατασκευασμένες με λιθογραφία και εγχάραξη) περιοδικότητας 6 μm και $t_{dep}=4$ min, σε μεγεθύνσεις 40000x,160000x και 300000x.



Σχήμα 1.15 : Απεικόνιση μέσω SEM δομών οξειδίου(κατασκευασμένες με λιθογραφία και εγχάραξη) περιοδικότητας 2 μm και $t_{\text{dep}}=4$ min, σε μεγεθύνσεις 8000x και 60000x.



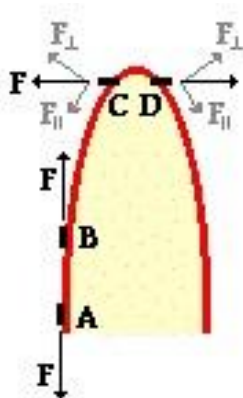
Σχήμα 1.16 : Απεικόνιση μέσω SEM δομών οξειδίου (κατασκευασμένες με λιθογραφία και εγχάραξη) περιοδικότητας 2 μm και $t_{\text{dep}}=4$ min, για μεγεθύνσεις 40000x, 160000x και 300000x.



Σχήμα 1.17 : Απεικόνιση μέσω SEM δομών οξειδίου(κατασκευασμένες με λιθογραφία και εγχάραξη) περιодικότητας 2 μm και $t_{\text{dep}}=4 \text{ min}$, σε μεγέθυνση 37000x.

-Γιατί όμως τα σωματίδια κάθονται κατά μήκος των κορυφών ?

Ένα χαρακτηριστικό των αγώγιμων αντικειμένων σε ηλεκτροστατική ισορροπία, είναι ότι το



ηλεκτρικό πεδίο είναι πιο ισχυρό στις περιοχές της επιφάνειας που έχουν μεγάλη καμπυλότητα. Ας πάρουμε για παράδειγμα μια δομή(που μοιάζει με τις προκείμενες) όπως φαίνεται στο σχήμα αριστερά. Στην δομή αυτή εναποτίθενται αρνητικά φορτισμένα νανοσωματίδια (A, B, C, D). Τα νανοσωματίδια θα κατανεμηθούν με τρόπο τέτοιο, ώστε να μειώσουν την επίδραση των αποθητικών δυνάμεων. Για το λόγο αυτό θα τοποθετηθούν σε θέσεις με αρκετή απόσταση το ένα από το άλλο, αφού οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις είναι αντιστρόφως

ανάλογες με το τετράγωνο της απόστασης. Σε μία κανονική κυκλική δομή οι αποστάσεις των γειτονικών σωματιδίων, θα είναι παντού οι ίδιες. Σε μια δομή όμως, με ακανόνιστο σχήμα, τα σωματίδια τείνουν να συσσωρευτούν, με μεγαλύτερη πυκνότητα, στις περιοχές με τη μεγαλύτερη καμπυλότητα. Τα νανοσωματίδια A και B βρίσκονται πάνω σε επίπεδο σημείο της δομής, και αφού είναι αρνητικά φορτισμένα, θα απωθούνται μεταξύ τους. Η

διεύθυνση των απωστικών δυνάμεων θα είναι κατά μήκος του άξονα που τα συνδέει, δηλαδή παράλληλες στην επιφάνεια.

Αντίθετα, τα σωματίδια C και D βρίσκονται σε σημείο της δομής με μεγάλη καμπυλότητα, και απωθούνται με δυνάμεις επίσης κατά μήκος του άξονα που τα συνδέει. Με τη διαφορά ότι στην περίπτωση αυτή οι δυνάμεις κατευθύνονται υπό γωνία ως προς την επιφάνεια. Αναλύοντας τις απωστικές αυτές δυνάμεις σε συνιστώσες, οι παράλληλες προς την επιφάνεια είναι ασθενέστερες, ενώ οι κάθετες, πιο ισχυρές. Οι παράλληλες συνιστώσες είναι αυτές που αναγκάζουν τα σωματίδια να απομακρύνονται μεταξύ τους, μέχρι να πετύχουν ηλεκτροστατική ισορροπία. Όταν το σύστημα λοιπόν έρχεται σε ισορροπία, όλες οι παράλληλες συνιστώσες των απωστικών δυνάμεων δίνουν μηδενικό άθροισμα. Για την ίδια λοιπόν απόσταση διαχωρισμού, οι παράλληλες συνιστώσες τις απωστικής δύναμης για την περίπτωση των A και B θα είναι μεγαλύτερη (αφού κάθετη συνιστώσα δεν υπάρχει).

Έτσι για την απόκτηση της ισορροπίας των παράλληλων δυνάμεων τα σωματίδια A και B πρέπει να πάρουν μεγαλύτερες αποστάσεις από τα C και D. Τα σωματίδια C και D, από την άλλη πλευρά μπορούν να τοποθετηθούν πιο κοντά μεταξύ τους αφού η παράλληλη συνιστώσα της απωστικής δύναμης είναι ασθενική. Έτσι τελικά στο σημείο μεγάλης καμπυλότητας συσσωρεύεται μια μεγάλη ποσότητα φορτίων [19]. Η μεγάλη αυτή επιφανειακή πυκνότητα φορτίου, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των νανοσωματιδίων είναι κατά κύριο λόγο κάθετες στην επιφάνεια, οδηγεί σε ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου στην περιοχή αυτή μεγάλης καμπυλότητας. Όσο μεγαλύτερη η καμπυλότητα της επιφάνειας, τόσο ισχυρότερο το πεδίο που προκαλείται από μια επιφανειακή πυκνότητα φορτίου. Η ηλεκτροστατική ενέργεια του συστήματος μειώνεται όταν τα σωματίδια συγκεντρώνονται στις κορυφές.

Από την κλασική ηλεκτροδυναμική [20] γνωρίζουμε ότι στην τομή δύο επιπέδων (γωνία), η κατανομή επιφανειακής πυκνότητας φορτίου στο σημείο εκείνο μπορεί να υπολογιστεί από τον εξής τύπο: $\sigma = \frac{\rho}{\alpha_1} \sin \beta$, όπου α_1 είναι μια σταθερά, ρ η απόσταση από το σημείο τομής των επιπέδων, και β είναι η εξωτερική γωνία που σχηματίζουν τα επίπεδα. Για μικρό β , η δύναμη του ρ γίνεται πολύ μεγάλη. Άρα δεν παρατηρείται συσσώρευση κανενός φορτίου σε αυτό το είδος γωνιών. Για $\beta = \pi$ (επίπεδη επιφάνεια), η πυκνότητα φορτίου γίνεται ανεξάρτητη από το ρ . Για $\beta > \pi$, η γωνία γίνεται αιχμή, η δύναμη του ρ αρνητική, και η επιφανειακή πυκνότητα γίνεται πολύ μεγάλη καθώς

το ρ τείνει στο 0. Άρα στην περίπτωση αυτή παρατηρείται μεγάλη συσσώρευση φορτίου στο σημείο της αιχμής.

Καταλήγοντας, από τα πειράματα γίνεται φανερό ότι η μόνη παράμετρος που επηρεάζει πιο πολύ την εστίαση των νανοσωματιδίων είναι το εύρος των γραμμών ρητίνης ή οξειδίου και η καμπυλότητα των κορυφών. Όσο μικρότερο το εύρος των γραμμών, τόσο μεγαλύτερη η καμπυλότητα των κορυφών και άρα πιο ισχυρό το φαινόμενο αυτοεστίασης.

1.3. Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάστηκε μια τεχνική χαμηλού κόστους για την επιλεκτική εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου. Η τεχνική ονομάζεται Fracture Induced Patterning (FIS) [2] και μέσω αυτής κατασκευάστηκαν παράλληλες συστοιχίες γραμμών ρητίνης διαφόρων περιόδων. Με τον τρόπο αυτό λοιπόν, δημιουργήθηκαν δομές ημικυκλικής-τριγωνικής διατομής που σχηματίζουν εναλλάξ κορυφές και κοιλάδες πάνω στο αρχικά ασχημάτιστο υπόστρωμα. Αν και η τεχνική αυτή είναι πολύ απλή στην εφαρμογή της, υστερεί σε κατασκευαστικό επίπεδο μεγάλης κλίμακας. Για το λόγο αυτό αναφέρθηκαν και κλασικές μέθοδοι επεξεργασίας προς την κατασκευή παράλληλων δομών τριγωνικής και τραπεζοειδούς διατομής.

Χρησιμοποιήθηκαν λοιπόν τριών ειδών υποστρώματα, στα οποία έχει γίνει εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου για διαφορετικούς χρόνους :

- Δομές παράλληλων γραμμών σε υπόστρωμα πυριτίου με τη μέθοδο FIS.
- Δομές παράλληλων γραμμών σε υπόστρωμα quartz με τη μέθοδο FIS.
- Παράλληλες δομές τριγωνικής/τραπεζοειδούς διατομής σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου με κλασικές μεθόδους λιθογραφίας και εγχάραξης.

3 Είδη Υποστρώματος : Si (i) → περίοδοι : 1.5 – 12 μm

Quartz (i) → περίοδοι : 2 – 7 μm

SiO₂ (ii) → περίοδοι : 2 μm , 4 μm , 10 μm , 20 μm

Στη συνέχεια τα υποστρώματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την επιλεκτική εναπόθεση των νανοσωματιδίων αργύρου μέσω πηγής magnetron sputtering και βασισμένη στο Inert Gas Aggregation σε όλα τα είδη υποστρωμάτων, για χρόνους εναπόθεσης 2 και 4 min, με τυπικό μέγεθος NPs ~ 5-10 nm, ώστε να μην παρατηρούμε έντονα φαινόμενα συσσώματωσης. Παρατηρήθηκε πως τα νανοσωματίδια δείχνουν επιλεκτικότητα στο να

συσσωρεύονται στα σημεία των κορυφών (ή στα σημεία των αιχμών στις περιπτώσεις των τραπεζοειδών δομών), λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων, και να σχηματίζουν νανορήματα.

1.4. Αναφορές

- [1] S. J. Koh, Strategies for Controlled Placement of Nanoscale Building Blocks, *Nanoscale Res. Lett.*, 2007, 2, 519-545
- [2] L. F. Pease, P. Deshpande, Y. Wang, W. B. Russel, S. Y. Chou, Self-formation of sub-60-nm half-pitch gratings with large areas through fracturing, *Nature Nanotechnology*, Vol 2, 2007, 545-548
- [3] H. Chai, *International Journal of Fracture*, A note on crack trajectory in an elastic strip bounded by rigid substrates, 32, 1987, 211-213
- [4] J. Tang , S. Kollipoulou, D. Tsoukalas, Fabrication of gold nanoparticle lines based on fracture induced patterning, *Microelectron. Eng.* 86, 861–864 (2009)
- [5] S.J.Koh, Strategies for Controlled Placement of Nanoscale Building Blocks, *Nanoscale Res. Lett.*, 2007, 2, 519-545
- [6] T.W.H. Oates, A. Keller, S.Noda, S.Facsco, 2008, Self-Organized metallic nanoparticle and nanowires arrays from ion-sputtered silicon templates, *Applied Physics Letters*, 93, 063106
- [7] M. Krishnan, Z. Petrasek, I. Monch, P. Schuille, 2008, Electrostatic self-assembly of charged colloids and macromolecules in fluidic nanoslit. *Small*, 11, 1900-1906
- [8] www.mantisdeposition.com
- [9] www.wisegeek.com , www.tcbonding.com/sputtering.html
- [10] J. Tang, E. Verreli, D. Tsoukalas, Selective deposition of charged nanoparticles by self-electric focusing effect, *Microelectron. Eng.*, 2009, 86, 898-901
- [11] <http://www.silvernanoparticles.info>
- [12] Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8457
- [13] Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem.B* **2003**, 107, 668–677
- [14] Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley: New York, 1983

[15] Chopra, I. (2007). "The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: a useful development or a cause for concern?". *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* **59** (4): 587–90.

[16] Atiyeh BS, Costagliola M, Hayek SN, Dibo SA (2007). "Effect of silver on burn wound infection control and healing: review of the literature". *Burns* **33** (2): 139–48.

[17] Lansdown AB (2006). "Silver in health care: antimicrobial effects and safety in use". *Current Problems in Dermatology* **33**: 17–34.

[18] Tang J, Verrelli E, Giannakopoulos K, Tsoukalas D: **Electrostatic self-assembly of nanoparticles into ordered nanowire arrays**. *Journal of Materials Research* 2011, **26**: 209-214

[19] www.physicsclassroom.com

[20] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley and Sons, New York 1999

2. Οπτικές Μετρήσεις

2.1. Εισαγωγή – Θεωρία

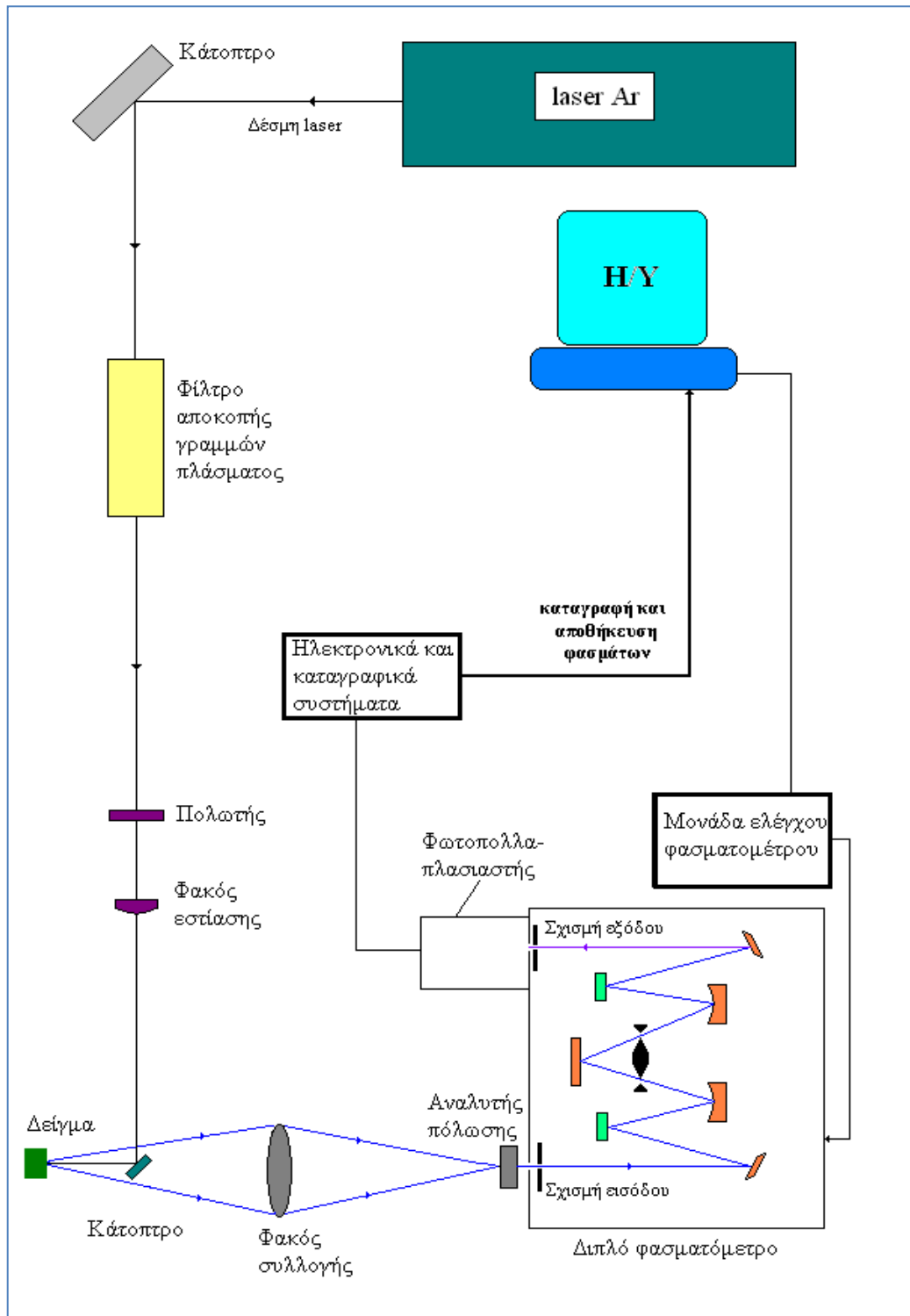
Τα υλικά συστήματα, των οποίων η ανάπτυξη περιγράφεται στο πρώτο μέρος αυτής της εργασίας, μελετώνται με φασματοσκοπία σκέδασης Raman. Στο δεύτερο μέρος της εργασίας παρουσιάζεται αυτή η φασματοσκοπική μελέτη. Πριν την περιγραφή και την ανάλυση των αποτελεσμάτων αυτής της μελέτης, παρουσιάζονται οι βασικές έννοιες και οι μηχανισμοί που εμπλέκονται σε αυτή την ανάλυση, όπως το φαινόμενο Raman, οι ταλαντώσεις πλάσματος και η έννοια των επιφανειακών πλασμονίων, και ο συνδυασμός τους, μέσω της προσρόφησης οργανικών μορίων (διάλυμα ροδαμίνης R6G) σε μεταλλικά νανοσωματίδια, ο οποίος επιφέρει μεγάλη ενίσχυση της έντασης Raman, γνωστή ως επιφανειακή ενίσχυση σκέδασης Raman (SERS = Surface Enhanced Raman Scattering).

2.1.1. Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία φασματοσκοπική τεχνική η οποία βασίζεται στην μη-ελαστική σκέδαση φωτός από κάποιο υλικό σύστημα. Με τον όρο μη-ελαστική σκέδαση αποδίδουμε το γεγονός ότι η συχνότητα των σκεδαζόμενων φωτονίων είναι διαφορετική από την συχνότητα των φωτονίων με τα οποία ακτινοβολείται το προς μελέτη υλικό σύστημα. Η διαφοροποίηση αυτή της συχνότητας ονομάζεται φαινόμενο Raman. Η διαφορά αυτή σε συνδυασμό και με άλλα χαρακτηριστικά των εμπλεκόμενων ακτινοβολιών, όπως η σχέση των πολώσεων διεγείρουσας και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, καθώς και η γωνιακή κατανομή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας παρέχει πληροφορίες σχετικά με συλλογικές ή και μονοσωματιδιακές κινήσεις (γενικότερα, με τη δυναμική) των δομικών στοιχείων του συστήματος [1]. Η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη στερεών, υγρών και αέριων δειγμάτων.

Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο για τη μη καταστρεπτική, ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των υλικών που περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα, όπως ανόργανα και οργανικά υλικά, υλικά τεχνολογικού ενδιαφέροντος (διηλεκτρικά, ημιαγωγούς, υπεραγωγούς), βιολογικά υλικά και συστήματα βιοφυσικού και βιοϊατρικού ενδιαφέροντος, από τα φαρμακευτικά υλικά υψηλής καθαρότητας, μέχρι δείγματα ιστού και ανακυκλώσιμα πολυμερή. Αρχικά οι μετρήσεις Raman είναι απλές στην διεξαγωγή τους: μια έντονη μονοχρωματική πηγή φωτός (laser) ακτινοβολεί ένα δείγμα και το σκεδαζόμενο φως συλλέγεται και αναλύεται ως προς τη συχνότητα (συνήθως) αλλά και

ως προς τα χαρακτηριστικά πόλωσης και γωνιακής κατανομής (σε ειδικότερες περιπτώσεις μελέτης ή εφαρμογών). Μία τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman φαίνεται στο Σχ. 2.1.



Σχήμα 2.1 : Σχηματική απεικόνιση της διάταξης της φασματοσκοπίας Raman.

Εκτός από την οπτική προσβασιμότητα του δείγματος για τα οπτικά διέγερσης και ανίχνευσης, συνήθως δεν απαιτείται κάποια άλλη ειδική προετοιμασία του, (αν και, σε ειδικές περιπτώσεις, η λείανση ή η τομή του είναι συνυφασμένες με συγκεκριμένες εφαρμογές χαρακτηρισμού υλικών με φασματοσκοπία Raman. Το γεγονός αυτό έχει σημαντικά πλεονεκτήματα χρόνου και κόστους όσον αφορά βιομηχανικές εφαρμογές, καθώς επίσης καθιστά δυνατό τον μη καταστρεπτικό χαρακτηρισμό σπανίων, εύθραυστων ή και απρόσιτων δειγμάτων [1].

Το φαινόμενο Raman μπορεί να περιγραφεί ως αποτέλεσμα της πόλωσης που επάγεται, από το ηλεκτρικό πεδίο της μονοχρωματικής ακτινοβολίας διέγερσης, σε ένα υλικό σύστημα του οποίου η πολωσιμότητα είναι περιοδική συνάρτηση του χρόνου λόγω εσωτερικών βαθμών ελευθερίας, (συνήθως, κανονικών τρόπων ταλάντωσης, για τα μοριακά συστήματα, και πλεγματικών ταλαντώσεων-φωνονίων, για τα κρυσταλλικά συστήματα). Το ακτινοβολούμενο πεδίο είναι ανάλογο του τετραγώνου της χρονικά μεταβαλλόμενης πόλωσης, η οποία έχει τη μορφή

$$\vec{P} = \tilde{a}\vec{E},$$

όπου \tilde{a} : η πολωσιμότητα (ανά μόριο, ανά μονάδα όγκου, ή ανά μοναδιαία κυψελίδα, αντίστοιχα), και

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(\omega_i t)$$

το ηλεκτρικό πεδίο της εισερχόμενης (i=incident) διεγείρουσας ακτινοβολίας.

Η πολωσιμότητα εξαρτάται, κατά βάση, από τη δομή του υλικού, υφίσταται όπως χρονικές διακυμάνσεις, οι οποίες είναι συναρτήσεις των διεγέρσεων που υπάρχουν στο υλικό, λόγω των βαθμών ελευθερίας του και της πεπερασμένης θερμοκρασίας στην οποία βρίσκεται. Επειδή οι μεταβολές της πολωσιμότητας, λόγω εσωτερικών διεγέρσεων, είναι μικρές, ποσοστιαία, σε σχέση με την αδιατάρακτη τιμή της, μπορούμε να αναπτύξουμε, για κάθε διέγερση, σε πρώτη τάξη κατά Taylor, γύρω από την κατάσταση ισορροπίας. Αν οι διεγέρσεις, στις οποίες αναφερόμαστε, είναι κανονικοί τρόποι κίνησης, τότε χαρακτηρίζονται από μία συγκεκριμένη συχνότητα, οπότε

$$\tilde{a} = \tilde{a}_0 + \left. \frac{\partial \tilde{a}}{\partial Q_1} \right|_{Q_1=0} Q_1 = \tilde{a}_0 + \left[\left. \frac{\partial \tilde{a}}{\partial Q_1} \right|_{Q_1=0} Q_{01} \right] \sin(\omega_{01} t).$$

Συνδυάζοντας τις τρεις τελευταίες σχέσεις, έχουμε

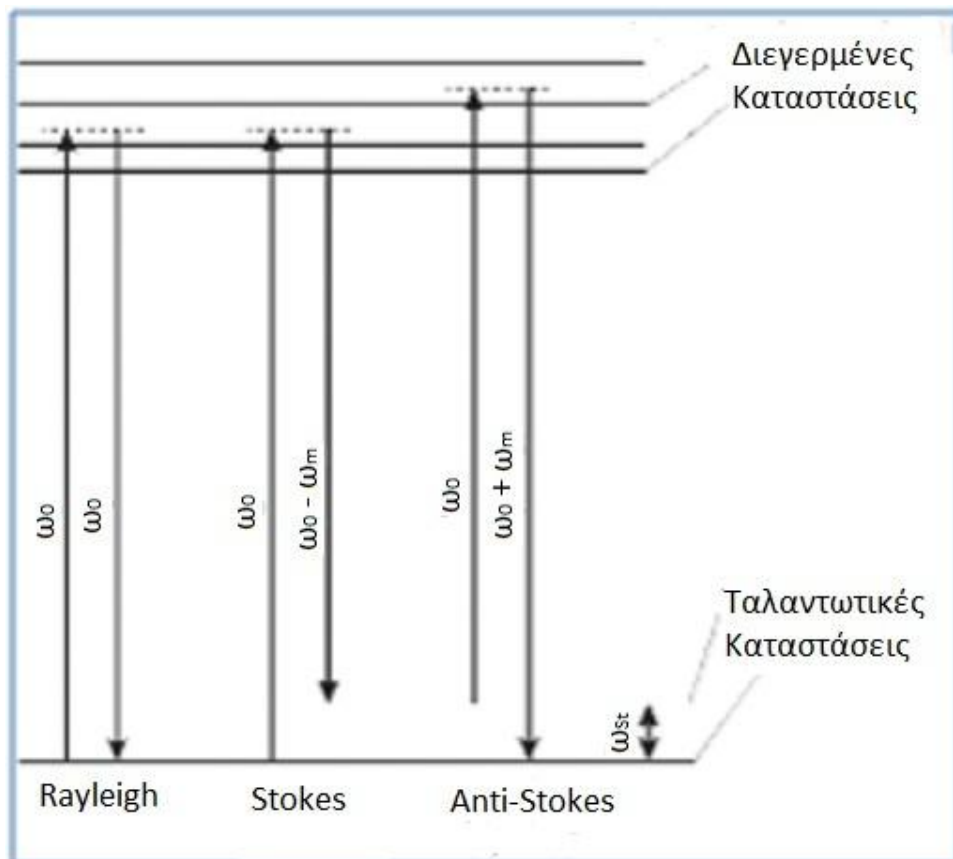
$$\vec{P} = \tilde{\alpha}_0 + \tilde{\beta} \sin(\omega_{01}t) \vec{E}_0 \sin(\omega_i t) = \tilde{\alpha}_0 \vec{E}_0 \sin(\omega_i t) + \tilde{\beta} \vec{E}_0 \sin(\omega_{01}t) \sin(\omega_i t)$$

$$\vec{P} = \tilde{\alpha}_0 \vec{E}_0 \sin(\omega_i t) + \frac{\tilde{\beta} \vec{E}_0}{2} \left[\cos(\omega_i - \omega_{01} t) - \cos(\omega_i + \omega_{01} t) \right], \quad (1)$$

όπου

$$\beta = \left[\frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial Q_1} \Big|_{Q_1=0} Q_{01} \right].$$

Στη σχέση (1), ο πρώτος όρος με συχνότητα ω_i είναι αυτός ο οποίος χαρακτηρίζεται ως ελαστική σκέδαση (Rayleigh), ενώ οι δύο επόμενοι όροι περιγράφουν τις συνιστώσες Stokes ($\omega_i - \omega_{01}$) και Antistokes ($\omega_i + \omega_{01}$), αντίστοιχα, της μη-ελαστικής σκέδασης Raman. Οι εσωτερικές διεγέρσεις Q , για τις οποίες $\beta \neq 0$, χαρακτηρίζονται ως ενεργές κατά Raman διεγέρσεις και δίνουν σκέδαση Raman με ένταση ανάλογη προς το τετράγωνο του β .



Σχήμα 2.2 :Ενεργειακές μεταβάσεις κατά την κβαντομηχανική περιγραφή της ελαστικής σκέδασης (Rayleigh) και της μη-ελαστικής σκέδασης Raman (Stokes και Antistokes).

Στην κβαντομηχανική ανάλυση του φαινομένου, που, κατά μία περιγραφή, αποδίδεται διαγραμματικά από το Σχήμα 2.2, η στιγμιαία «απορρόφηση» ενός φωτονίου διέγερσης (ω_0), προκαλεί μετάβαση από τη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση σε μία «δυνάμει» ηλεκτρονιακή ψευδοκατάσταση (διακεκομμένη γραμμή, στο ίδιο Σχήμα). Η μετάβαση αυτή ακολουθείται από μία αποδιέγερση, προς τη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση, και επανεκπομπή ακτινοβολίας. Όταν η τελική ηλεκτρονιακή κατάσταση του συστήματος είναι εμπλουτισμένη, ως προς την αρχική, κατά μία ταλαντωτική κατάσταση με ενέργεια $h\omega_m$ τότε το επανεκπεμπόμενο φωτόνιο έχει ενέργεια ελαττωμένη κατά την ίδια ποσότητα (σκέδαση Stokes $h\omega_{Stokes} = h(\omega_0 - \omega_m)$). Στην αντίθετη περίπτωση, που η αρχική ηλεκτρονιακή κατάσταση του συστήματος είναι εμπλουτισμένη, ως προς την τελική, κατά μία ταλαντωτική κατάσταση με ενέργεια $h\omega_m$, τότε το επανεκπεμπόμενο φωτόνιο έχει ενέργεια αυξημένη κατά την ίδια ποσότητα (σκέδαση Antistokes $h\omega_{AntiStokes} = h(\omega_0 + \omega_m)$).

Το ποσοστό του προσπίπτοντος φωτός που παράγει σήμα ανελαστικής σκέδασης Raman με συχνότητες $\omega_0 \pm \omega_m$, είναι της τάξης του 0,001% [2].

2.1.2. Πλασμόνια (Plasmons)

Τα βασικά χαρακτηριστικά των μεταλλικών νανοσωματιδίων, των οποίων η ανάπτυξη περιγράφεται στο πρώτο μέρος της εργασίας, είναι ο μεταλλικός τους χαρακτήρας και οι νανομετρικές τους διαστάσεις. Όπως όλα τα μεταλλικά συστήματα, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι και τα μεταλλικά νανοσωματίδια αποτελούνται από θετικά ιόντα που περιβάλλονται από μια θάλασσα ελεύθερων ηλεκτρονίων, αποτελώντας μια κατάσταση της ύλης που είναι γνωστή ως πλάσμα. Επιπλέον, το ποσοστό των ατόμων της επιφάνειας, ως προς τα άτομα που βρίσκονται στο εσωτερικό των σωματιδίων, αυξάνει με την μείωση του μεγέθους των σωματιδίων ως $\frac{1}{L}$, όπου L η τυπική διάσταση των σωματιδίων. Άρα, σε κλίμακα νανομέτρων, ο ρόλος των επιφανειακών ατόμων είναι ιδιαίτερα σημαντικός [3]. Όσον αφορά στο πλάσμα ιόντων και ελεύθερων ηλεκτρονίων, που απαντά στα μέταλλα, αν αυτό διεγερθεί με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, αρχίζει να εκτελεί μία ταλάντωση που είναι γνωστή ως ταλάντωση πλάσματος, (στην κβαντομηχανική εικόνα, οι αντίστοιχες ψευδο-σωματιδιακές διεγέρσεις είναι γνωστές ως πλασμόνια).

Στην περίπτωση των μεταλλικών νανοσωματιδίων, γίνεται σημαντική η επιφανειακή συνιστώσα του πλάσματος (επιφανειακά πλασμόνια), η διέγερση της οποίας έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ισχυρών τοπικών Η/Μ πεδίων, τα οποία συνεισφέρουν στον έναν από τους μηχανισμούς επιφανειακής ενίσχυσης της σκέδασης Raman (SERS), όπως θα

δούμε παρακάτω. Όπως όλα τα ταλαντούμενα συστήματα, έτσι και τα επιφανειακά πλασμόνια έχουν μια συχνότητα συντονισμού, στην οποία υφίστανται την αποτελεσματικότερη διέγερση. Έτσι λοιπόν, αν το εισερχόμενο φως διεγείρει τα πλασμόνια στο συντονισμό τους, παρατηρείται μια περαιτέρω ενίσχυση του τοπικού Η/Μ πεδίου γύρω από το μεταλλικό νανοσωματίδιο. Σε αυτή την περίπτωση έχουμε επιφανειακή ενίσχυση σκέδασης Raman σε συντονισμό (SERS=SE-Resonance-RS).

Μέταλλα όπως ο χρυσός, ο άργυρος, ο χαλκός και το αλουμίνιο είναι γνωστά για τις ιδιαίτερες οπτικές τους ιδιότητες σε σχέση με τα συνήθη διηλεκτρικά. Αυτές οι ιδιαίτερες οπτικές ιδιότητες, μαζί με άλλες φυσικές (όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα), όλες έχουν την ίδια κοινή πηγή : τα ελεύθερα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Τα ελεύθερα αυτά ηλεκτρόνια του μετάλλου κινούνται ανάμεσα από τα θετικά ιόντα, τα οποία εξασφαλίζουν την συνολική ουδετερότητα. Αυτό εξ ορισμού δημιουργεί μια κατάσταση πλάσματος και ονομάζεται πλάσμα ελεύθερων ηλεκτρονίων (free-electron plasma) ή πλάσμα στερεάς κατάστασης (solid-state plasma). Η οπτική απόκριση του πλάσματος των ελεύθερων ηλεκτρονίων διέπει όλες τις οπτικές ιδιότητες των μετάλλων, τουλάχιστον στο ορατό μέρος του φάσματος, όπου βρίσκονται και οι χαρακτηριστικές ενέργειες συντονισμού [4].

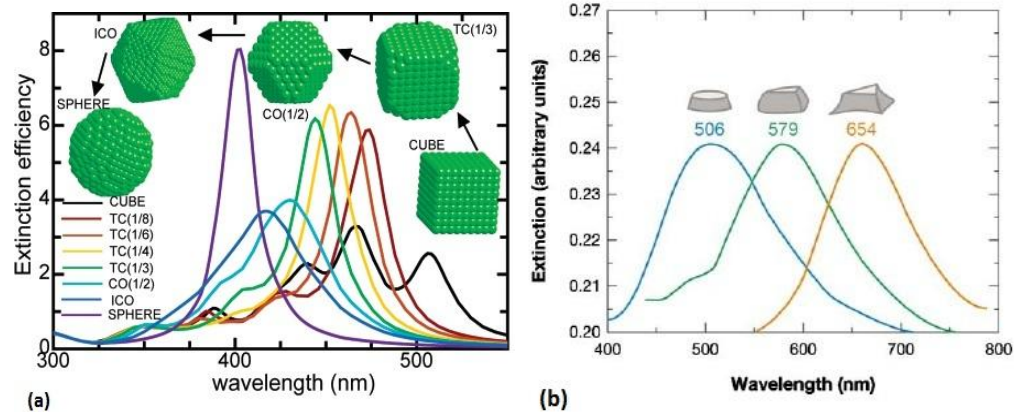
Τα μεταλλικά νανοσωματίδια, συνήθως το ασήμι και ο χρυσός αλληλεπιδρούν με την ορατή ακτινοβολία και δημιουργούν μια συλλογική ταλάντωση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας, που ονομάζεται πλασμόνιο. Σε συγκεκριμένα μήκη κύματος φωτός τα επιφανειακά πλασμόνια οδηγούνται σε συντονισμό και απορροφούν ισχυρά ή σκεδάζουν το προσπίπτον φως. Η μέγιστη απορρόφηση του φωτός από τα πλασμόνια έχει βρεθεί να εξαρτάται από παραμέτρους όπως το μέγεθος, το σχήμα και το διηλεκτρικό περιβάλλον [5]. Η ισχυρή αυτή σύζευξη των πλασμονικών διεγέρσεων των μεταλλικών νανοσωματιδίων με το φως, είναι η βάση για το νέο σχετικά πεδίο που αναφέρεται με τον όρο πλασμονική (Plasmonics, κατά το Ηλεκτρονική =Electronics).

Ένας τρόπος για να μελετηθεί η εξασθένιση του φωτός μέσα από νανοσωματίδια είναι η οριζοντιώδη στατική προσέγγιση (quasistatic approximation) για την περίπτωση σφαιρικών νανοσωματιδίων που έχουν διαστάσεις πολύ μικρότερες από το μήκος κύματος του φωτός (5-100nm). Για νανοσωματίδια τέτοιων διαστάσεων μπορεί κανείς να θεωρήσει ότι η ηλεκτρική συνιστώσα του φωτός δεν μεταβάλλεται χωρικά αλλά μόνο αρμονικά συναρτήσει του χρόνου. Η οπτική απόκριση του υλικού περιγράφεται μέσω της

πολωσιμότητας α του κάθε νανοσωματιδίου. Συμφωνα με το μοντέλο του Mie η πολωσιμότητα δίνεται από τον τύπο: $\alpha = 4\pi d^3 \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0}$ όπου ϵ είναι η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά του μετάλλου και ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού μέσα στο οποίο βρίσκονται τα νανοσωματίδια [6]. Ο αριθμός α είναι πραγματικός, οπότε στην περίπτωση του συντονισμού ισχύει: $\epsilon' + i\epsilon'' + 2\epsilon_0 = 0 \rightarrow (\epsilon' + 2\epsilon_0) + i\epsilon'' = 0$. Δηλαδή το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του μετάλλου είναι ίσο με $-2\epsilon_0$, ενώ στον παρονομαστή απομένει το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του μετάλλου, το οποίο εκφράζει τις απώλειες. Όσο μικρότερος είναι ο παράγοντας αυτός, τόσο οξύτερος είναι ο συντονισμός. Μεγαλύτερες τιμές του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς έχουν σαν συνέπεια το πλάτος της καμπύλης εξασθένισης, και την μείωση της μέγιστης τιμής της. Από την εξίσωση της πολωσιμότητας φαίνεται ότι αυτή εξαρτάται από τη διάμετρο d των σωματιδίων. Πράγματι, το μοντέλο του Mie προβλέπει πως όταν η διάμετρος των νανοσωματιδίων αυξάνεται από 5 μέχρι 100 nm, το μήκος κύματος του μεγίστου του φάσματος εξασθένισης μετατοπίζεται κατά ~50 nm προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η μετατόπιση αυτή είναι πολύ μικρή σε σύγκριση με την μετατόπιση που παρατηρείται λόγω της αλλαγής του σχήματος των νανοσωματιδίων, όπως θα συζητηθεί παρακάτω. Μπορεί λοιπόν κανείς να πει ότι η οπτική συμπεριφορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων καθορίζεται από το σχήμα και πολύ λιγότερο από το μέγεθός τους. Όταν η διηλεκτρική σταθερά του περιβάλλοντος μέσου αυξάνεται, το μέγιστο της εξασθένισης μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος, για τον εξής λόγο: τα ταλαντούμενα ελεύθερα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια της μεταλλικής σφαίρας επάγουν φορτία πόλωσης στο διηλεκτρικό και έτσι η δύναμη επαναφοράς που ασκείται στα ελεύθερα ηλεκτρόνια μειώνεται. Όμως μικρότερη δύναμη επαναφοράς σημαίνει μικρότερη συχνότητα συντονισμού και άρα μεγαλύτερο μήκος κύματος του φάσματος εξασθένισης.

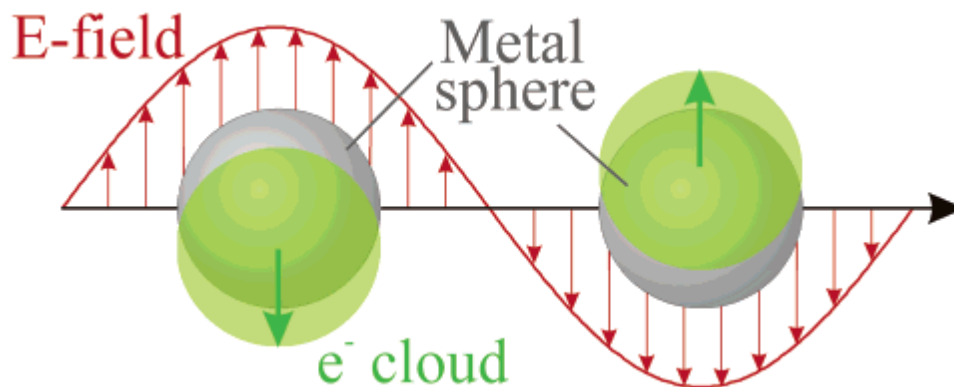
Τα θεωρητικά μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί μέχρι τώρα δίνουν προβλέψεις για την περίπτωση που τα νανοσωματίδια είναι σφαιρικά ή σφαιροειδή [7]. Γενικά η συχνότητα συντονισμού των πλασμονίων καθορίζεται από την τιμή της δύναμης επαναφοράς και επειδή τα πλασμόνια είναι ταλαντώσεις των ελευθερών ηλεκτρονίων στην επιφάνεια αναμένεται να παίζει σημαντικό ρόλο το σχήμα των νανοσωματιδίων. Όσο πιο επιμήκη είναι τα νανοσωματίδια ή εμφανίζουν αιχμές, τόσο το μήκος κύματος των πλασμονικών συντονισμών μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα μήκη. Στο Σχήμα 2.3 φαίνονται τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών που έχουν γίνει για την εξάρτηση της μορφής

του φάσματος εξασθένισης ανάλογα με το σχήμα των νανοσωματιδίων αριστερά και δεξιά φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα.



Σχήμα 2.3 : (a) το φάσμα εξασθένισης για διάφορα σχήματα νανοσωματιδίων, αλλά με παραπλήσιες διαστάσεις [8], (b) αποτελέσματα μετρήσεων εξασθένισης για νανοσωματίδια αργύρου παραπλήσιων διαστάσεων και διαφορετικών σχημάτων [9].

Υπάρχουν δύο σημαντικοί τύποι πλασμονίων : επιφανειακά εντοπισμένα πλασμόνια-πολαριτόνια (localized surface plasmon-polaritons (LSPP ή LSP)) και επιφανειακά διαδιδόμενα πλασμόνια-πολαριτόνια (propagating surface Plasmon-polariton (PSPP)). Τα LSPP είναι συλλογικές ταλαντώσεις ηλεκτρονίων μεταλλικών νανοσωματιδίων που διεγείρονται από φως και παρουσιάζουν ενίσχυση πεδίου στα μήκη κύματος συντονισμού. Τα PSPP είναι οι συλλογικές ταλαντώσεις των ηλεκτρονίων οι οποίες διαδίδονται κατά μήκος της επιφάνειας του μεταλλικού υποστρώματος.



Σχήμα 2.4 : Όταν ένα μικρό σφαιρικό μεταλλικό νανοσωματίδιο ακτινοβολείται, το ταλαντούμενο ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί συντονισμένη ταλάντωση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Όταν το νέφος ηλεκτρονίων μετακινείται ως προς τον πυρήνα, προκύπτει μια δύναμη επαναφοράς λόγω της αλληλεπίδρασης Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων και του πυρήνα. Η δύναμη αυτή προκαλεί την ταλάντωση του νέφους των ηλεκτρονίων. [5]

2.1.3. Το φαινόμενο της επιφανειακής ενίσχυσης σκέδασης Raman (SERS) – Βασικές αρχές

Η διαπίστωση του φαινομένου της επιφανειακής ενίσχυσης της σκέδασης Raman (Surface Enhanced Raman Scattering-SERS) από διαλύματα οργανικών ενώσεων, όταν προσροφώνται σε τραχείες μεταλλικές επιφάνειες, έχει ανοίξει ένα ευρύ πεδίο έρευνας τόσο στη φυσική, όσο και στη χημεία των διεπιφανειών (interfaces), και στη φασματοσκοπία Raman [10, 11]. Μέχρι σήμερα ένας μεγάλος αριθμός πειραματικών δεδομένων έχει συσσωρευθεί, τα οποία οδηγούν σε μία γενικά αποδεκτή θεωρητική εξήγηση του σημαντικού αυτού φαινομένου [12].

Αρχικά, οι πλασμονικοί συντονισμοί είναι αυτοί που καθιστούν εφικτό το SERS, και θεωρούνται η πηγή της ενίσχυσης του φαινομένου αυτού. Τα πλασμόνια είναι λοιπόν ο πυρήνας του ηλεκτρομαγνητικού φαινομένου και ενίσχυσης του SERS. Μεταξύ των παραμέτρων που επηρεάζουν ένα πείραμα SERS, υπάρχουν δύο που παίζουν ιδιαίτερο ρόλο: το είδος του μορίου προς ανίχνευση (the probe), και η μεταλλική δομή (υπόστρωμα) πάνω στην οποία αυτό προσροφάται (the SERS substrate). Καλά υποστρώματα γενικά θεωρούνται αυτά τα οποία δίνουν ισχυρό συντονισμό πλασμονίων, στην περιοχή των συχνοτήτων διέγερσης και, όπως θα δούμε στη συνέχεια, παράγουν μεγαλύτερη ενίσχυση σήματος [4].

Η τεχνική SERS είναι μια φασματοσκοπική τεχνική Raman, η οποία παρέχει αρκετά ενισχυμένο σήμα από ενεργές-κατά Raman διεγέρσεις αναλυτών που έχουν προσδεθεί σε ειδικά διαμορφωμένες μεταλλικές επιφάνειες. Αυξήσεις της έντασης του σήματος Raman έχουν παρατηρηθεί της τάξης του 10^4 - 10^6 και μπορεί να φτάσουν και τις τάξεις του 10^8 - 10^{14} για κάποια συστήματα [13]. Η επιλεκτικότητα του SERS σχετικά με το επιφανειακό σήμα, προκύπτει από την παρουσία μηχανισμών ενίσχυσης, μόνο στην επιφάνεια.

Υπάρχουν δύο κύριοι μηχανισμοί ενίσχυσης που περιγράφονται στην βιβλιογραφία: ο ηλεκτρομαγνητικός και ο χημικός μηχανισμός. Αν λάβουμε υπόψη μας τον όρο που αφορά τη μη-ελαστική σκέδαση Raman, στη σχέση (1) της παραγράφου 2.1.1,

$$\vec{P}_{Raman} = \frac{\tilde{\beta}\vec{E}_0}{2} \left[\cos(\omega_i - \omega_{01} t) - \cos(\omega_i + \omega_{01} t) \right],$$

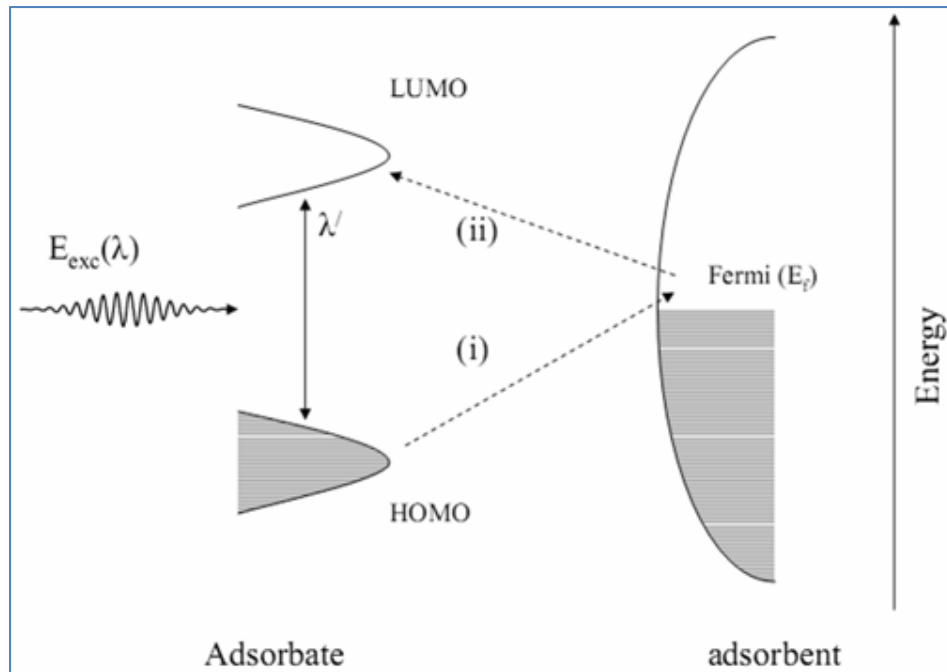
είναι φανερό ότι η ενίσχυση της σκεδαζόμενης έντασης μπορεί να επηρεασθεί από την τιμή δύο παραμέτρων. Η μία παράμετρος είναι το πλάτος \vec{E}_0 του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου,

στην περιοχή του σκεδάζοντος μορίου. Η άλλη παράμετρος είναι ανάλογη με την παράγωγο της πολωσιμότητας του σκεδάζοντος μορίου, ως προς την κανονική μεταβλητή της ενεργού-κατά-Raman διέγερσης και με το πλάτος διέγερσης

$$\beta = \left[\frac{\partial \tilde{a}}{\partial Q_1} \Big|_{Q_1=0} \quad Q_{01} \right].$$

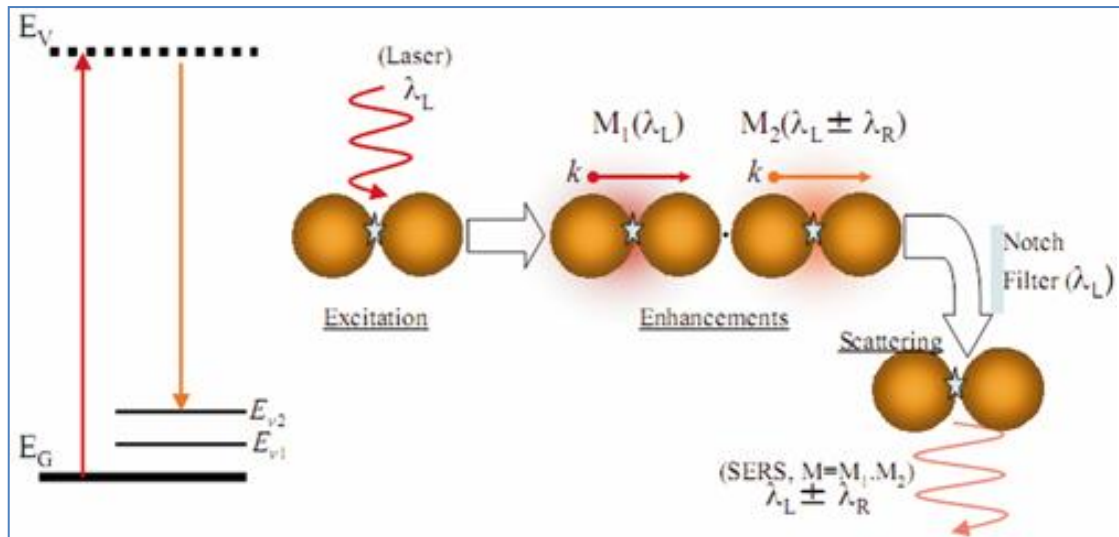
Σύμφωνα με τις επικρατέστερες αντιλήψεις, σχετικά με τους μηχανισμούς στους οποίους οφείλεται το φαινόμενο SERS, η παρουσία των μεταλλικών νανοσωματιδίων, (γενικότερα, νανοδομών), επηρεάζει και τους δύο αυτούς παράγοντες. Κυρίαρχος είναι ο ηλεκτρομαγνητικός μηχανισμός, κατά τον οποίον, η διέγερση επιφανειακών πλάσμονίων, από την προσπίπτουσα ακτινοβολία, στις μεταλλικές νανοδομές, προκαλεί αύξηση, κατά πολλές τάξεις μεγέθους, στην τιμή του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου. Η αύξηση αυτή οφείλεται στο πεδίο που επανεκπέμπεται από τα μεταλλικά νανοσωματίδια λόγω της επαγόμενης ταλάντωσης πλάσματος, που τα καθιστά νανοσκοπικές κεραιές ακτινοβολίας, πάνω στις οποίες έχουν προσδεθεί τα σκεδάζοντα μόρια.

Εξίσου ενδιαφέρον, από άποψη φυσικοχημείας, αλλά λιγότερος σημαντικός από ποσοτική άποψη θεωρείται ότι είναι οχημικός μηχανισμός, ο οποίος φαίνεται ότι συμβάλλει κατά μία ή δύο τάξης μεγέθους στην συνολική αύξηση της σκεδαζόμενης έντασης [14]. Ο χημικός μηχανισμός επηρεάζει την παράγωγο της πολωσιμότητας και σχετίζεται με την δυνατότητα ανταλλαγής φορτίου ανάμεσα στις ηλεκτρονιακές καταστάσεις του μορίου και στην στάθμη Fermi της επιφάνειας στην οποία προσδένεται το μόριο. Κατά μία περιγραφή του χημικού μηχανισμού, η αλληλεπίδραση του μορίου που προσδένεται στην επιφάνεια με τα νανοσωματίδια, οδηγεί στη μεταφορά φορτίου από το μόριο στις κενές στάθμες της μεταλλικής επιφάνειας ή από τα κατειλημμένα ενεργειακά επίπεδα της επιφάνειας προς το μόριο [11].



Σχήμα 2.5 : Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων σύζευξης μορίου και συστήματος που προσδένεται. Το υψηλότερο κατειλημμένο (HOMO) και το χαμηλότερο μη κατειλημμέν (LUMO) 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 που και σχετίζεται με τις μοριακές καταστάσεις. [15]

Πολύ μεγάλες ενισχύσεις του σήματος αποδίδονται, επίσης, στην διπλή ενίσχυση των τοπικών ηλεκτρομαγνητικών πεδίων, ως μια παραλλαγή του ηλεκτρομαγνητικού μηχανισμού, που παρουσιάζεται στο σχήμα 2.6. Έχει παρουσιαστεί από τον Pettinger [16] μια κβαντομηχανική προσέγγιση για τις επιφανειακά ενισχυμένες διαδικασίες, η οποία συνοψίζεται σε δύο μηχανισμούς ενίσχυσης : “ α) αλληλεπίδραση προσπίπτοντος φωτονίου-LSPR και β) αλληλεπίδραση σκεδαζόμενου φωτονίου- LSPR. Συνοπτικά, η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου που ακτινοβολεί την επιφάνεια, σκεδάζεται από το μόριο που προσδένεται σε αυτή, λόγω της αλληλεπίδρασης διπόλου- διπόλου (LSPR), όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6 (M1). Την ίδια στιγμή, τα σκεδαζόμενα φωτόνια από το μόριο, βρίσκονται σε συντονισμό με τα πλάσμονια, επειδή το μήκος κύματός τους είναι κοντά σε αυτά των φωτονίων που προσπίπτουν. Έτσι το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο ενισχύεται περαιτέρω(Σχήμα2.6,M2)”[15].



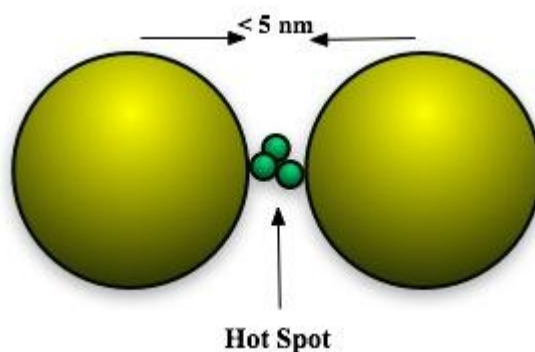
Σχήμα 2.6 : Αριστερά παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα της διαδικασίας σκέδασης Raman. Δεξιά φαίνεται το σχηματικό διάγραμμα της διπλής ηλεκτρομαγνητικής ενίσχυσης του SERS [15].

Το SERS παρατηρείται κατά κύριο λόγο για αναλύτες που απορροφούνται από ευγενή μέταλλα (Au, Ag, Cu) ή αλκαλικές επιφάνειες (Li, Na, K) με μήκος κύματος διέγερσης κοντά στην ορατή περιοχή [17]. Η σημασία του SERS είναι ότι η επιφανειακή επιλεκτικότητα και ευαισθησία εκτείνει την χρησιμότητα της φασματοσκοπίας Raman σε ένα ευρύ φάσμα διεπιφανειακών συστημάτων (όπως βιολογικά- οργανικά, ηλεκτροχημικά κλπ), τα οποία προηγουμένως ήταν απρόσιτα στην RS, λόγω στο ότι δεν είναι επιφανειακά ευαίσθητη ως τεχνική. Ένα ακόμα προσόν της τεχνικής SERS είναι ότι διεξάγεται σε συνθήκες περιβάλλοντος, είναι αρκετά ευαίσθητη και διακρίνεται από επιφανειακή επιλεκτικότητα [18].

2.1.4. Περιοχές ισχυρού τοπικού ηλεκτρικού πεδίου (Hot Spots= «Θερμές Κηλίδες»)

Έχει καταγραφεί από διάφορες ομάδες, πως οι τεράστιες ενισχύσεις που παρατηρούνται στο SERS και επιτρέπουν την ανίχνευση ενός μορίου, συμβαίνουν σε πολύ συγκεκριμένες θέσεις, οι οποίες ονομάζονται hot spots. Τα hot spots εντοπίζονται στις επαφές ή τα κενά μεταξύ δύο ή περισσότερων νανοσωματιδίων που βρίσκονται αρκετά κοντά μεταξύ τους και στα οποία δημιουργούνται τεράστιες ηλεκτρομαγνητικές ενισχύσεις σε σχέση με τα μεμονωμένα σωματίδια. Η κατασκευή υποστρωμάτων SERS που περιέχουν hot spots, είναι συνυφασμένη με την τυχαία συσσωμάτωση κολλοειδών διαλυμάτων αργύρου και χρυσού, υπό την παρουσία κάποιου άλατος. Ειδικότερα, τα hot spots οφείλονται στα ισχυρά ηλεκτρομαγνητικά πεδία που δημιουργούνται, στα σημεία έντονης

χωρικής γεινίασης των μεταλλικών νανοσωματιδίων, λόγω της εγγύτητας των αμοιβαίων «φορτίων ειδώλων» τα οποία επάγονται ως αποτέλεσμα των πλασμονικών ταλαντώσεων που διεγείρει η προσπίπτουσα ακτινοβολία. Αυτά τα ηλεκτρομαγνητικά πεδία οδηγούν σε τεράστιους παράγοντες ενίσχυσης Raman, επιτρέποντας την ανίχνευση και ταυτοποίηση μεμονωμένων μορίων σε συνθήκες περιβάλλοντος [19, 20, 21].



Σχήμα 2.7 : Εικόνα μορίων παγιδευμένων μεταξύ νανοσωματιδίων, που δημιουργούν ένα hot spot [Nano-optical materials group, UNC]

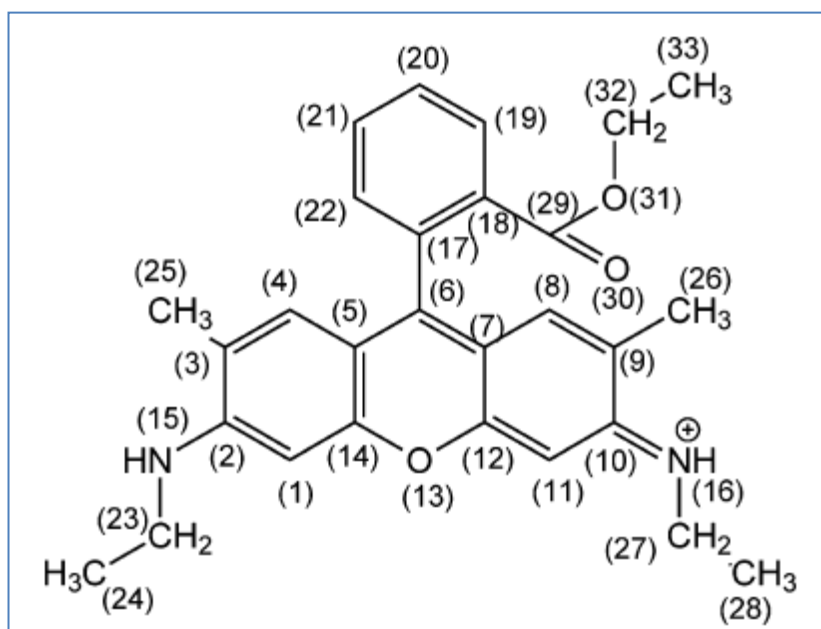
Με βάση την συνέργεια ανάμεσα στους γειτονικούς πλασμονικούς ταλαντωτές, το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό, επίσης, ως συζευγμένος πλασμονικός συντονισμός (coupled Plasmon resonance): δεν είναι μόνο η κυρίαρχη πηγή για την δημιουργία των hot spots, αλλά παρέχει επίσης έναν τρόπο ρύθμισης της συχνότητας συντονισμού. Τα μεγαλύτερα σήματα SERS πιστεύεται λοιπόν ότι προέρχονται από τα hot spots- χωρικά εντοπισμένοι συντονισμοί επιφανειακών πλασμονίων-, όπου το ηλεκτρικό πεδίο του laser μπορεί να φτάσει σε πολύ μεγάλες τοπικές ενισχύσεις. Τα hot spots σε πολλές περιπτώσεις σχετίζονται με αλληλεπιδράσεις δύο σωματιδίων (διμερών), αν και υπάρχουν πολλοί θεωρητικοί λόγοι που υποδεικνύουν ότι μπορούν να παραχθούν από συλλογικές διεγέρσεις, με μια πολύ πιο έμμεση σχέση με την τοπολογία των μεταλλικών νανοδομών. Η κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων των hot spots βρίσκεται στο επίκεντρο των πιθανών εφαρμογών του SERS [22].

Έχει υποστηριχθεί επανειλημμένα στη βιβλιογραφία πως τα hot spots θα μπορούσαν να είναι χωρικά εντοπισμένα σε ένα κλάσμα του μήκος κύματος του laser (λ) [23]. Αυτή είναι μια ενδιαφέρουσα ιδιότητα για διαφόρους λόγους : i) αποκαλύπτει κάτι σχετικά με τη φύση του εντοπισμού των πλασμονικών συντονισμών, ii) θα μπορούσε να εξηγήσει την ύπαρξη της τεράστιας ηλεκτρομαγνητικής ενίσχυσης (10^{12} - 10^{15}) και iii) θα μπορούσε να θέσει τα όρια της χωρικής διακριτικής ικανότητας του SERS ως εναλλακτικό εργαλείο μικροσκοπίας με υψηλή χημική επιλεκτικότητα [24-26].

2.1.5. Ροδαμίνη

Οι οργανικές βαφές (dyes) της οικογένειας των ξανθινών (xanthene family) χρησιμοποιούνται εκτεταμένα ως μέσα για laser συντονισμού με δυνατότητα ρύθμισης σε ένα εύρος μηκών κύματος. Μια από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες βαφές είναι η ροδαμίνη 6G (R6G) {xanthylium, 9-[2-(ethoxycarbonyl)phenyl]-3,6-bis-(ethylamino)- 2,7-dimethyl-, chloride}, ουσία η οποία εκπέμπει στην κόκκινη περιοχή του ορατού φάσματος. Η χρωστική αυτή ουσία χρησιμοποιείται σαν αισθητήρας, ως μη γραμμικό οπτικό υλικό και ως φωτοευαίσθητοποιητής [27].

Ο μοριακός τύπος της ροδαμίνης είναι $C_{28}H_{13}N_2O_3Cl$ (Σχήμα 2.8) , όπου το Cl συνδέεται ιοντικά με ένα από τα N και μέσα σε ένα διάλυμα αποσπάται από το υπόλοιπο μόριο. Το μοριακό Βάρος της ροδαμίνης είναι 479,02 g/mol.

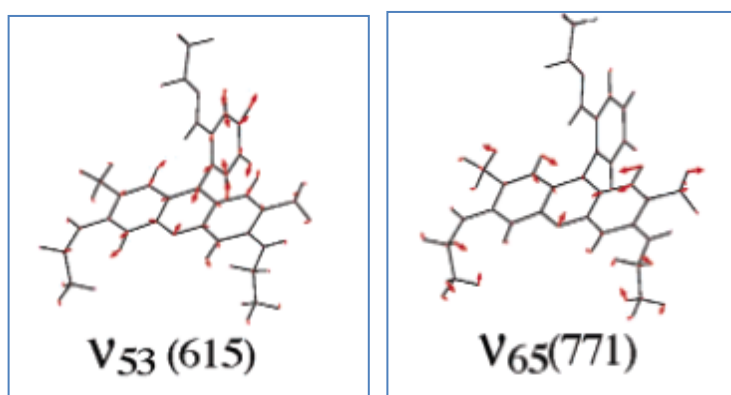


Σχήμα 2.8 : Χημική δομή της ροδαμίνης [28]

Το μόριο της ροδαμίνης παρουσιάζει διάφορους τρόπους δονήσεων (vibrational modes), λόγω των ομάδων που περιέχει. Όσοι από τους τρόπους αυτούς είναι ενεργοί-κατά-Raman αντιστοιχούν σε διαφορετικές κορυφές στο φάσμα Raman της ροδαμίνης. Όπως φαίνεται και από το σχήμα το μόριο έχει πολλά ελεύθερα άκρα με τα οποία μπορεί να προσδεθεί σε μεταλλικά νανοσωματίδια ώστε να ενεργοποιηθεί εκτός από τον ηλεκτρομαγνητικό μηχανισμό (EM), και ο χημικός μηχανισμός (CE) του SERS [28].

Παρατηρούμε ότι οι ισχυρές κορυφές των μετρήσεων μας συνδέονται κυρίως με δονήσεις του ξανθενίου και του φαινυλίου, οι οποίες χαρακτηρίζονται από συμμετρικότητα. Πιο συγκεκριμένα, η δόνηση με αρίθμηση ν_{53} αντιστοιχεί στην

παρατηρούμενη κορυφή 612-613 cm^{-1} , η οποία είναι και η εντονότερα ενισχυόμενη, σε συνθήκες SERS και η δόνηση με αρίθμηση ν_{65} (σχετίζεται με τον δακτύλιο του ξανθενίου, C-H) η οποία αντιστοιχεί στην, επίσης ισχυρή, κορυφή 775 cm^{-1} .



Σχήμα 2.9 : Οι δύο χαρακτηριστικοί τρόποι ταλάντωσης των μορίων της ροδαμίνης [28]

mode	calc ^a	off-res Raman		RRS		SERRS	
	ν (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	rel int	ν (cm^{-1})	rel int	ν (cm^{-1})	rel int
53	615	613	0.32	611	1.00	612	0.87
54	631	639	0.00	641	0.00	637	0.03
55	664	660	0.03	657	0.13	660	0.04
56	673	679	0.07	675	0.03		
58	702	705	0.09	712	0.11	704	0.02
59	705						
65	771	775	0.16	775	0.58	772	0.33
70	819	833	0.01	826	0.03	830	0.01
78	895	903	0.01	912	0.05	902	0.01
80	923	936	0.00	934	0.03	931	0.04

Σχήμα 2.10 : Κάποιοι βασικοί τρόποι δόνησης της ροδαμίνης και οι σχετικές εντάσεις τους σε διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές [28]

2.2. Πειραματικές/Τεχνικές Λεπτομέρειες

Αρχικά έγινε η ανάπτυξη των δειγμάτων όπως περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Έχουν κατασκευαστεί τριών ειδών υποστρώματα, στα οποία έχει γίνει εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου για διαφορετικούς χρόνους :

- Δομές παράλληλων γραμμών σε υπόστρωμα πυριτίου με τη μέθοδο FIS
- Δομές παράλληλων γραμμών σε υπόστρωμα quartz με τη μέθοδο FIS
- Παράλληλες δομές τριγωνικής/τραπεζοειδούς διατομής σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου με κλασσικές μεθόδους λιθογραφίας και εγχάραξης.

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως ενεργό μόριο (probe) είναι διάλυμα ροδαμίνης 6G σε μεθανόλη/νερό, σε συγκεντρώσεις της τάξης του 10^{-4} .

Ως δείγματα αναφοράς θα χρησιμοποιηθούν υποστρώματα πυριτίου με τυχαία κατανομή νανοσωματιδίων αργύρου, ώστε να είμαστε σε θέση να βγάλουμε συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση του διαφορετικού υποστρώματος στην αποτελεσματικότητα του φαινομένου SERS.

Η μελέτη των νανοσωματιδίων και οι μετρήσεις μας έγιναν με διατάξεις φασματοσκοπίας *micro* και *macro* Raman. Τα προς χαρακτηρισμό δείγματα παρέμειναν για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα ($t=10$ min) μέσα στο διάλυμα μεθανόλης ή νερού (ανάλογα με την ευαισθησία των δομών του υποστρώματος) της ροδαμίνης συγκέντρωσης 10^{-4} M, και κατόπιν στέγνωσαν, μετά από την αναμονή μερικών λεπτών, μέσω της εξάτμισης του διαλύτη. Οι μετρήσεις Raman έγιναν σε συνθήκες περιβάλλοντος. Σχετικά με τα χαρακτηριστικά των διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν, το βέλτιστο φάσμα SERS το λάβαμε δοκιμάζοντας διαφορετικά μήκη κύματος του Ar^+ laser line, καταλήγοντας στο καλύτερο φάσμα SERS που πάρθηκε στην γραμμή 514.5 nm [29].

➤ Για τις μετρήσεις *macro* Raman : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Το σύστημα αποτελείται από ένα διπλό φασματόμετρο SPEX 1403, (ισοδύναμο με δύο μονοχρωμάτορες, τύπου Czerny-Tanner, εν σειρά) με στάνταρ σύστημα καταμέτρησης φωτονίων. Για την σειρά αυτή των μετρήσεων έχουμε χρησιμοποιήσει διεγείρουσα ισχύ της δέσμης, 20 mW, η οποία συγκεντρώνεται με φακό, είτε κυλινδρικό είτε σφαιρικό, ανάλογα με το είδος της μέτρησής μας, και εστιακής απόστασης 75 mm, για όλες τις μετρήσεις. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία, συλλέγεται, εστιάζεται στη σχισμή εισόδου του φασματομέτρου, αναλύεται κατά συχνότητες, και μετά την σχισμή εξόδου του φασματογράφου, συλλέγεται και εστιάζεται σε έναν φωτοπολλαπλασιαστή (PM), ο οποίος μετατρέπει τα φωτόνια σε ηλεκτρικό σήμα.

Με βάση την εμπειρία από προηγούμενες διπλωματικές και μεταπτυχιακές εργασίας, και σε συμφωνία με την διεθνή βιβλιογραφία, επιβεβαιώσαμε και σε αυτή τη σειρά μετρήσεων, μια μείωση της έντασης SERS, η οποία είναι αρκετά έντονη, (ελάττωση της έντασης κατά έναν παράγοντα ~ 10), κατά τα πρώτα 10-15 min αμέσως μετά την έκθεση των δειγμάτων στην ακτινοβολία διέγερσης, και είναι γνωστό στη βιβλιογραφία ως φωτολεύκανση (photobleaching). Για το λόγο αυτό, όλες οι μετρήσεις έγιναν μετά από ένα διάστημα σταθεροποίησης, (~ 15 min), ώστε να μειωθεί η επίπτωση στα πειραματικά αποτελέσματα, της αρχικής διακύμανσης. Ως ακτινοβολία διέγερσης χρησιμοποιήθηκε η γραμμή εκπομπής με μήκος κύματος 514,5nm ενός laser Ar^+ .

Η διάταξη που χρησιμοποιήσαμε στις μετρήσεις μας φαίνεται στο παρακάτω Σχ. 2.11:



Σχήμα 2.11 : Πειραματική διάταξη macro Raman που χρησιμοποιήθηκε.

➤ **Για τις μετρήσεις micro Raman : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ**

Το σύστημα αποτελείται από έναν τριπλό μονοχρωμάτορα JY T64000, με οπτικό μικροσκόπιο μεγέθυνσης μέχρι 100 ×, και έναν ανιχνευτή CCD που ψύχεται με υγρό άζωτο. Για αυτή τη σειρά των μετρήσεων, η ισχύς της δέσμης διέγερσης είναι της τάξης των 0,01 - 0,05 mW, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν φαινόμενα θέρμανσης και φωτολεύκανσης.

Η διάταξη που χρησιμοποιήσαμε στις μετρήσεις μας φαίνεται στο παρακάτω Σχ. 2.12 :



Σχήμα 2.12 : Πειραματική διάταξη micro Raman που χρησιμοποιήθηκε.

Το φάσμα SERS της ροδαμίνης (R6G) παρουσιάζει ενίσχυση στην κορυφή 612 cm^{-1} καθώς και στην κορυφή 775 cm^{-1} , οι οποίες σχετίζονται με συγκεκριμένους τύπους ταλάντωσης των μορίων της ροδαμίνης, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Στα πειράματα που ακολουθούν έχει γίνει μελέτη αυτών των δύο κορυφών.

Οι μετρήσεις που έγιναν για τους διαφορετικούς τύπους διαμορφωμένων υποστρωμάτων, (πυριτίου, οξειδίου του πυριτίου, χαλαζία,) στα οποία έχουν εναποτεθεί νανοσωματίδια αργύρου, χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες, ανάλογα με τα συμπεράσματα που θέλουμε να εξάγουμε σχετικά με διαφορετικές παραμέτρους του πειράματος.

➤ **Χαρτογράφηση επιφάνειας δειγμάτων με διαμορφωμένο υπόστρωμα (Mapping)**

Οι μετρήσεις αυτές έγιναν, με τη διάταξη micro-Raman, και στα τρία είδη υποστρωμάτων, στο καθένα από τα οποία, πριν την εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου και την εμφάνιση στο διάλυμα ροδαμίνης, έχουν διαμορφωθεί δομές με τη μορφή παράλληλων ταινιών ή γραμμών. Η δέσμη του laser εστιάζεται στην επιφάνεια του δείγματος (χρησιμοποιούμε φακό μικροσκοπίου 100x και άρα έχουμε εστιακό μέγεθος (spot size) της δέσμης 1 μm), και καταγράφεται το φάσμα σε ένα συγκεκριμένο σημείο του δείγματος. Στη συνέχεια μετακινούμε το δείγμα κατά κάποιο πολύ μικρό βήμα κάθε φορά (της τάξης του 0.5-1 μm), και καταγράφουμε το φάσμα στο νέο σημείο. Με τον τρόπο αυτό έχουμε τη δυνατότητα να σαρώσουμε μια μεγάλη περιοχή με παράλληλες γραμμές, και συγκρίνοντας τα φάσματα κάθε σημείου, να μελετήσουμε την εξάρτηση της έντασης SERS από τη θέση ως προς τα δομικά χαρακτηριστικά των διαμορφωμένων υποστρωμάτων.

➤ **Σύγκριση με τυχαία κατανεμημένα νανοσωματίδια:**

Οι μετρήσεις αυτής της κατηγορίας έχουν γίνει χρησιμοποιώντας και το macro και το micro Raman σύστημα. Με το σύστημα macro Raman έχουμε μεγαλύτερη εστιακή απόσταση φακού και, επομένως, μεγαλύτερο μέγεθος δέσμης (spot size). Με τον τρόπο αυτό ακτινοβολείται μεγαλύτερη περιοχή του δείγματος και, επομένως, τα φάσματα αποτελούν μια καλύτερη στατιστική δειγματοληψία, της χωρικής κατανομής των νανοσωματιδίων και του αναλύτη, επί του δείγματος. Για τις μετρήσεις αυτές χρησιμοποιήθηκε κυλινδρικός φακός (εστιακής απόστασης 75 mm), με ελλειπτικό spot size, συλλέγοντας σκεδαζόμενη ακτινοβολία από επιφάνεια του δείγματος με διαστάσεις $\approx 80 \times 10^3 \mu\text{m}^2 = 0.08 \text{ mm}^2$.

➤ **Εξάρτηση από φαινόμενα πόλωσης (Polarization dependence) :**

Στο ίδιο σύστημα macro Raman, έγιναν και οι μετρήσεις πόλωσης. Η πόλωση του διεγερόμενου και σκεδαζόμενου φωτός διατηρήθηκε σταθερή, σε ακριβή γεωμετρία οπισθοσκέδασης (έτσι ώστε να εξαλειφθούν τα φαινόμενα γωνίας Brewster για την προσπίπτουσα ακτινοβολία, και κάθε εξάρτηση από την πόλωση της αποδοτικότητας του φασματομέτρου από την πόλωση, για την σκεδαζόμενη ακτινοβολία), ενώ το δείγμα ήταν τοποθετημένο σε γωνιομετρικό φορέα που περιστρέφεται γύρω από τον άξονα της προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης δέσμης. Χρησιμοποιήθηκε σφαιρικός φακός 75mm, αντί του κυλινδρικού, ώστε να ελαχιστοποιηθούν τα φαινόμενα που σχετίζονται με την ποσοστιαία μεταβολή της δομημένης περιοχής του δείγματος που βρίσκεται μέσα στην ακτινοβολούμενη περιοχή δειγματοληψίας, κατά την περιστροφή του δείγματος.

Για την επιβεβαίωση των πειραμάτων πόλωσης έγινε και μια δεύτερη σειρά μετρήσεων πάνω σε λιθογραφημένα αυτή τη φορά δείγματα, μέσω του συστήματος micro Raman. Το δείγμα ήταν και πάλι τοποθετημένο σε γωνιομετρικό φορέα. Χρησιμοποιήθηκε φακός 100x, ο οποίος οδηγεί σε μέγεθος δέσμης 1μm στην επιφάνεια του δείγματος.

➤ **Ανοπτημένα δείγματα (Annealed samples) :**

Η τελευταία κατηγορία πειραμάτων σχετίζεται με δείγματα που έχουν υποστεί ανόπτηση. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν έχουν παράλληλες δομές τριγωνικής και τραπεζοειδούς διατομής με περιόδους 2, 6 και 10 μm, ενώ προέκυψαν από κλασσικές λιθογραφικές μεθόδους. Στα δείγματα αυτά έγινε εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου για χρόνο 5 min. Παραμένοντας στο θάλαμο εναπόθεσης, τα δείγματα, υπέστησαν ανόπτηση (annealing) στους 200°C για χρόνο 15 min. Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετήθηκαν στη ροδαμίνη για 10 λεπτά και μετρήθηκαν στο σύστημα micro Raman. Χρησιμοποιήθηκε φακός 100x με μέγεθος δέσμης 1μm και ισχύς laser 0.02 mW. Έγινε σάρωση (mapping) κάθετα στις δομές, με βήμα κάθε φορά ανάλογο με την περίοδο των γραμμών.

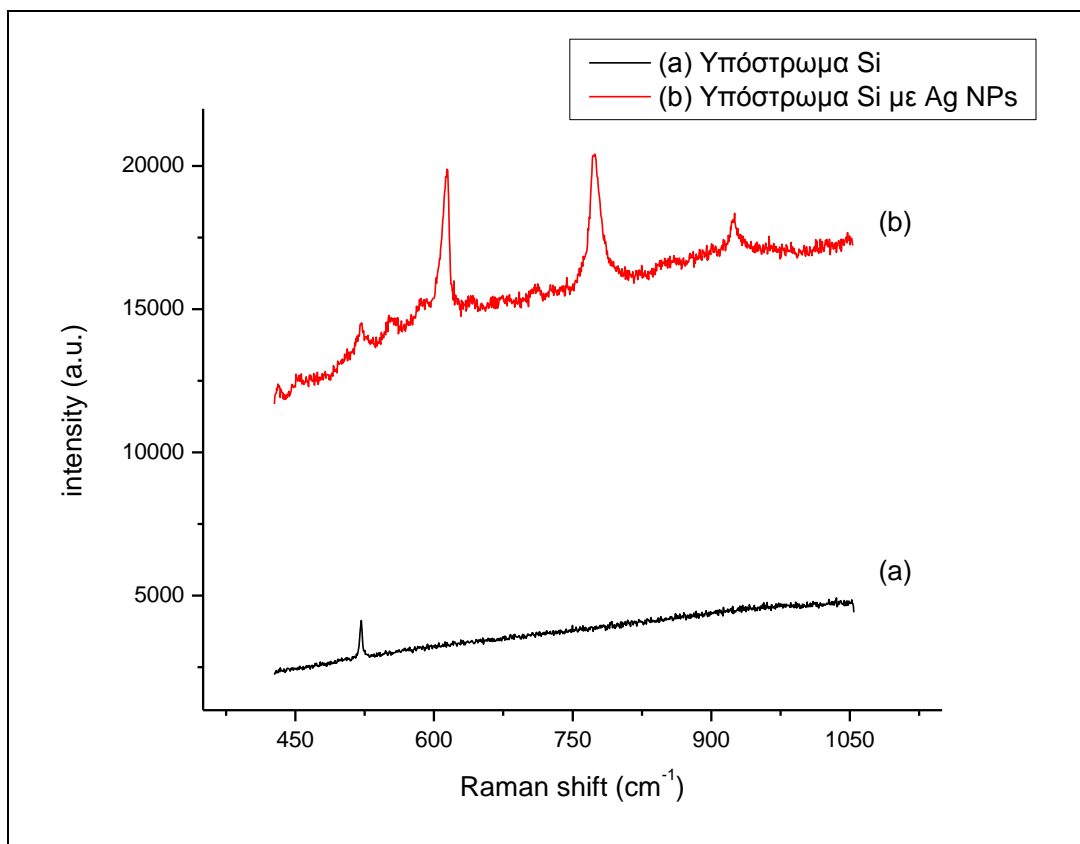
2.3. Παρουσίαση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους κατασκευής (λιθογραφία και FIS) , και διαφορετικά υποστρώματα (Si ή quartz), είμαστε σε θέση να συγκρίνουμε την αποδοτικότητα του SERS, από τους αντίστοιχους συνδυασμούς. Δύο τύποι μετρήσεων πραγματοποιήθηκαν στις δομές νανοσωματιδίων. Με μετρήσεις macro-Raman καταφέραμε να συγκρίνουμε τη μέση συμπεριφορά των διαφορετικών δομημένων ή μη περιοχών (ακόμα και των περιοχών γυμνών από νανοσωματίδια), καθώς και να εξετάσουμε την επίδραση των φαινομένων πόλωσης. Με τις μετρήσεις micro-Raman, παρακολουθήσαμε την αλλαγή του σήματος ανάλογα με την τοπογραφία της επιφάνειας, με αρκετά μεγάλη διακριτική ικανότητα (~1μm), και επιβεβαιώσαμε τα πειράματα πόλωσης.

2.3.1. Σύγκριση SERS μεταξύ περιοδικών δομών και δειγμάτων με τυχαία καταναμημένα νανοσωματίδια

Στο Σχήμα 2.13, παρουσιάζονται δύο φάσματα SERS. Το φάσμα με το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί σε σκέτο υπόστρωμα πυριτίου, το οποίο έχει βυθιστεί σε διάλυμα ροδαμίνης. Η μόνη κορυφή που διακρίνεται, είναι η χαρακτηριστική κορυφή του πυριτίου στο 521 cm^{-1} . Το φάσμα με το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί σε υπόστρωμα πυριτίου, πάνω στο οποίο έχουν εναποτεθεί (με τυχαίο τρόπο) νανοσωματίδια αργύρου. Το δείγμα έχει επίσης παραμείνει για ίδιο χρόνο 10 min σε διάλυμα ροδαμίνης. Παρατηρούμε πως διακρίνονται και οι δύο

χαρακτηριστικές κορυφές της ροδαμίνης, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι όντως η ενίσχυση SERS προκύπτει από τα μεταλλικά νανοσωματίδια που βρίσκονται στο υπόστρωμα.

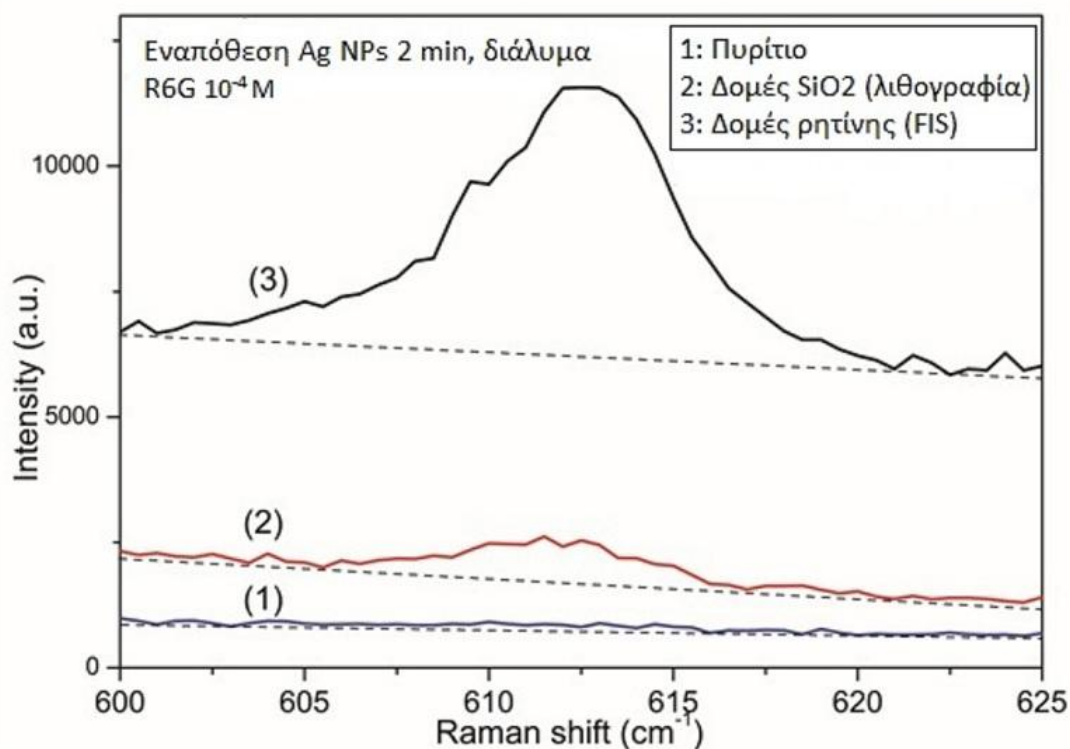


Σχήμα 2.13 : Σύγκριση φασμάτων δύο διαφορετικών υποστρωμάτων που έχουν εμβαπτιστεί σε διάλυμα ροδαμίνης-R6G/μεθανόλης, (α) υπόστρωμα πυριτίου και(β)υπόστρωμα πυριτίου μετά από εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου

Η αύξηση του σήματος SERS, στις περιοχές με τις δομές των νανοσωματιδίων, εκδηλώνεται σαφέστερα στα δείγματα με χαμηλό χρόνο εναπόθεσης (2,4 λεπτά), όπως αυτά που φαίνονται στο Σχήμα 2.14, Όπως φαίνεται στο φάσμα 3, οι δομές FIS παρουσιάζουν πολύ μεγάλη ενίσχυση, σε σχέση με τις δομές που προέκυψαν από τη λιθογραφία (φάσμα 2). Ο λόγος των εντάσεων είναι $\left(\frac{I_{FIS}}{I_{Lith}} \approx 10\right)$. Ο λόγος των εντάσεων της ενίσχυσης των δομών FIS συγκριτικά με την τυχαία κατανομή των νανοσωματιδίων πάνω στο πυρίτιο (φάσμα 1), είναι αντίστοιχα $\left(\frac{I_{FIS}}{I_{Random}} \approx 10^2\right)$. Οι διακεκομμένες γραμμές στο φάσμα 1 είναι ενδεικτικές του υποβάθρου φωταύγειας της R6G. Οι παράγοντες αυτοί πρέπει να θεωρηθούν ως περαιτέρω βελτίωση του συντελεστή ενίσχυσης, που λαμβάνεται στην περίπτωση των τυχαία κατανεμημένων νανοσωματιδίων

αργύρου, ο οποίος διαφοροποιείται κατά δύο τάξεις μεγέθους, ανάλογα με τον χρόνο εναπόθεσης, και εκτιμάται από ανεξάρτητες μετρήσεις, να είναι της τάξης του 10^4 , τουλάχιστον. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, το φαινόμενο SERS προκύπτει από την ηλεκτρομαγνητική συνεισφορά που προέρχεται από την συντονισμένη διέγερση των επιφανειακών πλάσμονίων μεταλλικών επιφανειών, και τη χημική συνεισφορά, λόγω της μεταφοράς φορτίου μεταξύ του υποστρώματος και του αναλύτη [30, 31].

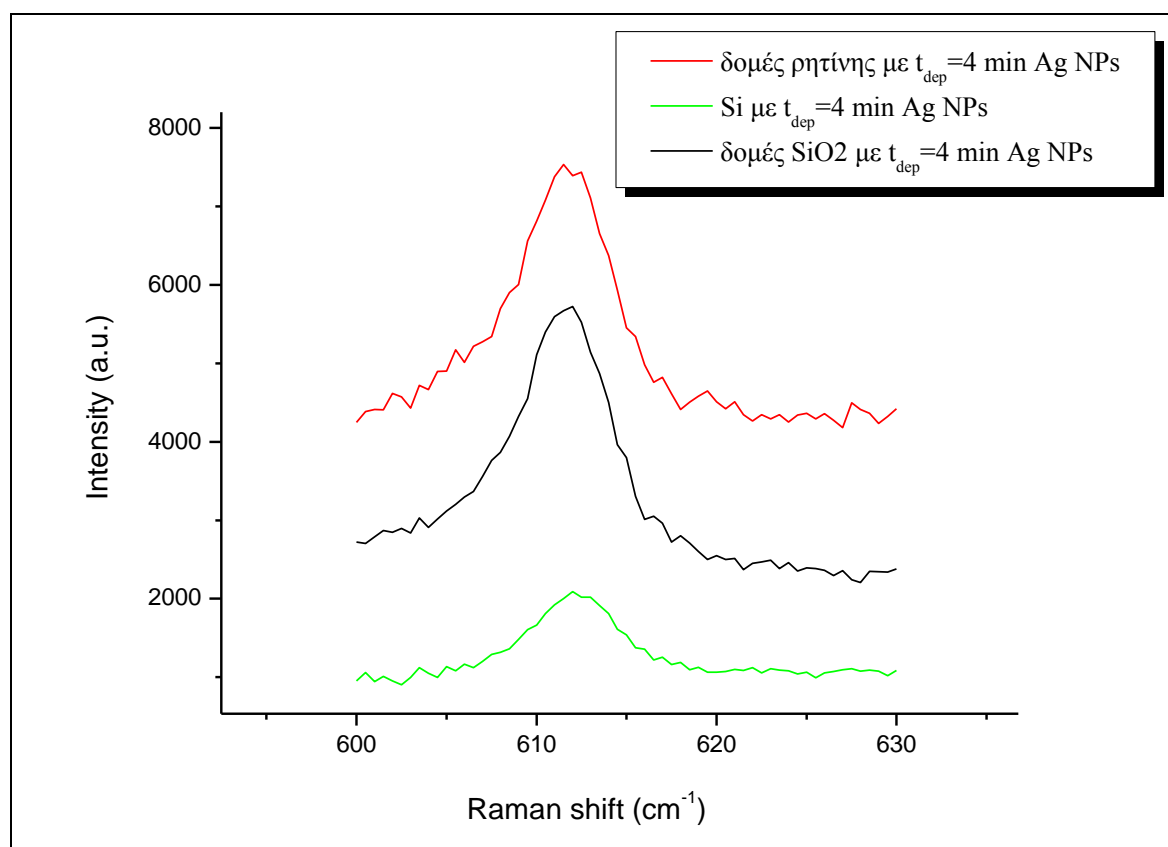
Τοποθετώντας μεταλλικά νανοσωματίδια σε τυχαία κατανομή εν αντιθέσει με ένα μεταλλικό φιλμ, αυξάνεται η επιφανειακή τραχύτητα του δείγματος, γεγονός το οποίο έχει ως αποτέλεσμα το SERS των νανοσωματιδίων να είναι ισχυρότερο από το SERS ενός μεταλλικού υμενίου. Δημιουργώντας περιοδικές δομές με τα νανοσωματίδια αυτά, πετυχαίνουμε ακόμα μεγαλύτερη ενίσχυση του φαινομένου SERS. Στο συμπέρασμα αυτό έχουν καταλήξει και οι H.-W. Chang et al. [32], οι οποίοι χρησιμοποιώντας femtosecond laser κατασκεύασαν νανοδομές σε υπόστρωμα αργύρου. Με διάλυμα ροδαμίνης ως αναλύτη, έκαναν σύγκριση του σήματος SERS, μεταξύ του υποστρώματος αργύρου και του ίδιου υποστρώματος μετά την επεξεργασία του με το laser, καταλήγοντας σε υπεροχή του σήματος του δεύτερου σε σχέση με το πρώτο.



Σχήμα 2.14 : Φάσμα Raman για τρία διαφορετικά υποστρώματα με εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου για 2 min, 1: πυρίτιο, 2: παράλληλες δομές που προέκυψαν από κλασσικές λιθογραφικές

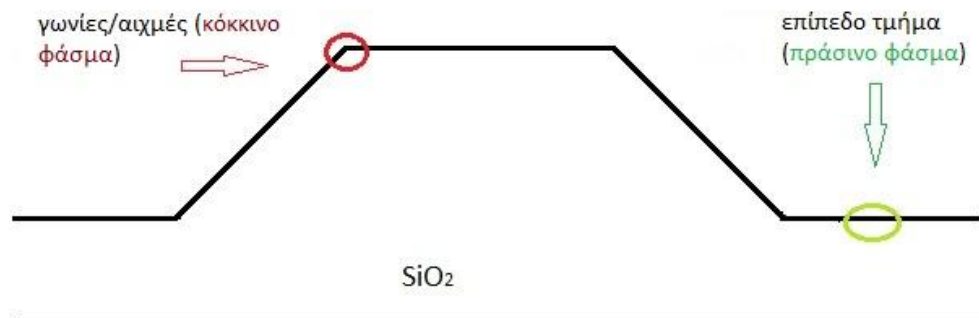
μεθόδους, 3: παράλληλες δομές που προέκυψαν από την τεχνική FIS. Το γράφημα παρουσιάζει την ένταση για την κορυφή 613, χαρακτηριστική της ροδαμίνης.

Όπως παρατηρούμε στο Σχήμα 2.15, η διαφορά των εντάσεων μεταξύ των διαφορετικών υποστρωμάτων, δεν είναι τόσο έντονη όσο στην προηγούμενη περίπτωση. Το γεγονός αυτό οφείλεται ίσως στον μεγαλύτερο χρόνο εναπόθεσης των νανοσωματιδίων (διπλάσιος από την περίπτωση του Σχήματος 2.14). Παρόλα αυτά, είναι εμφανής η ενίσχυση του σήματος ανάμεσα στο μη διαμορφωμένο πυρίτιο (πράσινη γραμμή, Σχ.2.15) και στα υποστρώματα με δομές (κόκκινη και μαύρη γραμμή, Σχ.2.15).



Σχήμα 2.15 : Φάσμα Raman για τρία διαφορετικά υποστρώματα (πυρίτιο, παράλληλες δομές που προέκυψαν από κλασσικές λιθογραφικές μεθόδους - stripes, παράλληλες δομές που προέκυψαν από την τεχνική FIS - gratings) με εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου για 4 min.

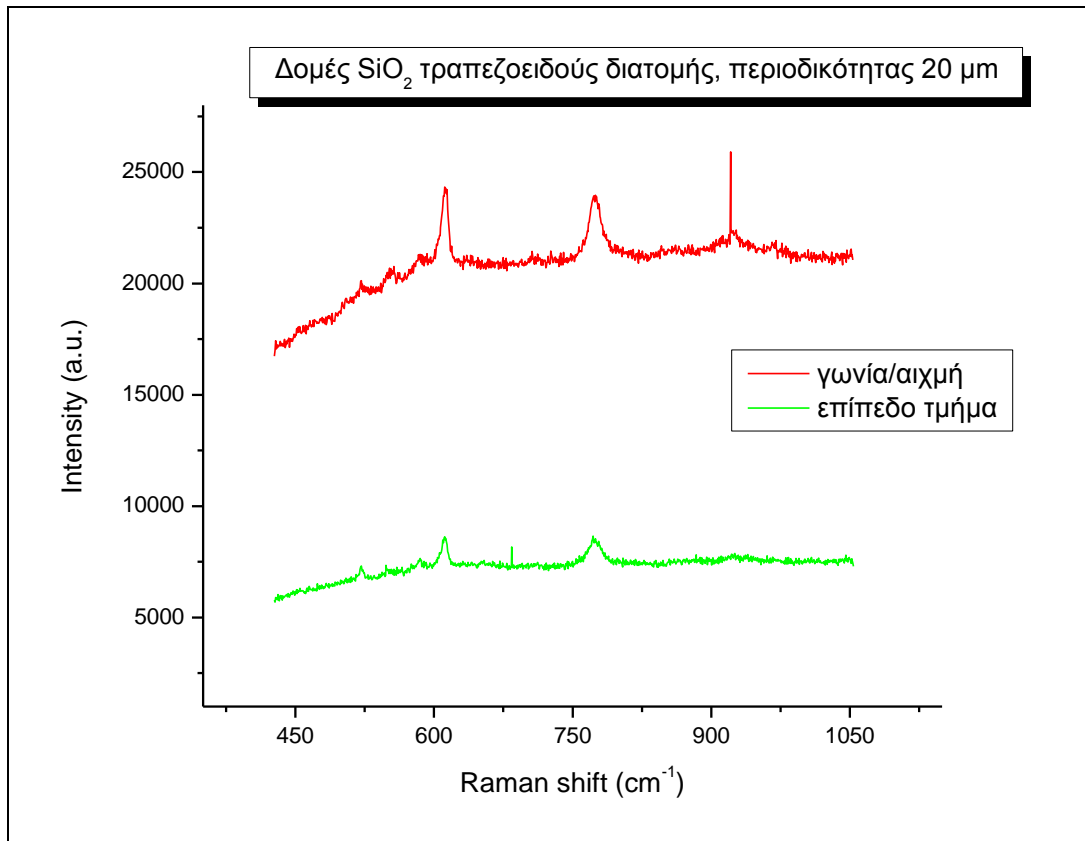
Στη συνέχεια θα παραθέσουμε ένα φάσμα SERS, δείγματος που έχει προκύψει από λιθογραφία και εγχάραξη, με παράλληλες δομές τραπεζοειδούς διατομής και περιόδου 20 μm. Η δομή παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.16 :



Σχήμα 2.16 : Χαρακτηριστική δομή τραπεζοειδούς διατομής που έχει προκύψει από λιθογραφία.

Στο δείγμα έχει γίνει εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου 4 min. Το ένα φάσμα (κόκκινη γραμμή, Σχ. 2.17) αντιστοιχεί σε μέτρηση πάνω στις αιχμές της πάνω έδρας του τραπέζιου (αφού στην συγκεκριμένη περίπτωση η δομή μας δεν έχει κορυφή), ενώ το άλλο φάσμα (πράσινη γραμμή, Σχ. 2.17) αντιστοιχεί σε μέτρηση στο κάτω μέρος της δομής, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται και στο Σχήμα 2.16. Παρατηρούμε πως και οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές της ροδαμίνης (613 και 775 cm^{-1}) είναι αρκετά ενισχυμένες στην περίπτωση που βρισκόμαστε στην αιχμή της δομής.

Αυτό συμβαίνει διότι η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων είναι μεγαλύτερη στα σημεία αυτά (όπως έχει περιγραφεί στο προηγούμενο κεφάλαιο), σε σχέση με την συγκέντρωση στο κάτω μέρος της δομής, που προσεγγίζει την περίπτωση που έχουμε ένα επίπεδο υπόστρωμα με τυχαία κατανομή νανοσωματιδίων. Μία διαφορά που επισημαίνεται, επίσης, ανάμεσα στις δύο περιπτώσεις είναι η σχετικά εντονότερη παρουσία της κορυφής Raman του πυριτίου ($\sim 520\text{ cm}^{-1}$) στο φάσμα που έχει ληφθεί από το επίπεδο τμήμα της δομής. Η διαφορά αυτή είναι ενδεικτική του μικρότερου ποσοστού κάλυψης της επίπεδης επιφάνειας από νανοσωματίδια αργύρου, σε σχέση με το αντίστοιχο ποσοστό κάλυψης των ακμών, με αποτέλεσμα, στην πρώτη περίπτωση, να ακτονοβολείται μεγαλύτερη περιοχή πυριτίου.



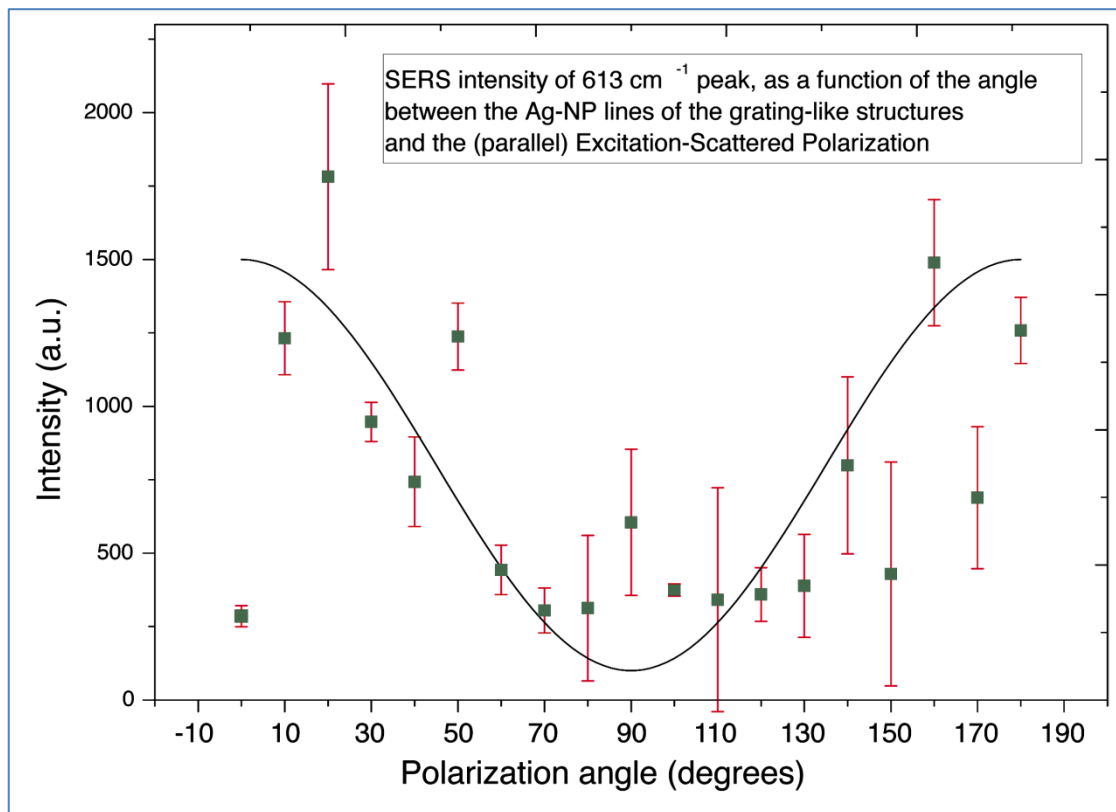
Σχήμα 2.17 : Σύγκριση φασμάτων σε δύο διαφορετικά σημεία δομής τραπεζοειδούς διατομής που έχει προκύψει από κλασικές κατασκευαστικές μεθόδους.

2.3.2. Εξάρτηση από φαινόμενα πόλωσης (Polarization dependence)

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων θα εξετάσουμε την επίδραση της παραμέτρου της πόλωσης στην ένταση του φάσματος SERS. Η μελέτη έγινε σε δομημένα υποστρώματα κατασκευασμένα και με τις δύο τεχνικές, στα οποία έχουν εναποτεθεί νανοσωματίδια αργύρου. Η δέσμη του laser, η οποία είναι γραμμικά πολωμένη, διέρχεται, πριν προσπέσει στο δείγμα, από ένα σύστημα διπλοθλαστικών πλακιδίων, που λειτουργεί ως περιστροφέας πόλωσης. Με τη βοήθεια του περιστροφέα καθορίζουμε τον σχετικό προσανατολισμό του διανύσματος πόλωσης της διεγείρουσας ακτινοβολίας, ως προς τη χαρακτηριστική διεύθυνση των δομών, με ακρίβεια $\pm 1^\circ$ (μοίρα).

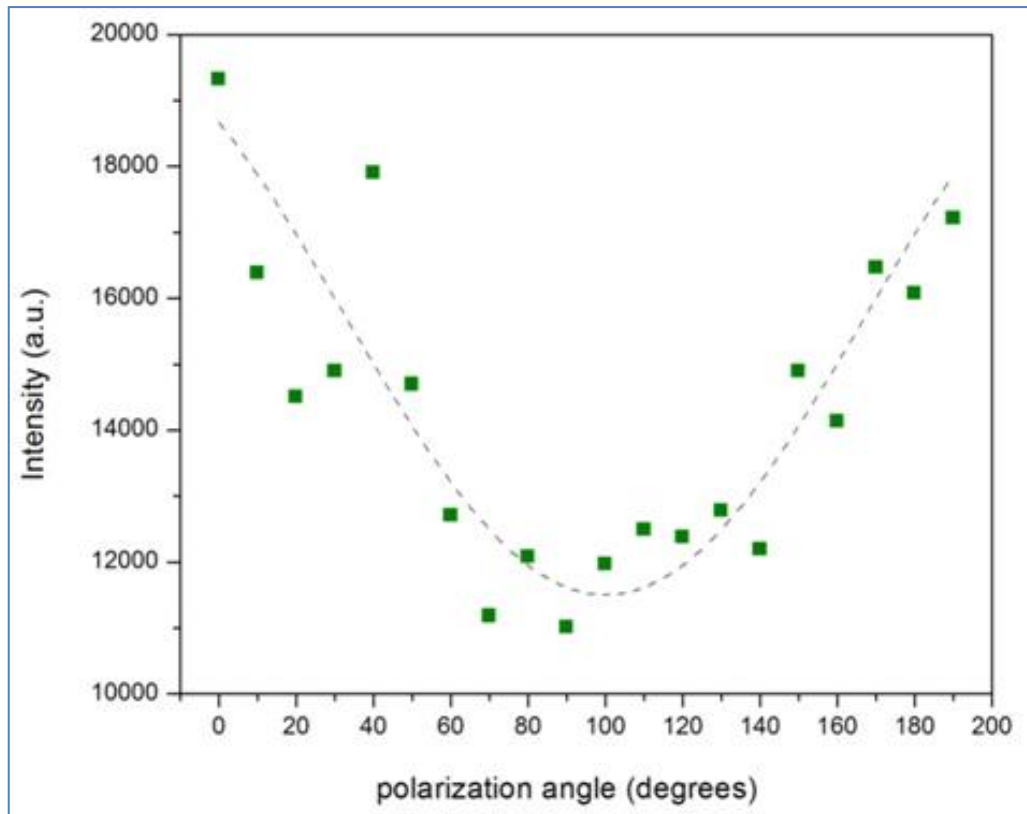
Αρχικά παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα για τα δείγματα με τις συστοιχίες γραμμών ρητίνης που έγιναν μέσω της μεθόδου FIS. Η εξάρτηση της πόλωσης του σκεδαζόμενου φωτός παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.18. Πάνω στα σημεία των μετρήσεων έχει γίνει προσαρμογή μιας καμπύλης \sin^2 , ώστε να δείξουμε ότι η εξάρτηση της έντασης ακολουθεί μια τέτοια ημιτονική συμπεριφορά. Η διακύμανση της έντασης παρουσιάζει μέγιστο όταν η πόλωση είναι παράλληλη στον άξονα των ευθυγραμμισμένων νανοσωματιδίων (0 και 180

μοίρες στο σχήμα 2.18), και ελάχιστο όταν είναι κάθετη στον άξονα των νανοσωματιδίων (90 μοίρες).



Σχήμα 2.18 : Εξάρτηση έντασης SERS από τη γωνία μεταξύ του άξονα που συνδέει τα νανοσωματίδια και του διανύσματος της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου της ακτινοβολίας διέγερσης που προσπίπτει κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος (παράλληλες συστοιχίες δομών μέσω τεχνικής FIS).

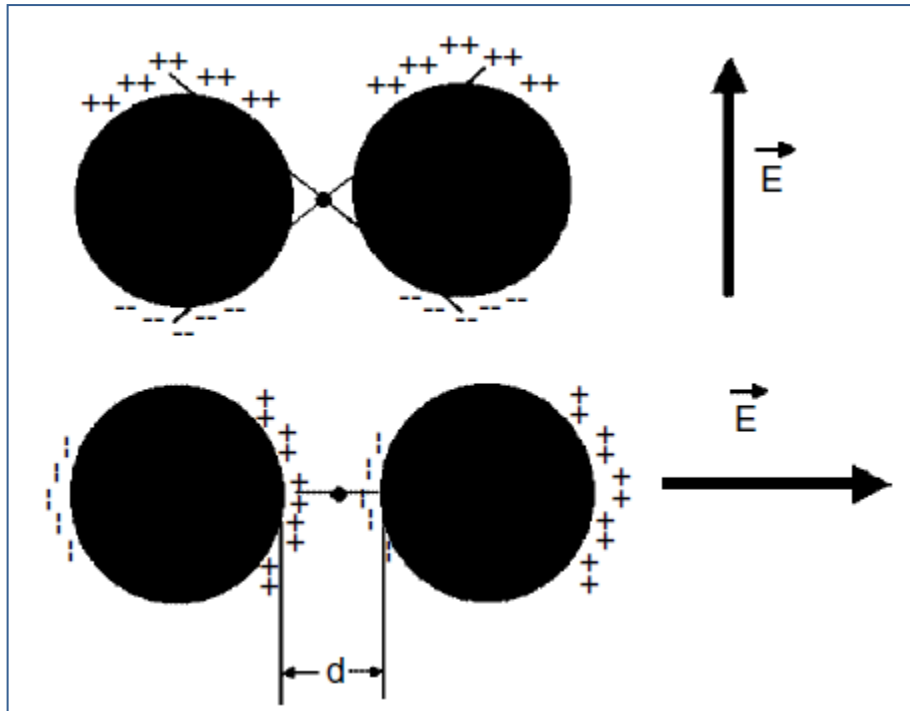
Αντίστοιχα με τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν και από τις μετρήσεις πόλωσης που έγιναν, αυτή τη φορά, σε δείγματα με παράλληλες δομές οξειδίου που κατασκευάστηκαν με κλασικές τεχνικές λιθογραφίας και εγχάραξης (Σχήμα 2.19). Η εξάρτηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, όπου σε παρόμοια συστήματα έχει βρεθεί ότι το σήμα SERS είναι ισχυρότερο όταν η πόλωση της διεγερόμενης είναι είτε κάθετη ως προς το επίπεδο επαφής μεταξύ των nanocubes και των nanowires κατά τους Camargo et al. [33], είτε παράλληλη στον άξονα των ζευγών των νανοσωματιδίων κατά τους Theiss et al. [34].



Σχήμα 2.19 : Εξάρτηση έντασης SERS από τη γωνία μεταξύ του άξονα που συνδέει τα νανοσωματίδια και του διανύσματος της έντασης του πεδίου του φωτός που προσπίπτει κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος (παράλληλες συστοιχίες δομών μέσω κλασικών τεχνικών).

Όσον αφορά το σύστημα μας, οι παρατηρήσεις αυτές μπορούν να εξηγηθούν μέσω της θεωρίας των hot spots. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, όταν ένα μόριο ροδαμίνης βρίσκεται ανάμεσα σε δύο γειτονικά νανοσωματίδια, ο ηλεκτρομαγνητικός μηχανισμός (του SERS) αναμένεται ότι συμβάλει ισχυρότερα όταν η διεγείρουσα πόλωση είναι παράλληλη στον άξονα που ενώνει τα κέντρα των δύο μεταλλικών νανοσωματιδίων, λόγω της ενίσχυσης του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου μεταξύ των γειτονικών νανοσωματιδίων.

Όταν το φως πολώνεται με το άνυσμα της έντασης του πεδίου E παράλληλα με τον άξονα που δημιουργούν τα νανοσωματίδια (άξονας που ενώνει τα κέντρα τους, καθώς αυτά ευθυγραμμίζονται πάνω στην προκειμένη δομή), παρατηρείται τεράστια ενίσχυση στο διάκενο μεταξύ των νανοσωματιδίων. Το φαινόμενο αυτό δεν ισχύει όταν το άνυσμα E είναι κάθετο στον άξονα των σωματιδίων. Σύμφωνα με τον M.Moskovits [35], στη συνέχεια, περιγράφεται το φαινόμενο εξάρτησης της έντασης του SERS από την πόλωση του προσπίπτοντος φωτός.



Σχήμα 2.20 : Μοντέλο που εξηγεί πως επηρεάζει η κατεύθυνση του διανύσματος της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, το σύστημα νανοσωματιδίων-μορίου [35].

Ένα μόριο ροδαμίνης (στο σχήμα 2.20 παρουσιάζεται με τον μικρό κύκλο), βρίσκεται στον κενό χώρο που δημιουργείται μεταξύ δύο μεταλλικών νανοσφαιρών. Το μόριο αυτό πλαισιώνεται από ένα ζευγάρι (χρονομεταβαλλόμενων) συζευγμένων φορτίων που απορρέουν από την πόλωση των μεμονομένων νανοσωματιδίων. Το ίδιο μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για οποιοδήποτε σύστημα που έχει κυκλική διατομή, όπως για παράδειγμα δύο παράλληλα νανονήματα. Καθώς τα νανοσωματίδια έρχονται πιο κοντά, η εγγύτητα των φορτίων στο μόριο γίνεται αυθαίρετα μεγάλη και ως εκ τούτου το πεδίο που γίνεται αισθητό από το μόριο γίνεται ανάλογα μεγάλο. Η αλληλεπίδραση των δύο νανοσφαιρών οδηγεί επίσης σε αύξηση κατά τάξεις μεγέθους του διπόλου που δημιουργείται σε κάθε νανοσφαίρα [35].

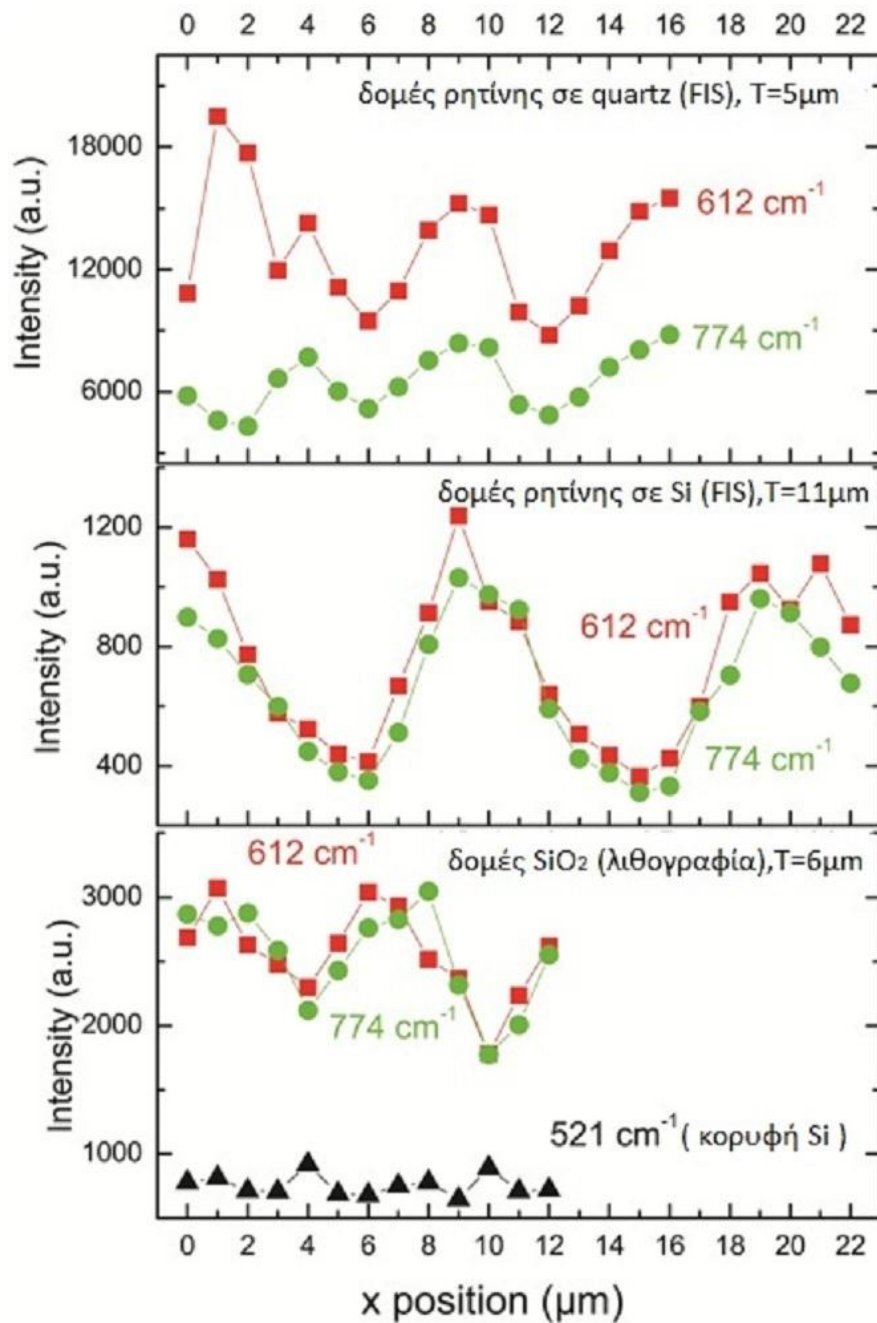
Το δίπολο που προκαλείται σε κάθε νανοσωματίδιο προκύπτει από τον συνδυασμό του πεδίου του προσπίπτοντος φωτός με το ισχυρό πεδίο του γειτονικού νανοσωματιδίου, γεγονός το οποίο οδηγεί σε ενίσχυση της έντασης SERS. Εάν αυτό το πρόβλημα λυθεί σαν απλό πρόβλημα ηλεκτροστατικής στο οποίο εμπλέκονται δύο πολωμένα νανοσωματίδια, οδηγούμαστε στο αποτέλεσμα πως όταν το φως πολώνεται κατά μήκος του άξονα των νανοσωματιδίων, η ενίσχυση αυξάνεται περίπου σύμφωνα με το d^{-8} , όπου d το μήκος του κενού που δημιουργείται ανάμεσα στα νανοσωματίδια [35].

Αντιθέτως, όταν το φως είναι πολωμένο κάθετα (πάνω σχήμα) προς τον άξονα που ενώνει τα κέντρα των νανοσφαιρών, ένα μόριο που βρίσκεται στο ενδιάμεσο κενό, δεν θα επωφεληθεί από την εγγύτητα του επαγόμενου φορτίου, όσο κοντά και αν έρθουν τα νανοσωματίδια. Επιπλέον δεν υπάρχει οποιαδήποτε άλλη θέση όπου το πεδίο να επωφελείται από το γεγονός ότι υπάρχουν δύο σωματίδια και όχι ένα. Επιπλέον η αμοιβαία πόλωση καθενός σωματιδίου ως αποτέλεσμα του πεδίου που εκπέμπεται από το άλλο σωματίδιο, δεν είναι τόσο ευνοϊκή, για τη διέγερση του μεταξύ τους μορίου, όσο στην περίπτωση πόλωσης κατά μήκος την ευθεία που ενώνει τα κέντρα τους [35].

2.3.3. Χαρτογράφηση επιφάνειας δειγμάτων με διαμορφωμένο υπόστρωμα (Mapping)

Στα δείγματα έγινε κάθετη σάρωση ως προς τις γραμμές των δομών, με διαφορετικό βήμα σάρωσης κάθε φορά (ανάλογα με την περιοδικότητα κάθε δομής), και μέγεθος του ίχνους laser περίπου $\sim 1\mu\text{m}$. Κατά τη διάρκεια της σάρωσης καταγράφηκε φάσμα εύρους $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ και μελετήθηκαν οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές της ροδαμίνης (612 cm^{-1} and 774 cm^{-1}).

Η ένταση των δύο αυτών κορυφών παρίσταται ως συνάρτηση της θέσης στο Σχήμα 2.21, αποκαλύπτοντας μια σαφή περιοδικότητα, όμοια με την περιοδικότητα των δομών στην επιφάνεια του δείγματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι το απόλυτο σήμα SERS είναι κατά μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερο στην περίπτωση των δομών με μικρή περιοδικότητα (π.χ. $5\text{-}6\text{ }\mu\text{m}$), σε σύγκριση με το απόλυτο σήμα των δομών με τη διπλάσια περιοδικότητα ($11\text{ }\mu\text{m}$). Ως εκ τούτου, με περιοδικότητα μεγαλύτερη των $10\text{ }\mu\text{m}$ έχουμε αρκετά μεγάλη διακριτική ικανότητα (ανεξάρτητα από το spot size $\sim 1\mu\text{m}$ του συστήματος micro Raman), ώστε να είμαστε σε θέση να διακρίνουμε καθαρά την ενίσχυση που προκαλείται από την αυτο-οργάνωση των νανοσωματιδίων στις κορυφές των δομών.

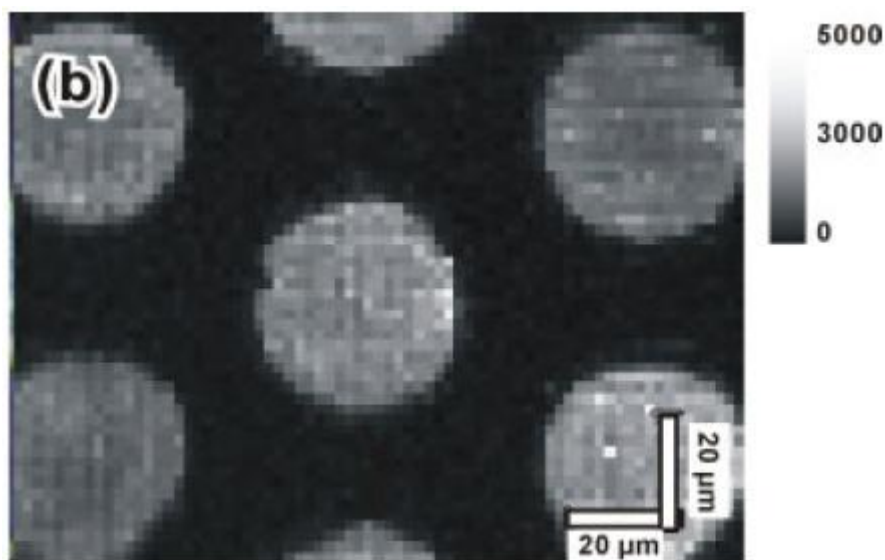


Σχήμα 2.21 : Διαγράμματα έντασης κορυφών συναρτήσει της θέσης στην επιφάνεια του δείγματος, για δείγματα (ξεκινώντας από πάνω προς τα κάτω) παράλληλων δομών με περίοδο 5 μm σε quartz μέσω της τεχνικής FIS, παράλληλων δομών με περίοδο 11 μm σε πυρίτιο μέσω της τεχνικής FIS, και παράλληλων δομών με περίοδο 6 μm σε οξείδιο του πυριτίου μέσω της κλασικών τεχνικών. Ο άξονας x έχει επιλεγεί να είναι κάθετος στον άξονα των παράλληλων δομών.

Αξίζει να παρατηρηθεί στο Σχήμα 2.21, πως για κάποια δείγματα οι εντάσεις των δύο κορυφών (612, 774 cm⁻¹) είναι συγκρίσιμες, ενώ για κάποια άλλα παρουσιάζουν διαφορά ως προς την τιμή του σήματος. Οι διαφορές αυτές σχετίζονται με τον τρόπο που

ταλαντώνονται οι διαφορετικές ομάδες των στοιχείων του μορίου της ροδαμίνης. Το ποια ταλάντωση θα είναι έντονη έχει σχέση με τον τρόπο που θα προσδεθούν τα νανοσωματίδια αργύρου με τα ελεύθερα άκρα των στοιχείων της ροδαμίνης. Ένα περιγραφικό μοντέλο, σχετικά με αυτό το θέμα, προτείνεται στις 3-4 επόμενες σελίδες της εργασίας.

Χαρτογράφηση υποστρώματος με νανοσωματίδια αργύρου έχει πραγματοποιηθεί και από τους Huang et al. [33]. Σε υπόστρωμα TiO_2 δημιούργησαν υδρόφοβες και υδρόφιλες περιοχές μέσω φωτοκαταλυτικής λιθογραφίας, χρησιμοποιώντας μάσκα με κυκλικές δομές. Ακολούθησε εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου, τα οποία συγκεντρώθηκαν στις υδρόφιλες περιοχές. Σαν αναλύτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα ροδαμίνης με συγκέντρωση 10^{-6} και η διέγερση έγινε μέσω laser Αργού στα 514,5 nm. Κατόπιν έγινε χαρτογράφηση έντασης SERS ενός μέρους της επιφάνειας του δείγματος και τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στην εικόνα που ακολουθεί (Σχήμα 2.22).

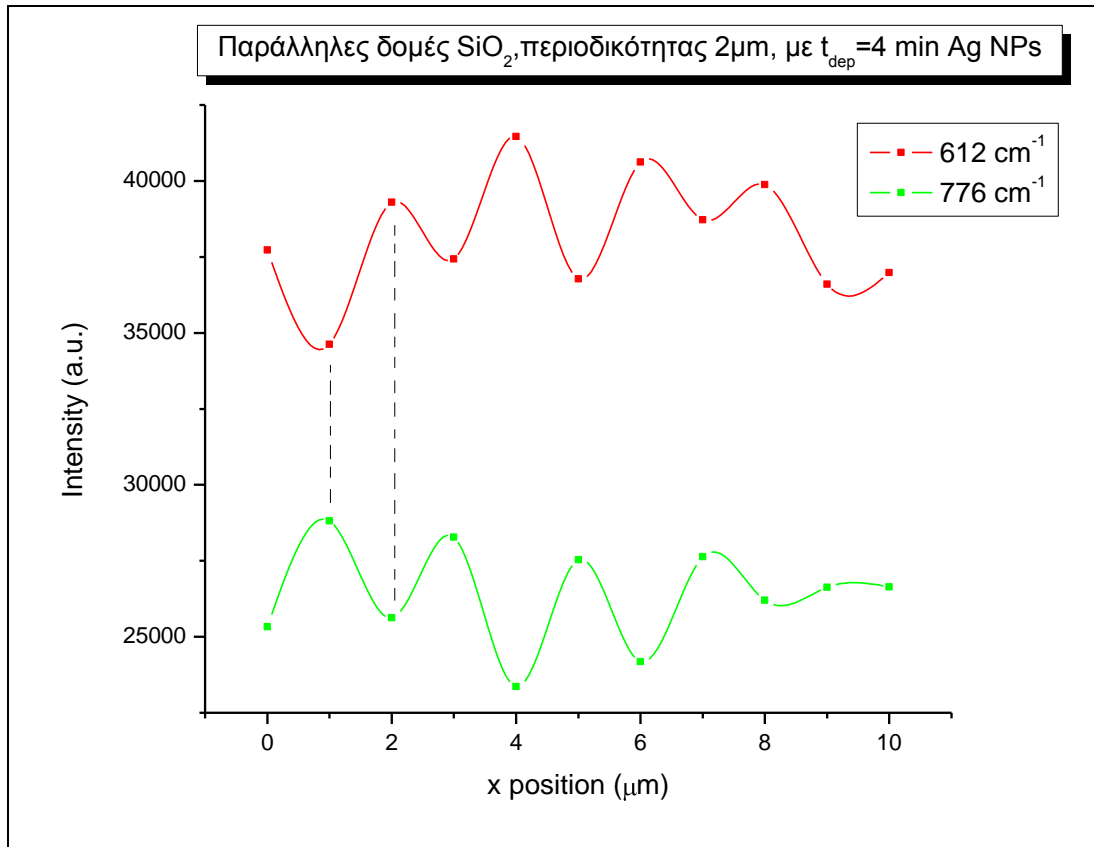


Σχήμα 2.22 : Χαρτογράφηση υποστρώματος με νανοσωματίδια αργύρου σε συγκεκριμένες θέσεις. Στην μπάρα δεξιά φαίνεται η διαφοροποίηση της έντασης μεταξύ των περιοχών που έχουν έντονη συγκέντρωση νανοσωματιδίων και σε αυτές που δεν έχουν σχεδόν καθόλου. [33]

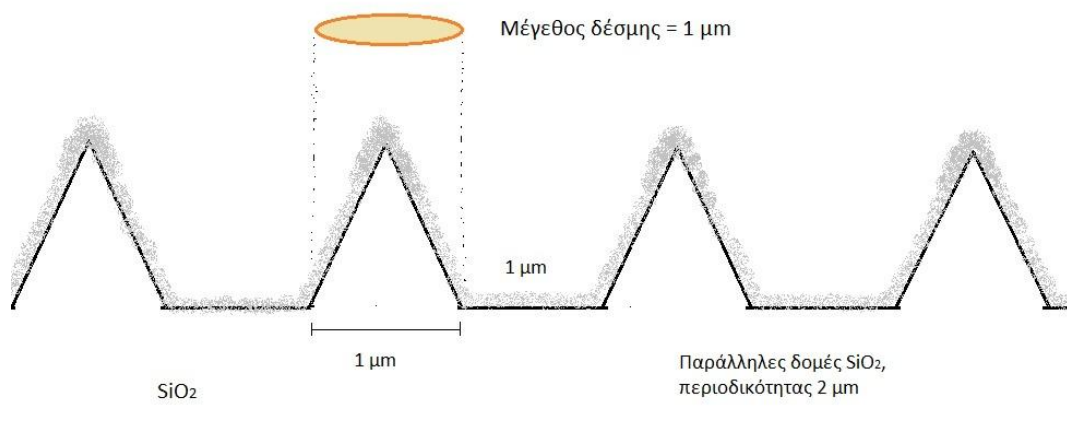
Παρατηρώντας τα προηγούμενα αποτελέσματα, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως η διαφοροποίηση της έντασης σε σχέση με την τοπογραφία του δείγματος οφείλεται στην διαφορετική συγκέντρωση των νανοσωματιδίων ανάλογα με την θέση στην οποία βρίσκονται πάνω στην επιφάνεια του δείγματος (συμπέρασμα που έρχεται σε συμφωνία με τα πειράματα των Huang et al. [33]). Όπως έχει αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο η πυκνότητα των νανοσωματιδίων στις κορυφές ή στις αιχμές των διαφόρων δομών είναι μεγαλύτερη από την πυκνότητα των νανοσωματιδίων που έχουν τοποθετηθεί στα χαμηλά

σημεία (κοιλιάδες) των δομών. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ενίσχυση του σήματος SERS στις περιοχές αυτές.

Στη συνέχεια παραθέτουμε φάσματα SERS διαφόρων δειγμάτων, με διαφορετικές παραμέτρους κατασκευής, μελετώντας τις δύο χαρακτηριστικές κορυφές της ροδαμίνης R6G. Κάθε φάσμα συνοδεύεται από ένα σχήμα με την τοπογραφία της αντίστοιχης δομής.

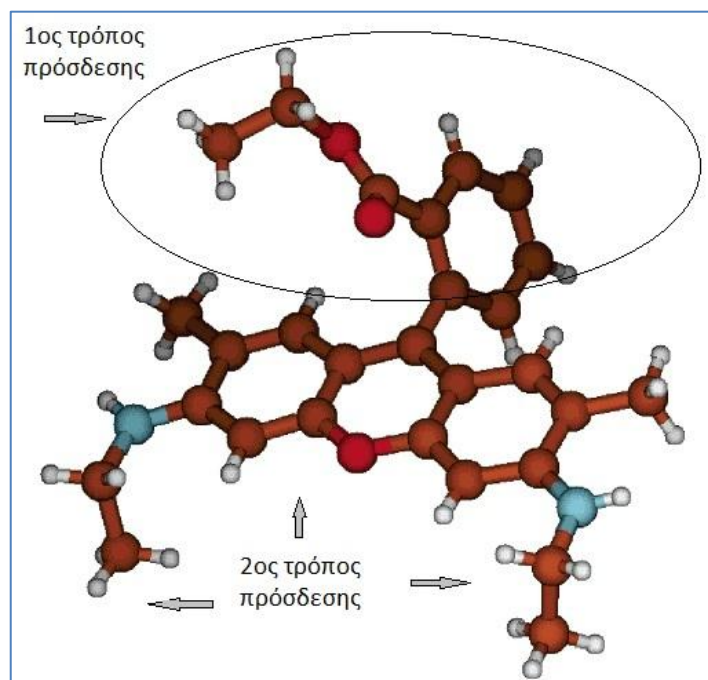


Σχήμα 2.23 : Σχέση μεταξύ έντασης σήματος SERS και τοπογραφίας της επιφάνειας δείγματος με παράλληλες λιθογραφημένες δομές τριγωνικής διατομής, σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου, περιοδικότητας 2 μm, με 4 min εναπόθεση Ag NPs.



Σχήμα 2.24 : Αναπαράσταση τοπογραφίας δομών κατασκευασμένες από κλασικές μεθόδους οπτικής λιθογραφίας. Οι περιοχές γκρί-χρώματος αναπαριστάνουν τις επιστρώσεις με τα νανοσωματίδια αργύρου.

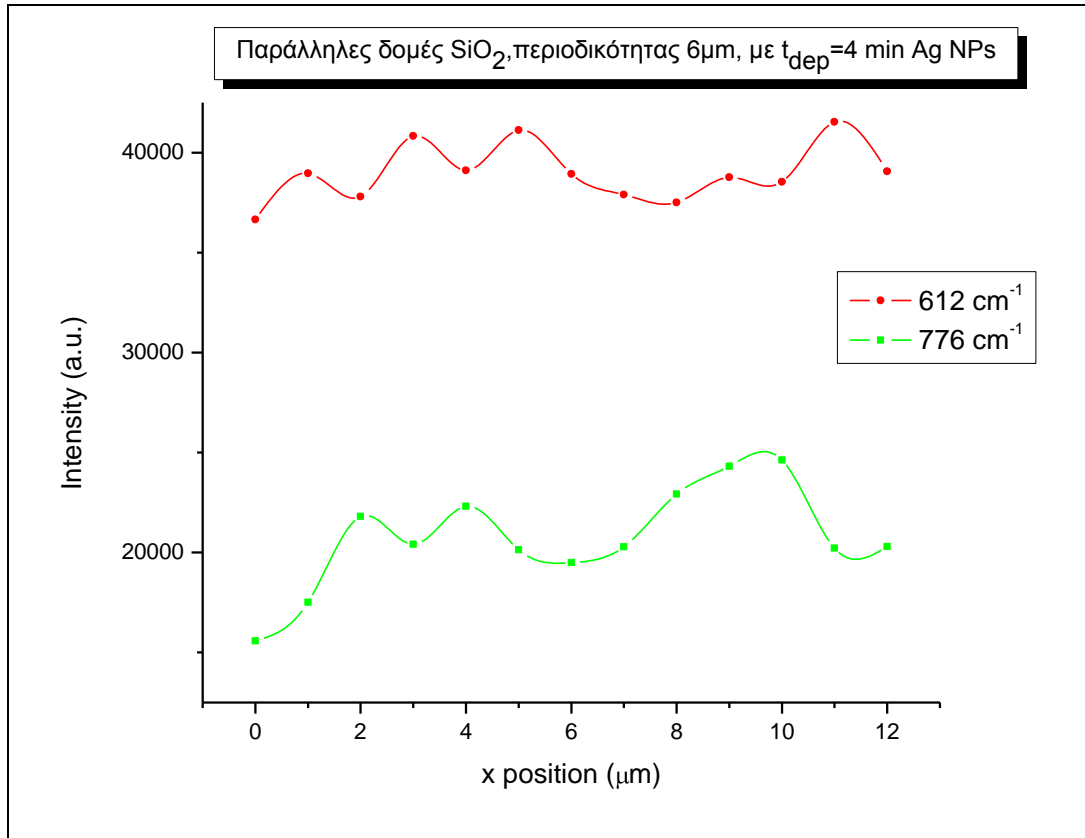
Στο Σχ.2.23 παρατηρούμε πως η περιοδικότητα που διακρίνεται στο φάσμα SERS ακολουθεί την περιοδικότητα των δομών πάνω στο υπόστρωμα. Καθώς ο φακός της διάταξης που έχει ως αποτέλεσμα ένα μέγεθος δέσμης 1 μm , σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος που έχει περιοδικότητα δομών 2 μm , συλλέγει το σκεδαζόμενο φως από σημεία με μεγαλύτερη πυκνότητα νανοσωματιδίων και από σημεία με μικρότερη πυκνότητα. Στο συγκεκριμένο σχήμα φαίνεται μια διαφορετική συμπεριφορά των δύο κορυφών. Στα σημεία που η μια έχει μέγιστο, η άλλη έχει ελάχιστο. Για να εξηγήσουμε την συμπεριφορά αυτή, θα πάρουμε ως αναφορά το Σχήμα 2.24. Στο σημείο που είναι τοποθετημένος ο φακός, η τοπογραφία της δομής εμφανίζει διαφορετικά σημεία καμπής. Στην κορυφή η καμπυλότητα της δομής εμφανίζει κοίλα προς τα κάτω, ενώ στα σημεία τομής της τριγωνικής δομής με την επιφάνεια του υποστρώματος εμφανίζονται 2 σημεία με τα κοίλα προς τα πάνω. Καθώς το δείγμα έχει εμβαπτιστεί στο διάλυμα της ροδαμίνης, τα μόρια της θα συνδέονται με διαφορετικό τρόπο σε κάθε σημείο της επιφάνειας, ανάλογα με το ποιες ομάδες των στοιχείων του μορίου, θα είναι ευκολότερο να προσδεθούν με τα μεταλλικά νανοσωματίδια. Στα σημεία που εμφανίζουν κοίλα προς τα κάτω, φαίνεται να ευνοείται ο πρώτος τρόπος πρόσδεσης (Σχ. 2.25). Αντίθετα στα σημεία που τα κοίλα είναι προς τα



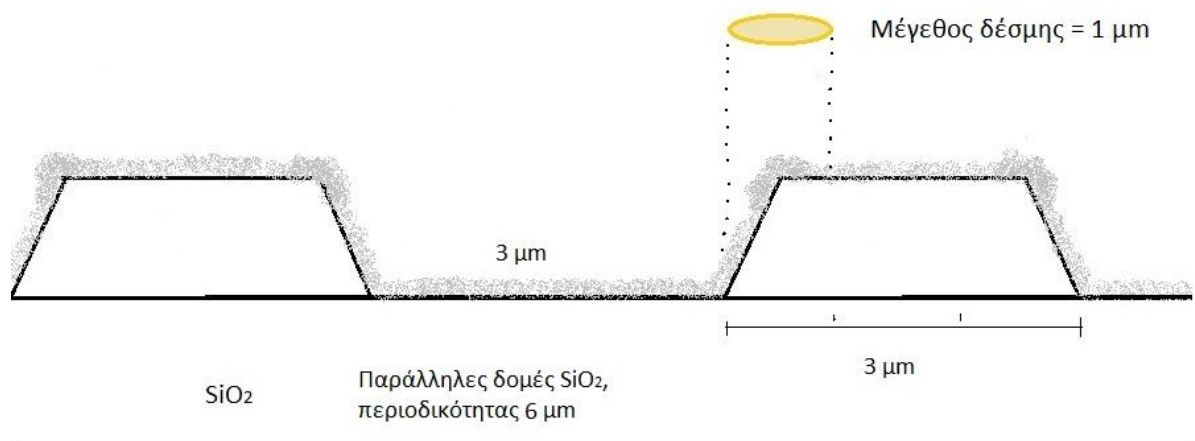
Σχήμα 2.25 : Χημική δομή του μορίου της ροδαμίνης [28]

πάνω, φαίνεται να ευνοείται ο δεύτερος τρόπος πρόσδεσης (Σχ. 2.25). Ανάλογα με τον τρόπο πρόσδεσης αναδεικνύονται πιο έντονα συγκεκριμένοι τρόποι ταλαντώσεων των ομάδων των στοιχείων του μορίου ροδαμίνης (άρα στο ένα σημείο θα είναι πιο ισχυρός ο ν_{53-612} , ενώ στο άλλο πιο ισχυρός ο ν_{65-776}). Ο φακός στο συγκεκριμένο στιγμιότυπο “βλέπει” και τις δύο περιοχές με τα διαφορετικά κοίλα, με

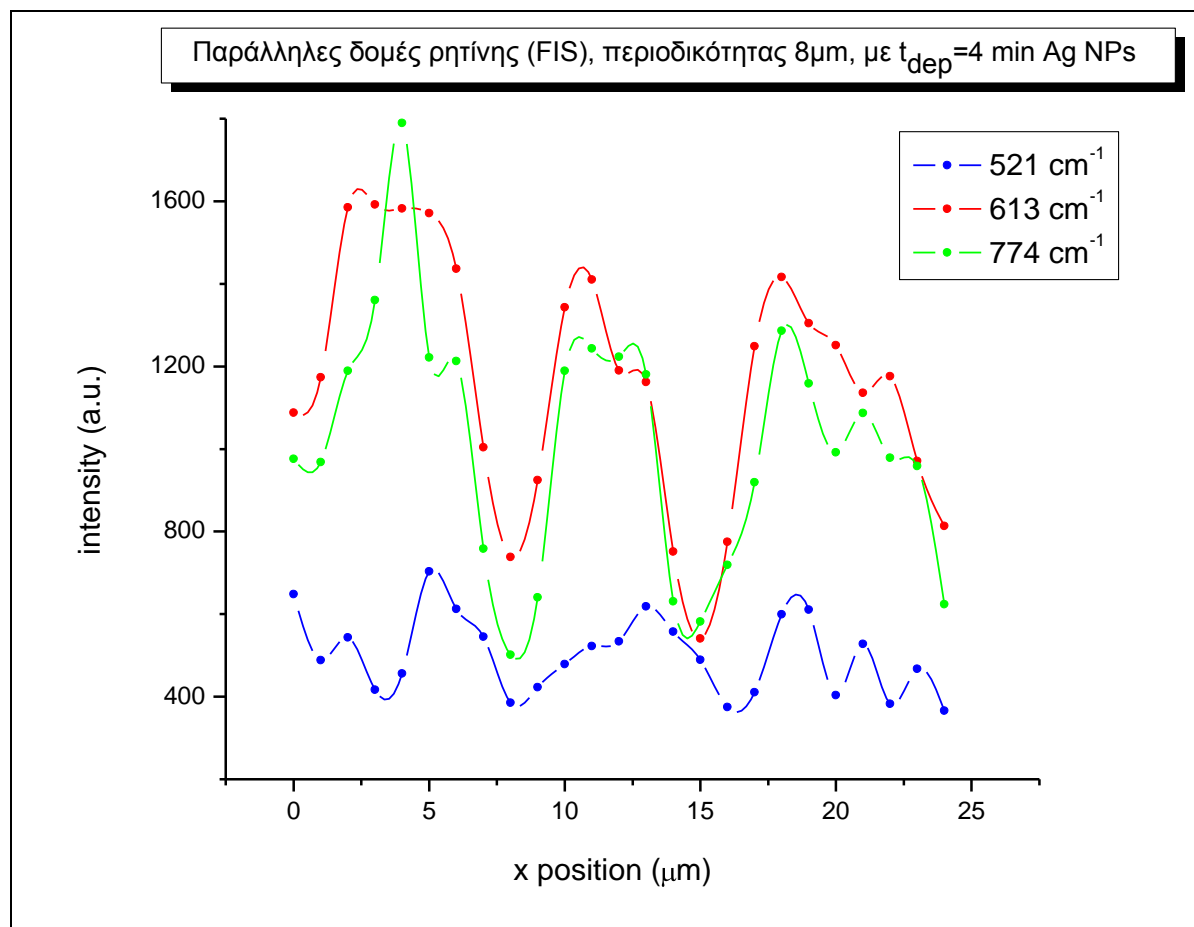
αποτέλεσμα να παρουσιάζεται αυτή η διαφορά στις εντάσεις των δύο κορυφών, όπως αυτή καταγράφεται στο φάσμα του Σχήματος 2.23.



Σχήμα 2.26 : Σχέση μεταξύ έντασης σήματος SERS και τοπογραφίας της επιφάνειας δείγματος με παράλληλες λιθογραφημένες δομές τριγωνικής διατομής, σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου, περιοδικότητας 6 μm, με 4 min εναπόθεση Ag NPs.

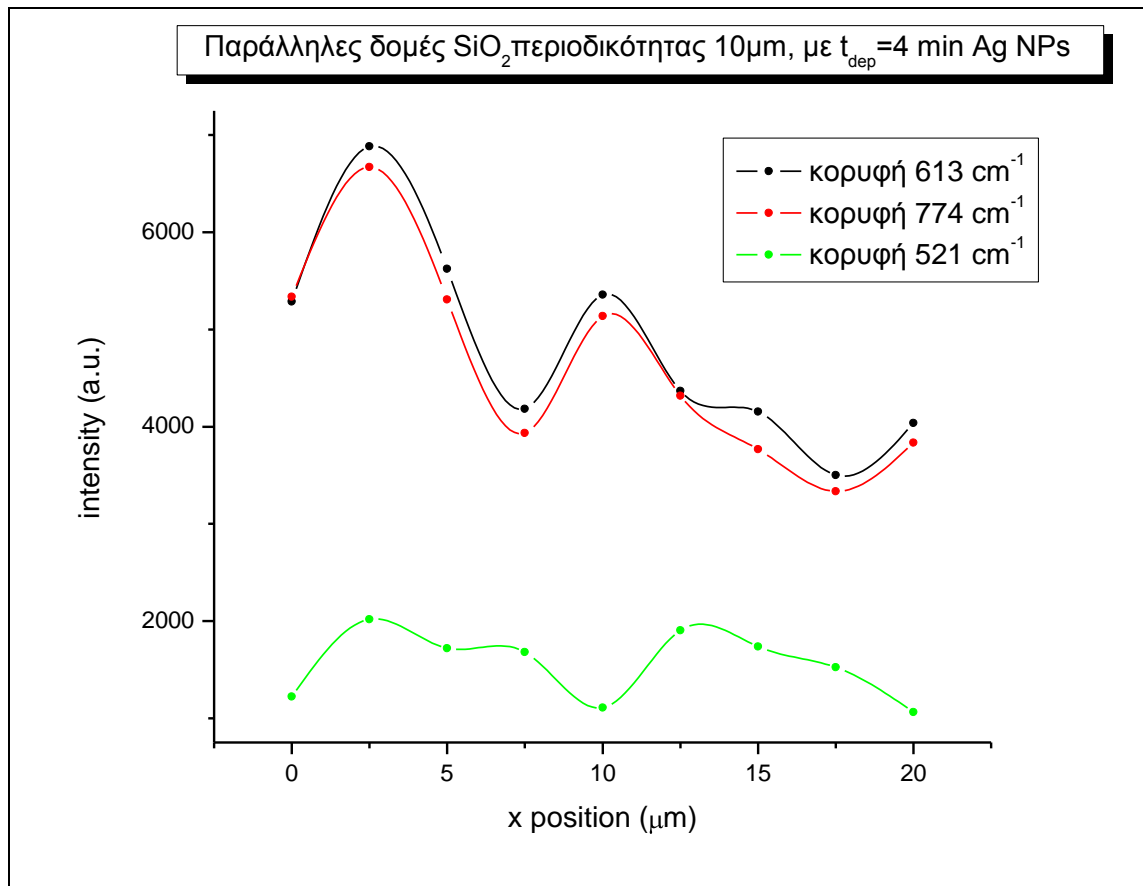


Σχήμα 2.27 : Αναπαράσταση τοπογραφίας δομών κατασκευασμένες από κλασικές μεθόδους οπτικής λιθογραφίας με περιοδικότητα 6 μm

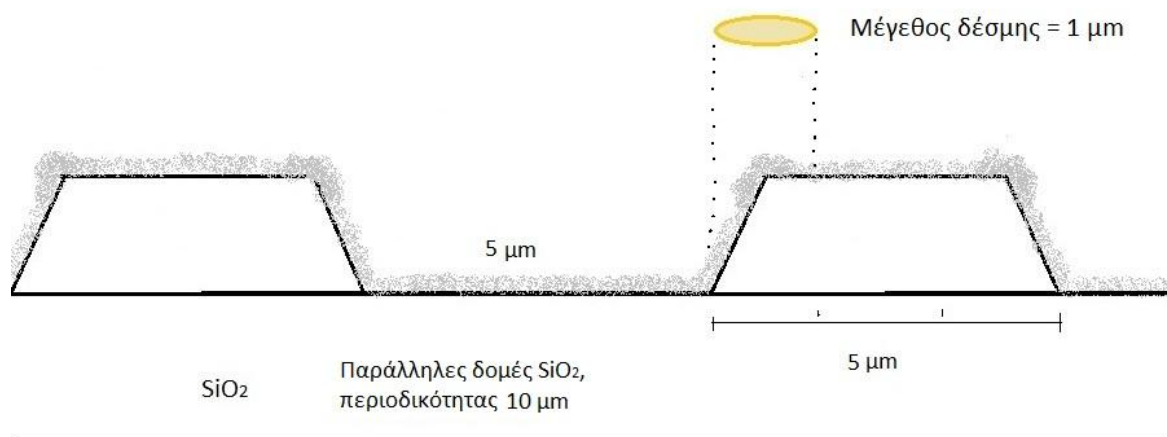


Σχήμα 2.28 : Σχέση μεταξύ έντασης σήματος SERS και τοπογραφίας της επιφάνειας δείγματος με παράλληλες δομές μέσω της τεχνικής FIS, σε υπόστρωμα ρητίνης, περιοδικότητας 8 μm , με 4 min εναπόθεση Ag NPs.

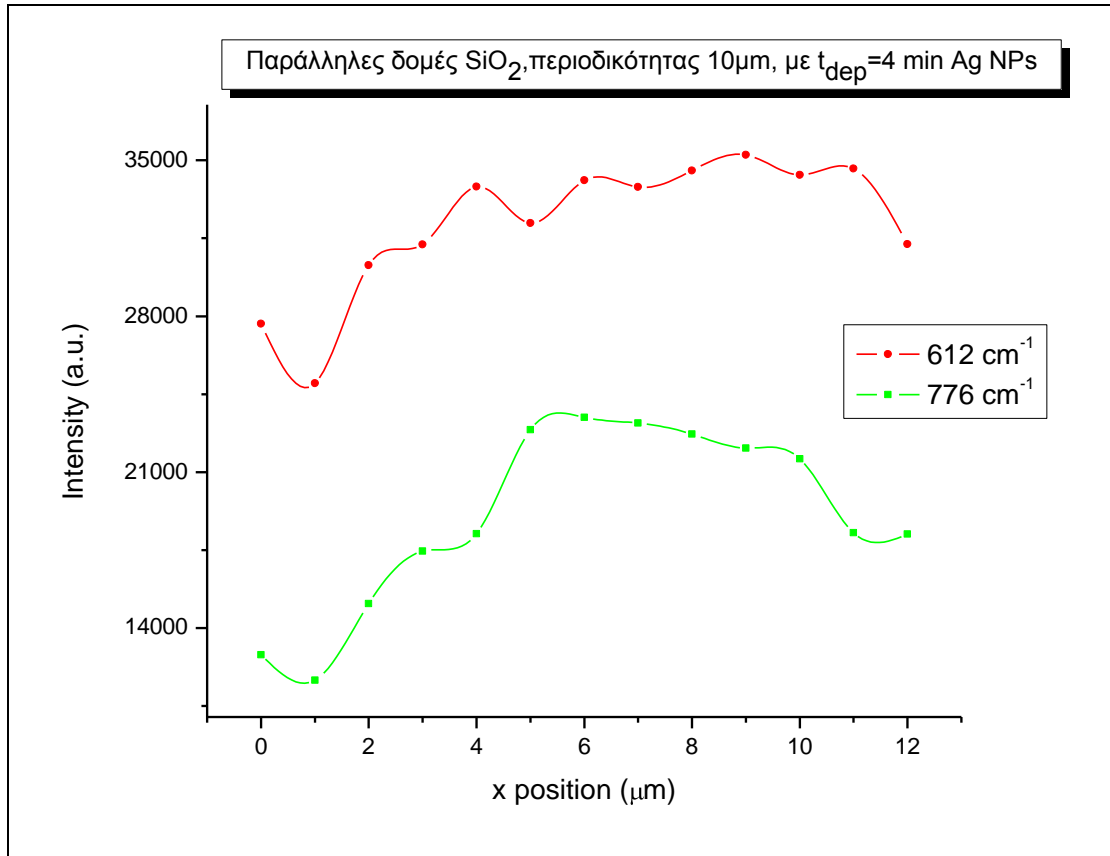
Στο Σχήμα 2.28 φαίνεται η εξάρτηση της έντασης SERS από την τοπογραφία της επιφάνειας δείγματος με παράλληλες δομές ρητίνης κατασκευασμένες με τη μέθοδο FIS. Η περίοδος των δομών του συγκεκριμένου δείγματος είναι 8 μm και όπως διακρίνεται από το σχήμα, η περιοδικότητα των μεγίστων της έντασης ακολουθεί αρκετά καλά την περιοδικότητα των δομών. Παρατηρούμε επίσης πως οι δύο κορυφές της ροδαμίνης έχουν παρόμοια ένταση.



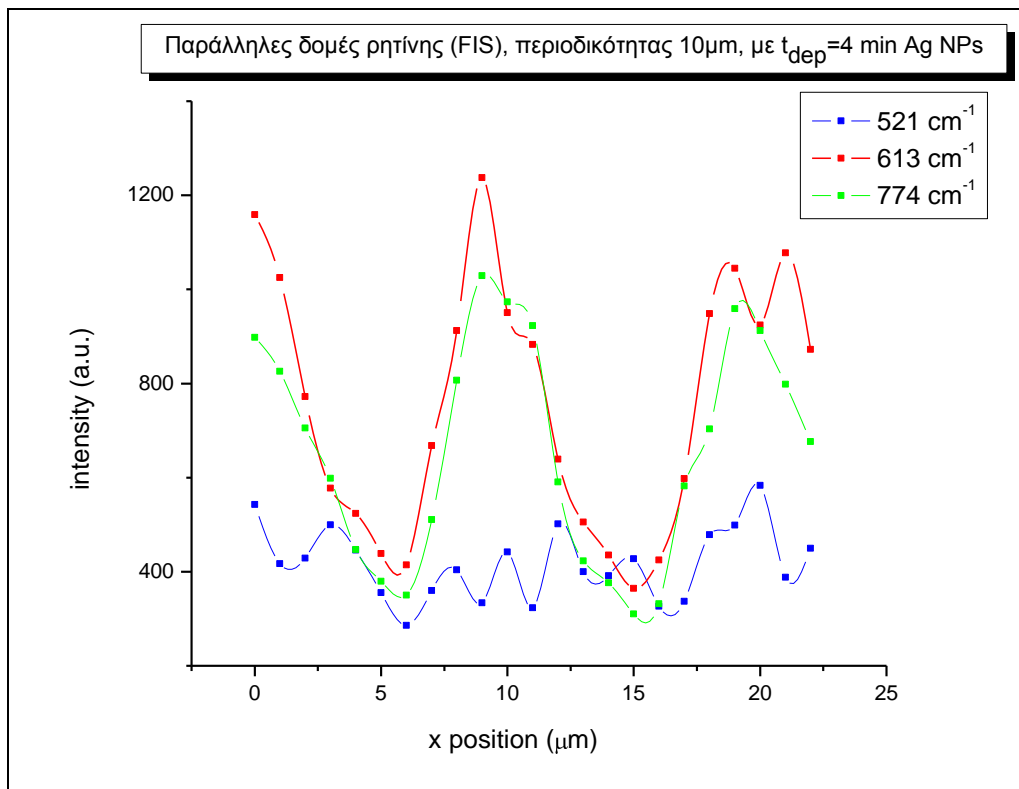
Σχήμα 2.29 : Σχέση μεταξύ έντασης σήματος SERS και τοπογραφίας της επιφάνειας δείγματος με παράλληλες λιθογραφημένες δομές τραπεζοειδούς διατομής, σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου, περιοδικότητας 10 μm, με 4 min εναπόθεση Ag NPs.

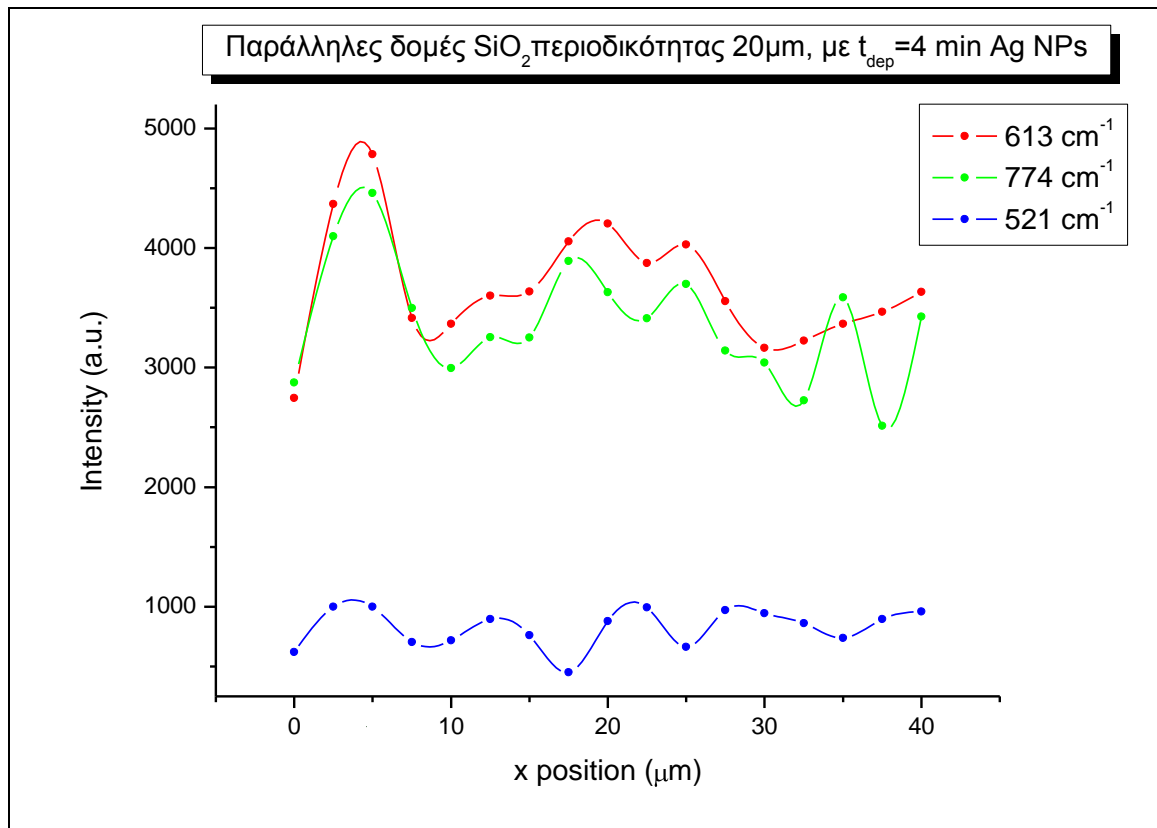


Σχήμα 2.30 : Αναπαράσταση τοπογραφίας δομών κατασκευασμένες από κλασικές μεθόδους οπτικής λιθογραφίας με περιοδικότητα 10 μm

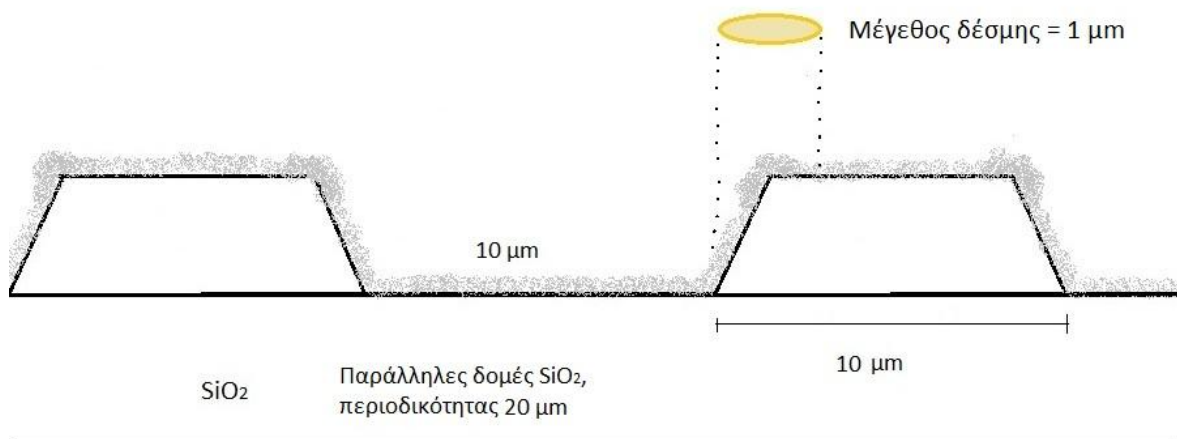


Σχήμα 2.31 : Σχέση μεταξύ έντασης σήματος SERS και τοπογραφίας της επιφάνειας δείγματος με παράλληλες λιθογραφημένες δομές τριγωνικής διατομής, σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου, περιοδικότητας 2 μm, με 4 min εναπόθεση Ag NPs.





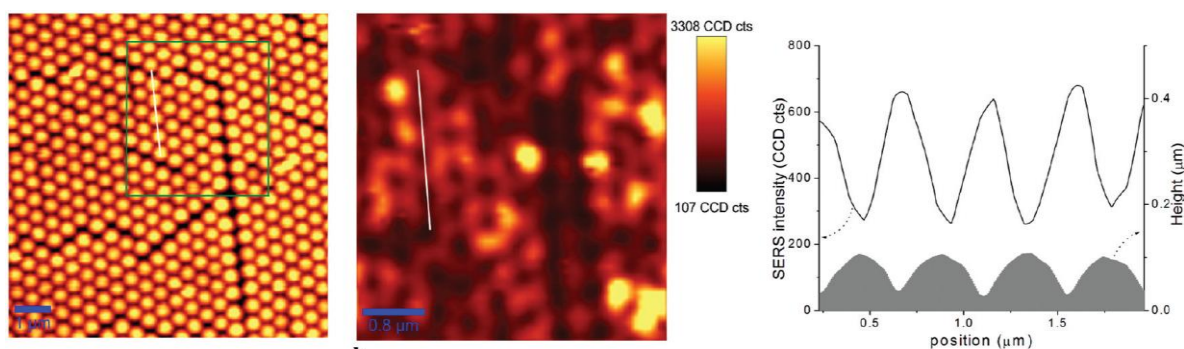
Σχήμα 2.32 : Σχέση μεταξύ έντασης σήματος SERS και τοπογραφίας της επιφάνειας δείγματος με παράλληλες λιθογραφημένες δομές τριγωνικής διατομής, σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου, περιοδικότητας 20 μm, με 4 min εναπόθεση Ag NPs



Σχήμα 2.33 : Αναπαράσταση τοπογραφίας δομών κατασκευασμένες από κλασικές μεθόδους οπτικής λιθογραφίας με περιοδικότητα 20 μm

Παρόμοια δουλειά ως προς την εξάρτηση της έντασης SERS με την τοπογραφία του δείγματος, έχει γίνει από τους C.Farcou και S.Astilean [37], παρουσιάζοντας διαφορετικά

αποτελέσματα. Χρησιμοποιώντας σαν υπόστρωμα διατεταγμένες νανοσφαίρες πολυστηρενίου στις οποίες έγινε εναπόθεση λεπτού φιλμ χρυσού, έκαναν μετρήσεις SERS.



a Τα αποτελέσματα στα οποία καταλήγουν παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.34:

Σχήμα 2.34 : (a) Απεικόνιση AFM του υποστρώματος SERS,(b) ψευδοχάρτης εντάσεων από το φάσμα SERS που λήφθηκε,(c)Στην κάτω καμπύλη φαίνεται η διατομή των σφαιρικών δομών μέσω AFM, ενώ στο πάνω η χαρτογράφηση των εντάσεων SERS που αντιστοιχούν στα σημεία της επιφάνειας που παρουσιάζεται στο κάτω διάγραμμα [37].

Οι C. Farcau και S. Astilean εντοπίζουν δημιουργία hot spots στα σημεία επαφής των σφαιρών, δηλαδή στα σημεία επαφών των μεταλλικών επιπέδων (μιας και οι νανοσφαίρες είναι καλυμμένες με φιλμ χρυσού). Αντίθετα λοιπόν με τα αποτελέσματα που παρουσιάσαμε παραπάνω, στο πείραμα αυτό μέγιστα των εντάσεων παρατηρούνται στα χαμηλότερα ως προς την επιφάνεια σημεία της δομής των νανοσφαιρών[37].

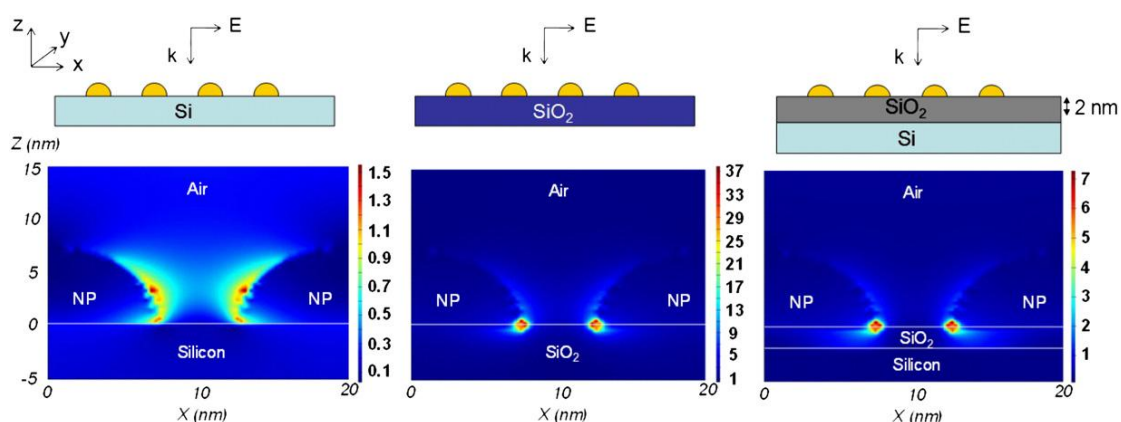
2.3.4. Εξάρτηση έντασης SERS από το υπόστρωμα

Όπως παρατηρούμε στα περισσότερα γραφήματα, υπάρχει έντονη διαφορά της έντασης του σήματος SERS ανάλογα με το αρχικό υπόστρωμα στο οποίο έχουν εναποτεθεί τα νανοσωματίδια αργύρου. Το σήμα που υπερέχει είναι αυτό που έχει ληφθεί από δείγματα με υπόστρωμα quartz, ακολουθεί σε σειρά το οξείδιο του πυριτίου και τέλος έρχεται το πυρίτιο. Η διαφορά των εντάσεων ανάμεσα στο quartz και στο πυρίτιο είναι περίπου μια τάξη μεγέθους. Προς εξήγηση του φαινομένου αυτού γίνεται μια προσέγγιση από διάφορες οπτικές γωνίες, ως προς τις παραμέτρους που επηρεάζουν την απόδοση του SERS ανάλογα με το είδος του υποστρώματος που έχει χρησιμοποιηθεί.

Οι συνθήκες εναπόθεσης των νανοσωματιδίων είναι οι ίδιες και για τις τρεις κατηγορίες υποστρωμάτων. Υπάρχει όμως το ενδεχόμενο το τελικό αποτέλεσμα της εναπόθεσης να διαφοροποιείται. Η διαφορά έγκειται στην χημική αλληλεπίδραση μεταξύ του αργύρου και του κάθε υποστρώματος. Ο παράγοντας αυτός δεν είναι αρκετά ισχυρός

λόγω της φυσικής οξείδωσης που υπόκειται το πυρίτιο. Το φυσικό οξείδιο των $\sim 2\text{nm}$ που δημιουργείται στην επιφάνεια του, κάνει τις χημικές ιδιότητες του Si να είναι παρόμοιες με αυτές του quartz [38]. Μια άλλη πιθανή εξήγηση, με ίσως μικρό παράγοντα συμβολής, της συσχέτισης της απόδοσης του SERS με την φύση του υποστρώματος, είναι η επιφανειακή κατάσταση του υποστρώματος κατά την διαδικασία της εναπόθεσης. Η επιφάνεια του πυριτίου είναι ομαλότερη(μικρότερη τραχύτητα) της επιφάνειας του quartz. Το γεγονός αυτό συντελεί στην διαφοροποίηση του σχήματος, του μεγέθους και της οργάνωσης των νανοσωματιδίων (διαφορετική κατανομή των hot spots), πάνω στην επιφάνεια του κάθε υποστρώματος [38].

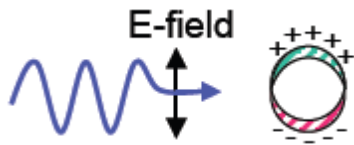
Ο βασικός παράγοντας που συμβάλει και εξηγεί την έντονη εξάρτηση της απόδοσης SERS από το είδος του υποστρώματος κάτω από τα νανοσωματίδια είναι η κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου. Στην εργασία των Merlen et al. [38] παρουσιάζεται μέσω της μεθόδου FDTD (Finite-Difference Time Domain) προσομοίωση διαφόρων λύσεων των εξισώσεων Maxwell, παρουσιάζοντας το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο γύρω από νανοσωματίδια χρυσού πάνω σε τρία διαφορετικά υποστρώματα (πυρίτιο, οξείδιο του πυριτίου και quartz), ως συνάρτηση του χρόνου και της θέσης.



Σχήμα 2.35 : Προσομοιώσεις της κατανομής του ηλεκτρικού πεδίου γύρω από νανοσωματίδια που βρίσκονται σε διαφορετικά υποστρώματα [38].

Όπως φαίνεται στην προσομείωση η κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου γύρω από τα νανοσωματίδια είναι αρκετά διευρημένη. Πειραματικά για αυτή την περίπτωση το σήμα της έντασης είναι το χαμηλότερο των τριών υποστρωμάτων. Εν αντιθέσει στο οξείδιο και στο quartz διακρίνεται ισχυρός εντοπισμός του πεδίου στις διεπαφές των νανοσωματιδίων και του υποστρώματος. Για την περίπτωση αυτή μπορούμε να μιλήσουμε για εντοπισμό hot spots, και άρα ενίσχυση του φαινομένου SERS.

Στη συνέχεια θα εξετάσουμε μια διαφορετική προσέγγιση, με βάση την θεωρία του Mie [39], που μπορεί να εξηγήσει την διαφοροποίηση της

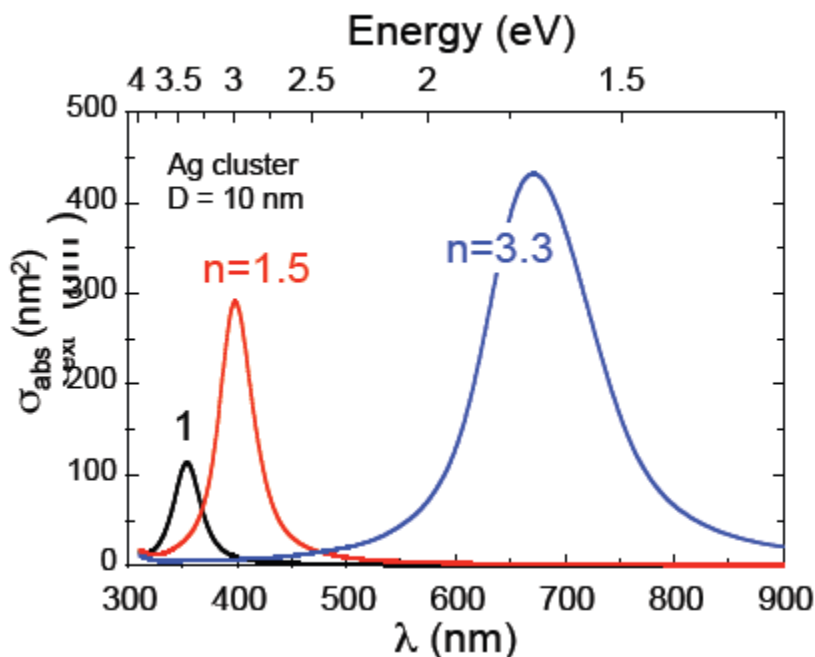


Σχήμα 2.36 : Πόλωση σωματιδίου λόγω ηλεκτρικού πεδίου του φωτός του laser που το ακτινοβολεί

απόδοσης SERS ανάλογα με το υπόστρωμα κάτω από τα νανοσωματίδια. Καθώς το φως του laser ακτινοβολεί το δείγμα, το φως διεισδύει μέσα στα μεταλλικά νανοσωματίδια και θέτει σε κίνηση τα ελεύθερα ηλεκτρόνια των σωματιδίων. Οι συλλογικές αυτές κινήσεις, όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένα,

ονομάζονται πλάσμονια. Όπως φαίνεται στην εικόνα το ηλεκτρικό πεδίο του φωτός, πολώνει το σωματίδιο. Θεωρούμε ότι το νανοσωματίδιο βρίσκεται μέσα σε ένα μέσο (host matrix), στην προκειμένη πυρίτιο, οξείδιο του πυριτίου και quartz.

Η θεωρία του Mie συσχετίζει τον δείκτη διάθλασης του μέσου, με την ενεργό διατομή απορρόφησης του νανοσωματιδίου. Όσο αυξάνεται ο δείκτης διάθλασης του μέσου, η καμπύλη μετατοπίζεται προς τα δεξιά, σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.



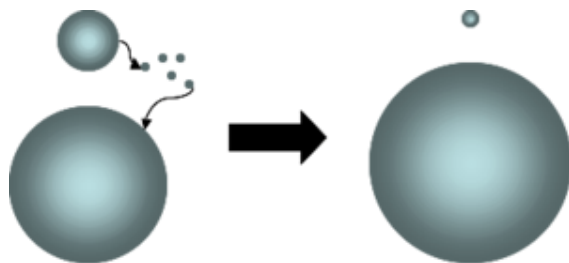
Σχήμα 2.37 : Μεταβολή της συνάρτησης της ενεργούς διατομής ενός νανοσωματιδίου αργύρου-μήκη κύματος, αλλάζοντας τον δείκτη διάθλασης του μέσου στο οποίο βρίσκεται το νανοσωματίδιο [40].

Από την βιβλιογραφία είναι γνωστό πως ο δείκτης διάθλασης του πυριτίου είναι 3.96, του quartz 1,45 και του οξειδίου ~1,7. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, όταν έχω υπόστρωμα quartz με νανοσωματίδια αργύρου και ακτινοβολίσουμε το δείγμα με δέσμη laser μήκους

κύματος 514.5, παρατηρούμε (κόκκινη καμπύλη) πως στο μήκος κύματος αυτό τα νανοσωματίδια απορροφούν. Αντίθετα στην περίπτωση του υποστρώματος πυριτίου, η αντίστοιχη καμπύλη απορρόφησης είναι πιο μετατοπισμένη από την μπλε καμπύλη και άρα τα σωματίδια δεν απορροφούν στα μικρά μήκη κύματος (514,5), αλλά στα μεγαλύτερα. Όσο πιο έντονα απορροφούν τα νανοσωματίδια φως, τόσο πιο έντονες πλασμαονικές διεγέρσεις παρουσιάζονται στο σύστημα, άρα ενισχύεται το φαινόμενο SERS. Η εξήγηση αυτή συμφωνεί με τα πειραματικά μας αποτελέσματα, στα οποία φαίνεται πως το υπόστρωμα quartz είναι αποδοτικότερο κατά SERS.

2.3.5. Ανοπτημένα δείγματα (Annealed samples)

Σχετικά με την ανόπτηση, αναφέρουμε εισαγωγικά ότι, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα νανοσωματίδια αργύρου που εναποτίθενται πάνω στο πυρίτιο,

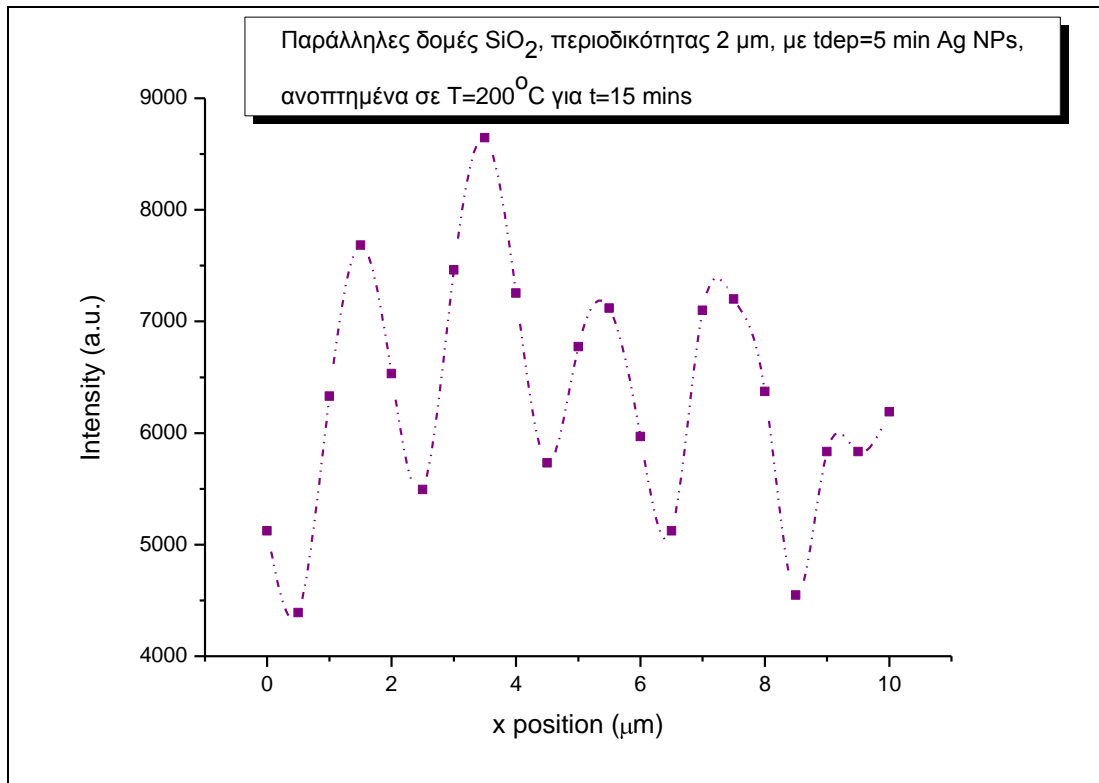


Σχήμα 2.38 : Σχηματική απεικόνιση του Ostwald ripening

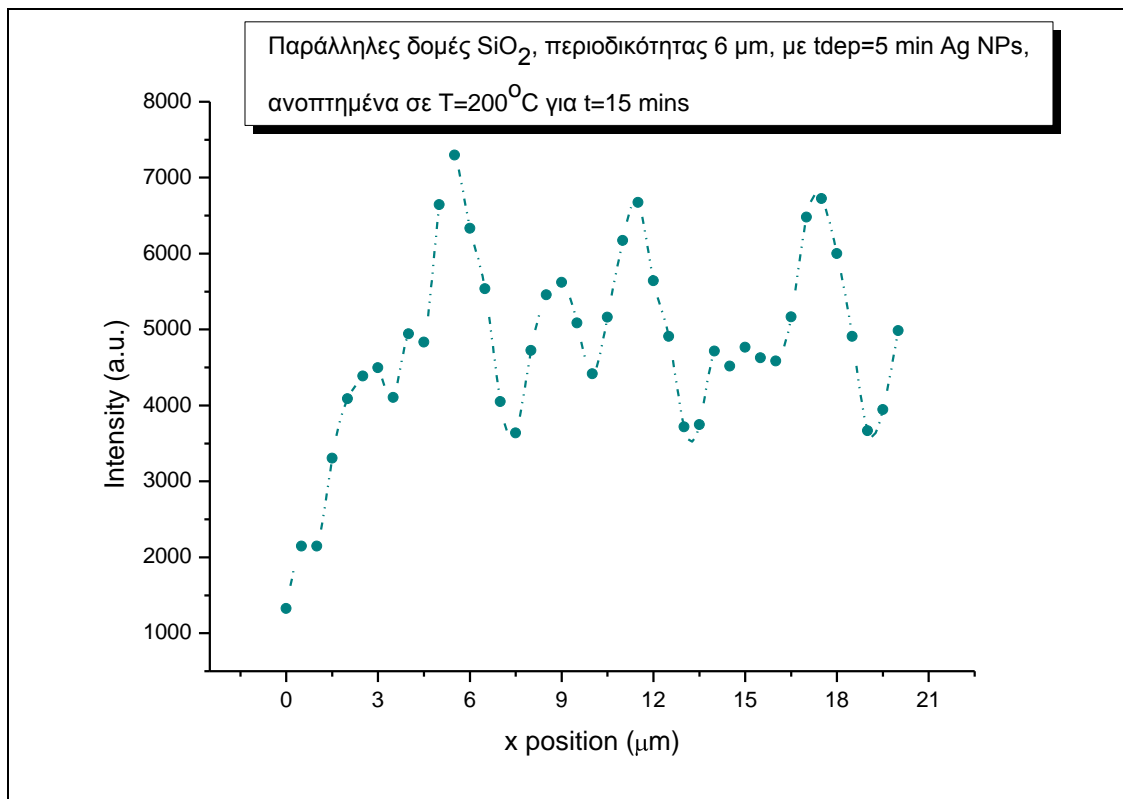
υποβάλλονται, λόγω της ανόπτησης υποβάλλονται σε μια διαδικασία η οποία ονομάζεται Ostwald ripening. Κατά την διαδικασία αυτή, το μέγεθος των σωματιδίων μεταβάλλεται και πιο συγκεκριμένα, τα μικρά σωματίδια γίνονται μεγαλύτερα. Η διαδικασία αυτή

εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του υλικού, καθώς και από την κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων.

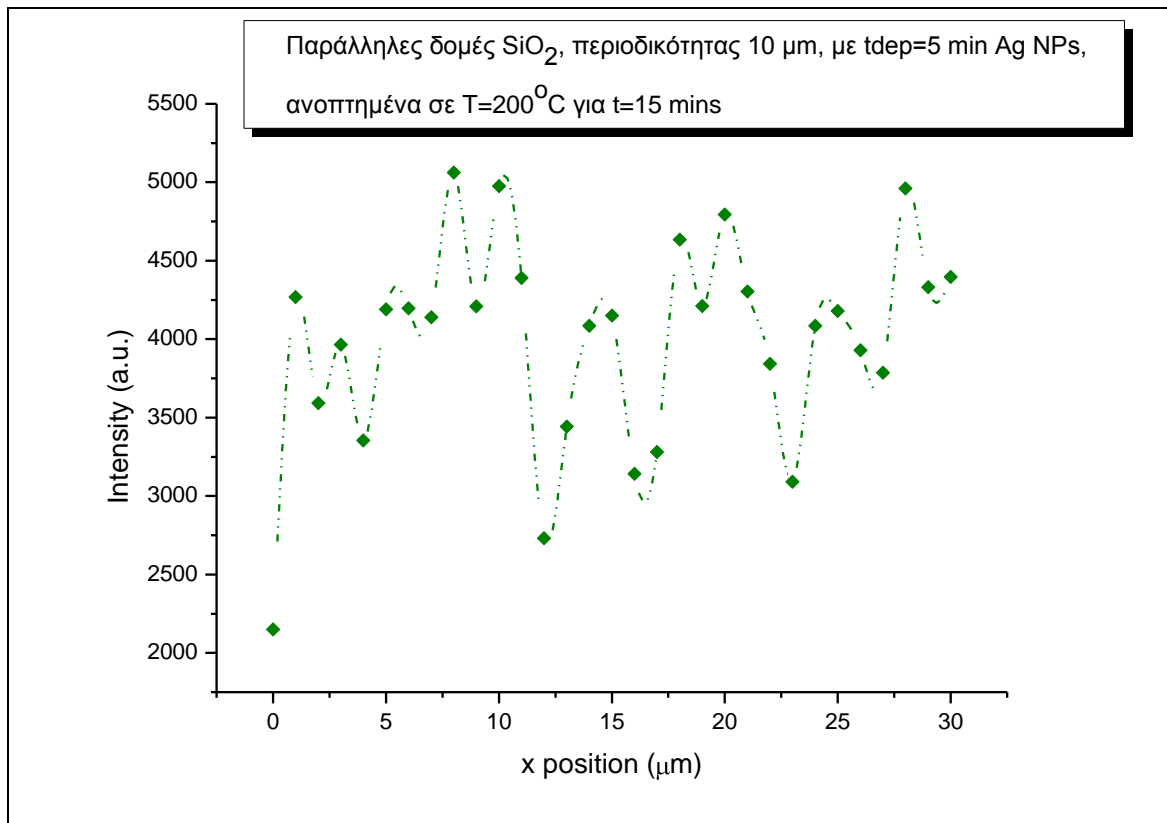
Στα δείγματα των τριών διαφορετικών περιόδων (2, 6, 10 μm) έγινε εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου για 5 min, και στη συνέχεια ακολούθησε ανόπτηση των δειγμάτων στους 200°C για 15 min. Τα δείγματα έμειναν στη ροδαμίνη για 10 min και μετρήθηκαν μέσω του συστήματος micro-Raman. Το σήμα SERS που καταγράφηκε για αυτή τη σειρά μετρήσεων, παρουσιάζεται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



Σχήμα 2.39 : Φάσμα SERS δομών οξειδίου τριγωνικής διατομής με 5 min εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου και ανόπτηση στους 200°C για 15 min.



Σχήμα 2.40 : Φάσμα SERS δομών οξειδίου τραπεζοειδούς διατομής με 5 min εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου και ανόπτηση στους 200°C για 15 min.



Σχήμα 2.41 : Φάσμα SERS δομών οξειδίου τραπεζοειδούς διατομής με 5 min εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου και ανόπτηση στους 200°C για 15 min.

Μπορεί να παρατηρηθεί ότι εκτός από τις δομές με περίοδο 2 μm, στις άλλες δύο, το σήμα που συλλέγεται δεν βρίσκεται σε αντιστοιχία με την τοπογραφία της δομής, όπως ήταν φανερό στην προηγούμενη ενότητα. Αν και ξεχωρίζουν κάποια μέγιστα στις αντίστοιχες θέσεις των κορυφών/αιχμών της εκάστοτε δομής, τα υπόλοιπα σημεία παρουσιάζονται με διακυμάνσεις ως προς το σήμα τους. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στην ανόπτηση που έχουν υποστεί τα δείγματα, καθώς και στον μεγαλύτερο χρόνο εναπόθεσης. Κάνοντας εναπόθεση για 5 λεπτά (χρόνος σχετικά μεγάλος για δείγματα με μικρών διαστάσεων περιοδικές δομές), τα νανοσωματίδια που εναποτίθενται στην επιφάνεια του δείγματος δημιουργούν τοπικές συσσωρεύσεις και μεγάλη επιφανειακή πυκνότητα.

Καθώς στη συνέχεια ακολουθεί ανόπτηση στους 200°C, τα νανοσωματίδια αυξάνουν το μέγεθός τους μέσω του Ostwald ripening και συσσωματώνονται δημιουργώντας μικρότερη συγκεντρώση σωματιδίων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα πλέον να μην παρατηρείται μεγαλύτερη συσώρευση των σωματιδίων μόνο στις κορυφές των δομών, αλλά να δημιουργούνται τέτοιες συγκεντρώσεις και σε άλλα σημεία της επιφάνειας. Όσο πιο αραιά

δομημένη είναι η επιφάνεια (μεγαλύτερη περίοδος δομών, καθώς και τραπεζοειδής διατομή με μεγάλη επίπεδη άνω-βάση), τόσο πιο πολλές συσσωρεύσεις θα παρατηρούνται. Αυτό οδηγεί στην ανομοιόμορφη εικόνα της έντασης του σήματος SERS σε σχέση με το σημείο της επιφάνειας της δομής που εξετάζεται. Είναι επίσης εμφανές ότι καθώς αυξάνεται η περίοδος των δομών, η μέγιστη ένταση του σήματος μειώνεται.

2.4. Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάστηκαν οι μετρήσεις SERS από υποστρώματα που κατασκευάστηκαν με διαφορετικές τεχνικές (FIS και λιθογραφικές τεχνικές, όπως παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 1). Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν συστήματα micro και macro Raman. Σκοπός του κεφαλαίου ήταν να μελετηθεί η απόδοση της τεχνικής SERS στα υποστρώματα που κατασκευάσαμε, και το πως εξαρτάται αυτή από διάφορες παραμέτρους.

- Αρχικά εξετάστηκε η εξάρτηση της απόδοσης του SERS από την κατανομή των νανοσωματιδίων αργύρου πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Για το λόγο αυτό, έγινε σύγκριση ανάμεσα σε δείγματα με τυχαία κατανομή νανοσωματιδίων και σε δείγματα με περιοδικές δομές νανοσωματιδίων. Καταγράφηκε αρκετά πιο ενισχυμένο σήμα στην περίπτωση των περιοδικών δομών, με λόγο εντάσεων της ενίσχυσης αυτών σε σχέση με την τυχαία κατανομή των νανοσωματιδίων πάνω στο πυρίτιο, περίπου ίσο με 10^2 .
- Στη συνέχεια μελετήθηκε η εξάρτηση της απόδοσης του φαινομένου από παράγοντες πόλωσης για τα δείγματα με τις περιοδικές δομές. Μεταβάλλοντας την γωνία μεταξύ του διανύσματος της έντασης του πεδίου του φωτός που προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος και του άξονα που ενώνει τα κέντρα των νανοσωματιδίων, παρατηρήθηκε πως η ένταση SERS είναι μέγιστη όταν οι δύο αυτοί άξονες είναι παράλληλοι μεταξύ τους. Τα αποτελέσματα αυτά ενισχύουν το επιχείρημα που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο 1, σύμφωνα με το οποίο τα νανοσωματίδια τείνουν να οργανώνονται κατά μήκος των κορυφών των δομών.
- Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τη συσχέτιση της απόδοσης του SERS με την τοπογραφία της επιφάνειας. Χρησιμοποιώντας υποστρώματα κατασκευασμένα και με τις δύο μεθόδους (FIS και λιθογραφία), και για διάφορες περιόδους των δομών, μετρήθηκε η ένταση του σήματος Raman ως προς την θέση πάνω στην επιφάνεια των δειγμάτων. Κατά την χαρτογράφηση όλων των ειδών δειγμάτων, τα σημεία των κορυφών/αιχμών παρουσιάζουν ενίσχυση της έντασης, φαινόμενο το οποίο

δικαιολογείται από το γεγονός πως στα σημεία αυτά η πυκνότητα των νανοσωματιδίων είναι μεγαλύτερη (όπως παρουσιάστηκε αναλυτικά στο κεφάλαιο 1). Η συνάρτηση δηλαδή της έντασης ως προς την θέση πάνω στην επιφάνεια, ακολουθεί κατά κανόνα, την περιοδικότητα της εκάστοτε δομής.

- Τέλος έγιναν πειράματα χαρτογράφησης, για την συσχέτιση της έντασης SERS με την τοπογραφία των δομών, αυτή τη φορά όμως αφού είχε προηγηθεί ανόπτηση των νανοσωματιδίων. Η διαδικασία της ανόπτησης επηρεάζει το μέγεθος και την κατανομή των νανοσωματιδίων που έχουν αρχικά εναποτεθεί, μέσω του φαινομένου Ostwald ripening. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως η συνάρτηση της έντασης ως προς την θέση πάνω στην επιφάνεια, ακολουθεί με καλή προσέγγιση την περιοδικότητα των δομών στις μικρές περιόδους, ενώ στις μεγαλύτερες παρουσιάζονται αρκετές διακυμάνσεις. Οι διακυμάνσεις αυτές σχετίζονται με την δημιουργία συσσωματώσεων των νανοσωματιδίων λόγω της ανόπτησης.

2.5. Αναφορές

[1] J.R.Ferraro and K.Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic Press, San Diego (1994).

[2] Raman Spectroscopy Basics, Princeton Instruments

[3] Raether, H., *Surface Plasmons*, Springer-Verlag, New York, 1986, p. 26

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

[5] Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668–677.

[6] Maier S.A. and Atwater H.A., *Journal of Applied Physics* 2005, *98*, 011101

[7] C.F. Bohren and D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of light by Small Particles* (Wiley, New York, 1983)

[8] C. Noguez, *J. Phys. Chem. C* 2007, *111*, 3806-3819

[9] K.A. Willets and R.P. Van Duyne, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2007. *58*:267–97

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

[11] 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.

[12] Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy of Rhodamine 6G Adsorbed on Colloidal Silver, Peter Hildebrandt, Manfred Stockburger, J. Phys. Chem., 1984, 88 (24), pp 5935–5944

[13] Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R.R.; and Feld, M.S. Chem. Rev. 1999, 99, 2957-2975, Moskovits, M. Rev. Mod. Phys. 1985, 57, 783.

[14] Kambhampati, P.; Child, C.M.; Foster, M.C.; and Campion, A. J. Chem. Phys. 1998, 108, 5013- 5026

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

[16] Pettinger, B., Light scattering by adsorbates at Ag particles: quantum- mechanical approach for energy transfer induced interfacial optical processes involving surface plasmons, multipoles, and electron-hole pairs. J. Chem. Phys., 1986, 85, 7442–7451.

[17] Garrell, R.L. Anal. Chem. 1989, 61, 401A- 411A

[18] Christine J Hicks, SERS, Spring 2001, MSU CEM 924

[19] Nie, S. M.; Emory, S. R. Science 1997, 275, 1102

[20] Michaels, A. M.; Nirmal, M.; Brus, L. E. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 9932.

[21] Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I.; Dasari, R.; Feld, M. S. Phys. Rev. Lett. 1997, 78, 1667.

[22] Sub-wavelength localization of hot-spots in SERS E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin, E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin / Chemical Physics Letters 396 (2004) 393–397

[23] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R.R. Dasari, M. Feld, J. Phys. Condens. Matter 14 (2002) R597.

[24] M.I. Stockman, S.V. Faleev, D.J. Bergman, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 167401.

[25] D.J. Bergman, M.I. Stockman, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 027402.

[26] S. Zou, N. Janel, G.C. Schatz, J. Chem. Phys. 120 (2004) 10871.

- [27] Spectroscopic studies of rhodamine 6G dispersed in Polymethylcyanoacrylate
- [28] DFT Vibrational Calculations of Rhodamine 6G Adsorbed on Silver: Analysis of Tip-Enhanced Raman. Hiroyuki Watanabe, Norihiko Hayazawa, Yasushi Inouye and Satoshi Kawata. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5012-5020 *J. Phys. Chem. B, Vol. 109, No. 11, 2005*
- [29] Επιφανειακή Ενίσχυση Φασματοσκοπίας Raman, Θεοδωράκος Ιωάννης, 2010.
- [30] A. Campion, P. Kambhampati, *Chem. Soc. Rev.* 29 (1998) 241.
- [31] M. Kahl, E. Voges, S. Kostrewa, C. Viets, W. Hill, *Sens. Actuator B* 51 (1998) 285
- [32] H.-W. Chang et al. / *Journal of Colloid and Interface Science* 360 (2011) 305–308
- [33] Camargo PHC, Cobley CM, Rycenga M, Xia Y: Measuring the SERS enhancement factors of hot spots formed between an individual Ag nanowire and a single Ag nanocube. *Nanotechnology* 2009, 20: 434020.
- [34] Theiss J, Pavaskar P, Echternach PM, Muller RE, Cronin SB: Plasmonic nanoparticle arrays with nanometer separation for high-performance SERS substrates. *Nano Lett.* 2010, 10: 2749.
- [35] Martin Moskovits, Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective, *J. Raman Spectrosc.* 2005; 36: 485–496
- [36] Yongxia Huang, Lan Sun, Kunpeng Xie, Yuekun Lai, Biju Liu, Bin Ren, Changjian Lin, SERS study of Ag nanoparticles electrodeposited on patterned TiO₂ nanotube films, *J. Raman Spectrosc.* 2011, 42, 986–991
- [37] Cosmin Farcau, Simion Astilean, Mapping the SERS Efficiency and Hot-Spots Localization on Gold Film over Nanospheres Substrates, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 11717–11722
- [38] A. Merlen et al., *Surface Science* 605 (2011) 1214–1218.
- [39] G. Mie *Ann. Phys.* 25, 377 (1908)
- [40] Vladimir M. Shalaev (2006), "ECE 695s Nanophotonics," <http://nanohub.org/resources/1748>

3. Ηλεκτρικές Μετρήσεις

3.1. Εισαγωγή

Το τρίτο μέρος της εργασίας περιλαμβάνει ηλεκτρικές μετρήσεις που έγιναν σε δείγματα με τυχαία κατανομή νανοσωματιδίων, με σκοπό την καταγραφή των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων (αγωγιμότητα, αντίσταση). Τα πιο ενδιαφέροντα συμπεράσματα αφορούν στην μεταβολή των μεγεθών αυτών ως προς τον τρόπο με τον οποίο μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου. Είναι προφανές ότι η εξαγωγή ολοκληρωμένων συμπερασμάτων προϋποθέτει περαιτέρω μετρήσεις, αλλά γίνεται μια πρώτη προσέγγιση προς την κατεύθυνση αυτή.

3.2. Πειραματικές/Τεχνικές Λεπτομέρειες

Οι μετρήσεις των χαρακτηριστικών I-V έγιναν με χρήση κατάλληλου probeer και τη βοήθεια αυτοματοποιημένου συστήματος μέτρησης, που περιλαμβάνει τα ελεγχόμενα από υπολογιστή όργανα υψηλής ακρίβειας pA Meter/DC Voltage Source 4140B. Ο εξ αποστάσεως έλεγχος της λειτουργίας των οργάνων από τον υπολογιστή επιτυγχάνεται μέσω διασύνδεσης GPIB με τη χρήση κατάλληλων προγραμμάτων στον κώδικα LabVIEW [1].

Metal probe station : είναι μια διάταξη που χρησιμοποιείται για την απευθείας ηλεκτρική διασύνδεση της προς μέτρηση διάταξης με τα μετρητικά όργανα, μέσω μεταλλικών ακίδων βολφραμίου. Αποτελείται από μια μεταλλική βάση, στην οποία τοποθετείται το δείγμα,

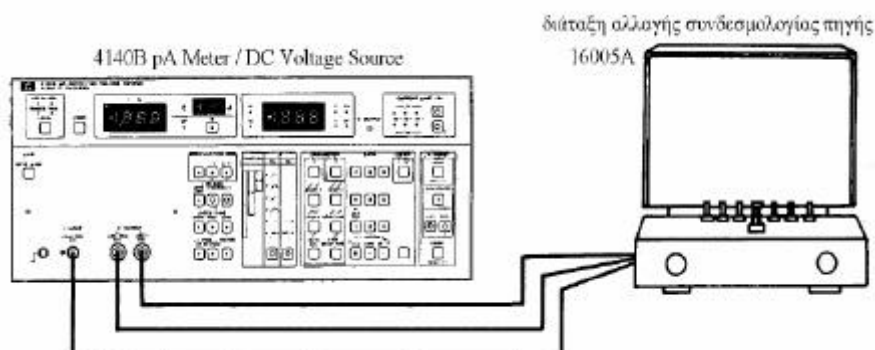


Σχήμα 3.1 : Η διάταξη του metal probe station

τέσσερις μεταλλικές ακίδες, ένα οπτικό μικροσκόπιο, μηχανικό σύστημα μετατόπισης της μεταλλικής βάσης, καθώς και μικρομετρικό σύστημα μετακίνησης των ακίδων μέσω του μικροσκοπίου. Με το οπικό μικροσκόπιο είναι δυνατή η επιλογή της συγκεκριμένης διάταξης που θα μετρηθεί, καθώς και η επίτευξη των ηλεκτρικών επαφών των μεταλλικών ακίδων του probeer, με τα ηλεκτρόδια

της διάταξης. Οι ακίδες και η βάση του probeer συνδέονται ηλεκτρικά με τους εξωτερικούς ακροδέκτες του metal probe station , και μέσω αυτών γίνεται η ηλεκτρική διασύνδεση του δείγματος με τα μετρητικά όργανα [1].

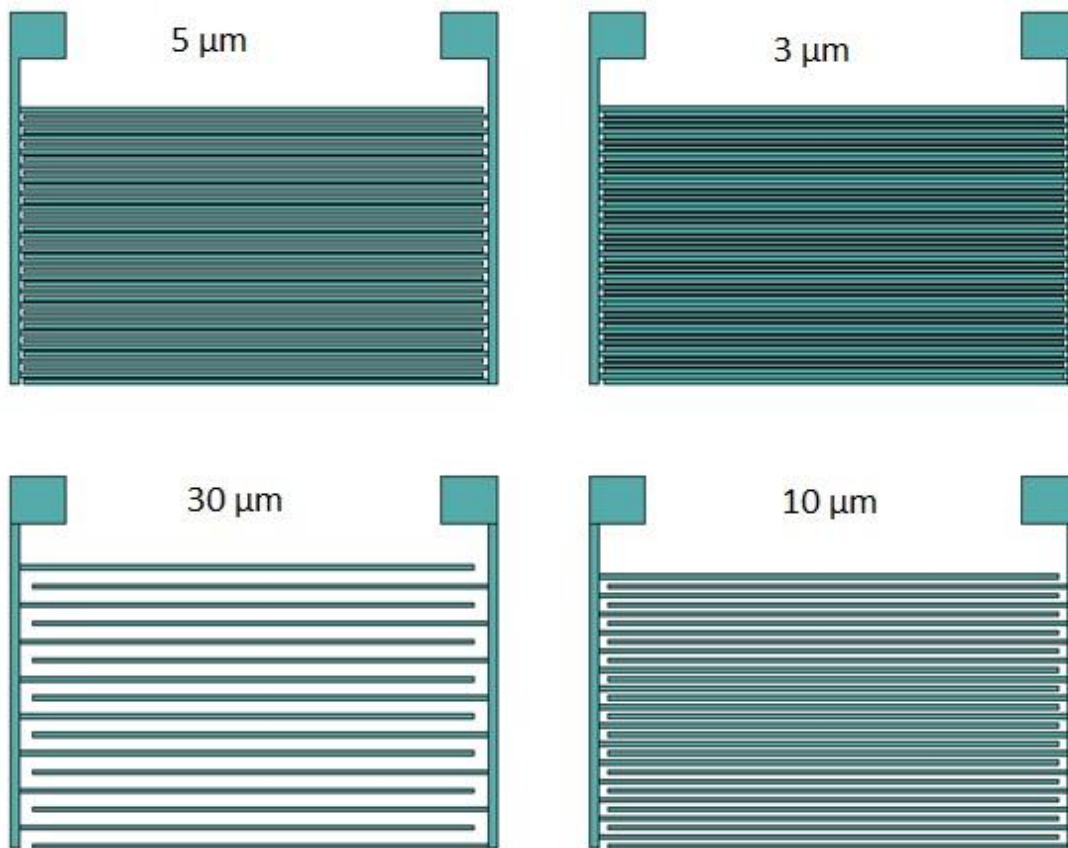
4140B pA Meter/DC Voltage Source : είναι ένα πικο-αμπερόμετρο υψηλής σταθερότητας με μέγιστη ανάλυση 10^{-15} A, και διαθέτει δύο προγραμματιζόμενες πηγές DC τάσης. Το πικο-αμπερόμετρο έχει ακρίβεια 0.5 % σε φάσμα μετρήσεων 10^{-15} A έως $2 \cdot 10^{-2}$ A [1].



Σχήμα 3.2 : Η διάταξη του πικο-αμπερομέτρου

3.3. Παρασκευή Δειγμάτων

Σε υπόστρωμα πυριτίου με 1 μm οξειδίο του πυριτίου πραγματοποιήθηκε καθαρισμός. Το δείγμα επιστρώθηκε με ρητίνη και ακολούθησε αρνητική λιθογραφία (pre exposure bake στους 110C για 30", έκθεση με τη μάσκα για 3", post exposure bake στους 120C για 30", blank exposure χωρίς μάσκα για 6"). Ακολούθησε developing για 45". Αφού ολοκληρώθηκε η λιθογραφία, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο θάλαμο εξάχνωσης e-gun του συστήματος κενού, όπου και πραγματοποιείται η εναπόθεση για την κατασκευή των επαφών. Ακολούθησε επιμετάλλωση για την δημιουργία των μεταλλικών επαφών. Στην αρχή εναποτίθεται 6-8 nm τιτάνιο. Το τιτάνιο είναι αναγκαίο για να εξασφαλιστεί η πρόσφυση του χρυσού στο υπόστρωμα. Χωρίς να σπάσει το κενό έγινε η εναπόθεση χρυσού, το πάχος του οποίου είναι περίπου 100 nm. Μετά την εναπόθεση τα δείγματα μπαίνουν σε ακετόνη και υπερήχους για 30-40" περίπου για να αφαιρεθεί η ρητίνη και ο περιττός χρυσός. Έτσι τελικά παίρνουμε τις επαφές στα σημεία που έχει ανοίξει η ρητίνη αρχικά στη λιθογραφία. Όταν οι επαφές ετοιμάστηκαν, ακολούθησε εναπόθεση των νανοδομημάτων για χρόνο 5min. Η μάσκα που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από σετ τεσσάρων interdigitated electrodes με διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ των ηλεκτροδίων κάθε επαφής, όπως φαίνεται στο σχήμα. Οι αποστάσεις των ηλεκτροδίων είναι 3 μm , 5 μm , 10 μm και 30 μm .



Σχήμα 3.3 : Η μάσκα που χρησιμοποιήθηκε με τα τέσσερα σετ ηλεκτροδίων διαφορετικών αποστάσεων.

Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον probe και μετρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου εφαρμόζοντας ένα μεγάλο εύρος τιμών τάσης, και λαμβάνοντας κάθε φορά την χαρακτηριστική καμπύλη I-V. Από την κλίση της χαρακτηριστικής καμπύλης I-V, υπολογίστηκαν η αντίσταση και η αγωγιμότητα του συστήματος. Οι μετρήσεις αυτές έγιναν και για τα τέσσερα είδη ηλεκτροδίων, αποστάσεων 3, 5, 10 και 30 μm . Στην συνέχεια οι μετρήσεις αυτές επαναλήφθηκαν στα ίδια σημεία ύστερα από το πέρας 10 και στη συνέχεια 18 ημερών, ώστε να καταγραφεί η μεταβολή της αγωγιμότητας με τον χρόνο έκθεσης στο περιβάλλον.

3.4. Παρουσίαση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

3.4.1. Αρχικές Μετρήσεις

Οι μετρήσεις I-V έχουν γίνει με τη σειρά που εμφανίζονται στις γραμμές των πινάκων που ακολουθούν. Αξίζει να σημειωθεί πως για την περίπτωση του ηλεκτροδίου με την μεγαλύτερη απόσταση (30 μm), δεν έγινε κατορθωτό να καταγραφεί το ηλεκτρικό ρεύμα ενδεχομένως λόγω της μικρής επιφανειακής πυκνότητας των νανοσωματιδίων, η οποία δεν επέτρεψε την δημιουργία αγώγιμων δρόμων.

Ηλεκτρόδιο a, d=3 μm			10 μέρες μετά	
V (V)	R (Ohm)	G (Siemens)	R(Ω)	G(S)
-0.02 \rightarrow 0.02	99,3	0,01007	18,59	0,05378
-0.05 \rightarrow 0.05	99,3	0,01007	18,88	0,05296
-0.1 \rightarrow 0.1	99,2	0,01008	18,88	0,05297
-0.01 \rightarrow 0.01	99,2	0,01008		
-0.5 \rightarrow 0.5			18,94	0,05281
-1 \rightarrow 1	99,3	0,01007	49,33	0,02027

Ηλεκτρόδιο b, d=3 μm			10 μέρες μετά		18 μέρες μετά	
V (V)	R (Ω)	G (S)	R(Ω)	G(S)	R(Ω)	G(S)
-0.02 \rightarrow 0.02	99,3	0,01007	72,78	0,01374	44,924	0,02226
-0.05 \rightarrow 0.05	99,3	0,01007	189,75	0,00527	18,44	0,05422
-0.1 \rightarrow 0.1	99,3	0,01007	170,9	0,00585	22,94	0,04359
-0.01 \rightarrow 0.01	99,3	0,01007				
-0.5 \rightarrow 0.5			89,36	0,01119	13,11	0,07627
-1 \rightarrow 1	99,3	0,01007	29,36	0,03406	9,86	0,1014
-1.5 \rightarrow 1.5			20,47	0,04885		
-2 \rightarrow 2			20,2	0,0495		
-5 \rightarrow 5			49,33	0,02027		

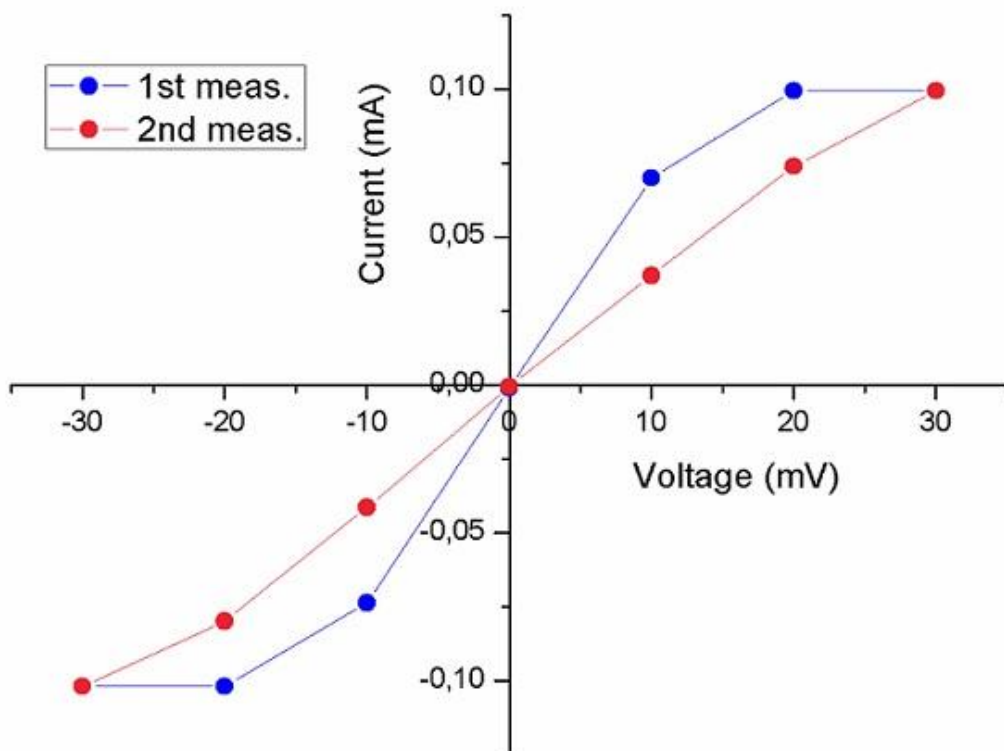
Ηλεκτρόδιο c, d=3 μm			10 μέρες μετά		18 μέρες μετά	
V (V)	R (Ω)	G (S)	R(Ω)	G(S)	R(Ω)	G(S)
-0.02 \rightarrow 0.02	105,49	0,00948	55,77	0,01793	14,62	0,06842
-0.05 \rightarrow 0.05	99,3	0,01007	55,46	0,01803	14,88	0,0672
-0.1 \rightarrow 0.1	139,08	0,00719	53,85	0,01857	14,93	0,06698
-0.5 \rightarrow 0.5	200,8	0,00498	44,94	0,02225	14,95	0,06688

-1 → 1			34,82	0,02872		
			28,76	0,03477		
-0.1 → 0.1	282,48	0,00354				

Ηλεκτρόδιο, d=10 μm		10 μέρες μετά		18 μέρες μετά		
V (V)	R (Ω)	G (S)	R(Ω)	G(S)	R(Ω)	G(S)
-0.02 → 0.02	99,2	0,01008	45,52	0,02197	96,71	0,01034
-0.05 → 0.05	99,3	0,01007	46,25	0,02162	98,13	0,01019
-0.07 → 0.07	99,3	0,01007				
-0.1 → 0.1	99,3	0,01007	46,29	0,0216	98,23	0,01018
-0.5 → 0.5			46,73	0,0214	145,14	0,00689
-1 → 1			47,5	0,02105		

Ηλεκτρόδιο, d=5 μm		10 μέρες μετά		18 μέρες μετά		
V (V)	R (Ω)	G (S)	R(Ω)	G(S)	R(Ω)	G(S)
-0.02 → 0.02	237,53	0,00421	45,58	0,02194	32,11	0,03114
-0.05 → 0.05	245,7	0,00407	45,76	0,02185	32,71	0,03057
-0.07 → 0.07	231,48	0,00432				
-0.1 → 0.1	128,37	0,00779	45,6	0,02193	32,82	0,03047
-0.2 → 0.2	125	0,008				
-0.5 → 0.5			45,39	0,02203	33,48	0,02987
-1 → 1			44,36	0,02254		
-2 → 2			44,13	0,02266		

Παρατηρούμε από τους πίνακες και τα διαγράμματα πως η αγωγιμότητα των νανοσωματιδίων αυξάνεται (η αντίσταση τους μειώνεται), μετά από μερικές μέρες. Όσες περισσότερες μέρες περνούν, τόσο πιο πολύ αυξάνεται η αγωγιμότητα. Φαίνεται επίσης πως για τα ηλεκτρόδια με τις ίδιες αποστάσεις, οι τιμές αγωγιμότητας είναι σχεδόν ίδιες. Παρατηρούμε επίσης για κάθε σειρά μετρήσεων σε ένα ηλεκτρόδιο, πως για διαφορετικές τάσεις οι τιμές της αντίστασης και της αγωγιμότητας παραμένουν σταθερές, ενώ σε άλλα ηλεκτρόδια αυτές μεταβάλλονται για την ίδια μέρα, παρουσιάζοντας ένα φαινόμενο φόρτισης των νανοσωματιδίων (διατηρούν το φορτίο που τους περνάμε, για την επόμενη μέτρηση - κόκκινες ενδείξεις).



Σχήμα 3.4 : Χαρακτηριστική I-V στην οποία παρουσιάζεται για το ίδιο εύρος τάσης η μεταβολή του ρεύματος καθώς τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν κάποιο φαινόμενο φόρτισης (κόκκινη ένδειξη στον πίνακα για το ηλεκτρόδιο c, d=3 μm), το οποίο κάνει τα νανοσωματίδια να λειτουργούν σαν πυκνωτές {38}

Στη συνέχεια θα αναφερθούμε στους μηχανισμούς αγωγιμότητας των νανοσωματιδίων αργύρου, και πως αυτή διαφοροποιείται ανάλογα με την εναπόθεση του υλικού, καθώς και με την έκθεση του στην ατμόσφαιρα.

3.4.2. Εξάρτηση αγωγιμότητας από την πυκνότητα των νανοσωματιδίων

Οι Wei και Eilers [2] μελέτησαν νανοσωματίδια αργύρου τοποθετημένα σε διηλεκτρική μήτρα με την ίδια μέθοδο εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή των δειγμάτων της παρούσης εργασίας. Στόχος της μελέτης τους ήταν η διερεύνηση χρήσης των νανοσωματιδίων αργύρου ως υλικών ευροζωνικής απορρόφησης για οπτικούς αισθητήρες. Η έρευνά τους επικεντρώνεται στον χαρακτηρισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων, και συγκεκριμένα της αγωγίμης τους συμπεριφοράς, ως συνάρτησης του πάχους του υμενίου που εναποτίθεται. Οι ηλεκτρικές μετρήσεις έγιναν in-situ δηλαδή κατά την διάρκεια εναπόθεσης των νανοσωματιδίων. Ένας κρύσταλλος quartz μετρούσε το ισοδύναμο πάχος συνεχούς φιλμ αργύρου (mass thickness). Συσχετίζοντας τους χρόνους

εναπόθεσης με την ηλεκτρική συμπεριφορά του υμενίου νανοσωματιδίων, παρατήρησαν ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα των λεπτών φιλμ αργύρου μπορεί να χωριστεί σε τρεις ζώνες [3,4]. Για πολύ λεπτά φιλμ ($<50-80\text{\AA}$) παρουσιάζονται διηλεκτρικές ιδιότητες. Στην περίπτωση αυτή καταγράφονται πολύ μικρά ρεύματα λόγω των μεγάλων αποστάσεων μεταξύ των νησίδων, του ασυνεχούς φιλμ. Καθώς το πάχος του φιλμ μεγαλώνει, ένα γρήγορα αυξανόμενο ρεύμα παρατηρείται καθώς οι σχηματισμοί των νανοσωματιδίων αρχίζουν να ενώνονται. Για πάχη μεγαλύτερα των $300-400\text{\AA}$, τα σχηματιζόμενα φιλμ, παρουσιάζουν μεταλλικές ηλεκτρικές ιδιότητες. Οι δύο σχετικά επίπεδες ζώνες («διηλεκτρική» για πολύ λεπτά φιλμ και «μεταλλική» για φιλμ παχύτερα των $300-400\text{\AA}$) διαχωρίζονται από μια απότομη ζώνη μετάβασης, όπου παρατηρούνται φαινόμενα διήθησης. Η διηλεκτρική ζώνη χαρακτηρίζεται από μεμονωμένες νησίδες νανοσωματιδίων με κυρίαρχο μηχανισμό ηλεκτρικής αγωγιμότητας το θερμικά υποβοηθούμενο φαινόμενο σήραγγας (thermally activated tunneling). Η ζώνη μετάβασης χαρακτηρίζεται από διασυνδεδεμένα συσσωματώματα νανοσωματιδίων. Σε αυτή τη ζώνη μια μικρή αύξηση στο πάχος του φιλμ προκαλεί μια μεγάλη αύξηση στην τιμή της αγωγιμότητας. Η μεταλλική ζώνη κυριαρχεί για μεγάλα πάχη, όπου το φιλμ γίνεται συνεχές και παρουσιάζει ιδιότητες bulk υλικού.

Οι δομές των μεταλλικών φιλμ μπορούν να περιγραφούν ως σύστημα μεταλλικών νανοσωματιδίων που έχουν εναποτεθεί σε ένα διηλεκτρικό υπόστρωμα με κενά μεταξύ των νανοσωματιδίων. Για να υπάρξει ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα ηλεκτρόνια πρέπει να μεταφερθούν από το ένα σωματίδιο στο άλλο, μεταξύ των διάκενων αυτών. Ο μηχανισμός αυτής της μεταφοράς θα καθορίσει την αγωγιμότητα και την αντίσταση του δείγματος. Πιθανός μηχανισμός αγωγιμότητας θεωρείται η μεταφορά των ηλεκτρονίων μέσω θερμιονικής εκπομπής ανάμεσα στα σωματίδια. Στην θερμιονική εκπομπή, το ρεύμα εξαρτάται εκθετικά από το ύψος του δυναμικού φραγμού ανάμεσα στα σωματίδια. Το ύψος του φραγμού μειώνεται όταν δύο σωματίδια βρίσκονται πολύ κοντά (μερικά angstroms), λόγω της αλληλοεπικάλυψης των δυναμικών των εικονικών φορτίων, προκαλώντας μεγαλύτερη ροή ρεύματος.

Για φιλμς όπου τα νανοσωματίδια απέχουν διαστήματα $1-10\text{ nm}$, ο κυρίαρχος μηχανισμός αγωγιμότητας θεωρείται ότι είναι το θερμικά υποβοηθούμενο φαινόμενο σήραγγας (thermally activated tunneling) [4,5]. Για να υπάρχει ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα ηλεκτρόνια πρέπει να διαβούν από τη μια νησίδα στην άλλη περνώντας τον κενό μεταξύ τους χώρο [4]. Η διαδικασία αυτή απαιτεί η θερμική ενέργεια ενεργοποίησης να υπερβεί το

δυναμικό μεταξύ των δύο νησίδων. Αυτή η ενέργεια σχετίζεται με τη γεωμετρία του σωματιδίου μέσω της εξίσωσης [4,6]:

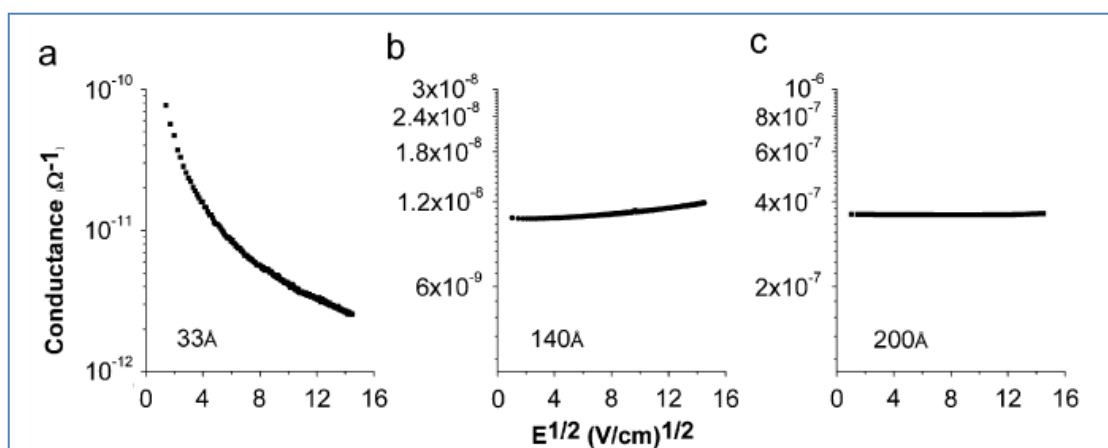
$$U_a = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r+\Delta} \right)$$

όπου ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού, ϵ_r η σχετική διηλεκτρική σταθερά του περιβάλλοντος μέσου, r η ακτίνα του σωματιδίου και Δ το κενό μεταξύ τους. Η σχετική διηλεκτρική σταθερά του περιβάλλοντος μέσου είναι η συνδυασμένη συνεισφορά των διηλεκτρικών σταθερών του κενού και του υποστρώματος, μέσω της εξίσωσης $\epsilon_r = m\epsilon_0 + (1-m)\epsilon_s$, όπου ϵ_s η δ.σ. του υποστρώματος και m ($0 \leq m \leq 1$) είναι μια παράμετρος που εκφράζει τη συνεισφορά του υποστρώματος και του αέρα στην ισοδύναμη διηλεκτρική σταθερά [5,6]. Για πολύ λεπτά φιλμ η απόσταση των σωματιδίων είναι μεγάλη και το μέγεθός τους μικρό. Έτσι το ύψος δυναμικού που διαχωρίζει δύο νανοσωματίδια είναι μεγάλο και κατά συνέπεια η ενέργεια ενεργοποίησης είναι επίσης μεγάλη. Καθώς αυξάνει το πάχος του φιλμ οι νησίδες μεγαλώνουν και οι αποστάσεις μεταξύ τους μικραίνουν. Αυτό έχει σαν συνέπεια τη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης, και έτσι θα αυξηθεί η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Επίσης, καθώς τα νανοσωματίδια συνενώνονται, ο συνολικός τους αριθμός και το κενό μεταξύ τους μειώνεται, και ο μηχανισμός αγωγιμότητας αλλάζει από αυτόν της αγωγιμότητας μέσω φαινομένου σήραγγας μεταξύ των νησίδων σε μεταλλικό. Έτσι λοιπόν η παρατηρούμενη αύξηση της αγωγιμότητας με την αύξηση του ισοδύναμου πάχους του υμενίου οφείλεται στο συνδυασμό των εξής παραγόντων : 1. Οι πιο ευνοϊκές συνθήκες για θερμικά υποβοηθούμενη αγωγιμότητα σήραγγας (μειωμένη ενέργεια ενεργοποίησης, ύψος και πλάτος φραγμού) και 2. Η σταδιακά αυξημένη συνεισφορά της μεταλλικής αγωγιμότητας. Όταν οι νησίδες γίνουν αρκετά μεγάλες και τα κενά μεταξύ τους αρκετά μικρά, παρατηρείται μια αύξηση του ρεύματος, που οδηγεί στην έναρξη της ζώνης μετάβασης.

Λόγω της απομονωμένης φύσης των ασυνεχών σωματιδίων, τα πολύ λεπτά φιλμ (διηλεκτρική ζώνη) παρουσιάζουν πολύ μικρή αγωγιμότητα. Καθώς μεγαλώνει το ισοδύναμο πάχος του φιλμ η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται γρήγορα καθώς τα απομονωμένα σωματίδια αρχίζουν να ενώνονται (ζώνη διήθησης/ percolation zone). Για πάχη του φιλμ κοντά στο μήκος της μέσης ελεύθερης διαδρομής των ηλεκτρονίων στον άργυρο, το φιλμ παρουσιάζει σχεδόν μεταλλική αγωγιμότητα (metallic zone). Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα πως βασική προϋπόθεση για μεγάλες τιμές της αγωγιμότητας σε

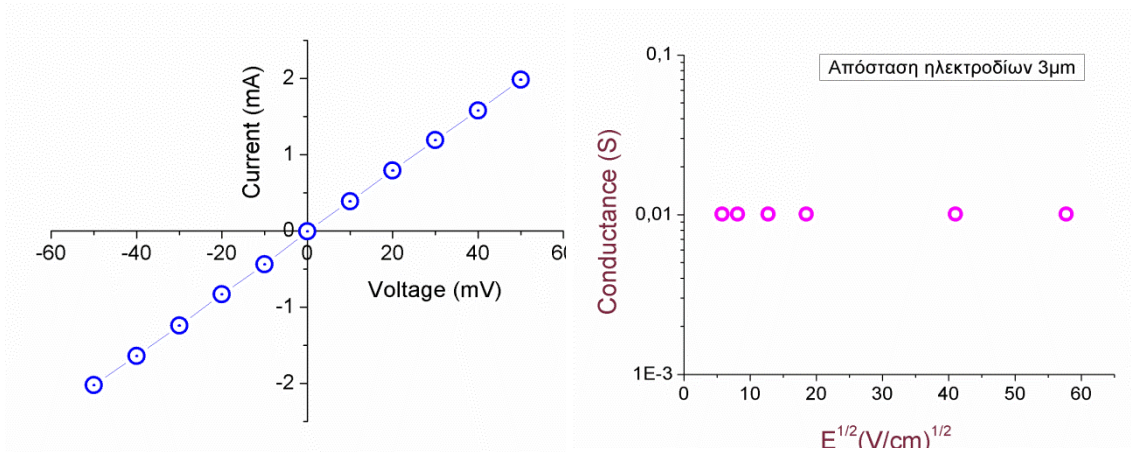
ένα φιλμ νανοσωματιδίων είναι η δημιουργία συνεχών αγώγιμων δρόμων πάνω στο δείγμα.

Για ισοδύναμα πάχη μεγαλύτερα των 170Å οι μετρούμενες αντιστάσεις για διάφορες τιμές τάσης αρχίζουν να συμπίπτουν, υποδεικνύοντας την μετάβαση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από το μηχανισμό σήραγγας των ηλεκτρονίων σε μεταλλική συμπεριφορά. Η αλλαγή στη μεταλλική αυτή συμπεριφορά δείχνει την δημιουργία ενός συνεχούς ηλεκτρικού δρόμου κατά μήκος του φιλμ. Η αγωγιμότητα περιορίζεται από το size effect [7,8], που σχετίζεται άμεσα με τη μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων. Σε θερμοκρασία δωματίου, η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων του αργύρου είναι 520Å [7]. Γίνεται φανερό πως το κατώφλι διήθησης (percolation threshold) παρατηρείται όταν για διαφορετικές τάσεις οι τιμές της αντίστασης συμπίπτουν. Το φαινόμενο αυτό είναι αναμενόμενο αφού το κατώφλι διήθησης είναι το σημείο όπου δημιουργείται ο πρώτος αγώγιμος δρόμος στο φιλμ και έχουμε πλέον ως κυρίαρχο μηχανισμό αγωγιμότητας τη μεταλλική αγωγιμότητα και όχι φαινόμενα σύραγγας.



Σχήμα 3.5 : Εξάρτηση της αγωγιμότητας από το πεδίο για φιλμ διαφόρων παχών.(a) μη γραμμική συμπεριφορά παρατηρείται για ασυνεχή φιλμ (ισοδύναμο πάχος <50Å), όπου τα νανοσωματίδια διατηρούν το διακριτό τους χαρακτήρα (διηλεκτρική ζώνη) (b) πάχη φιλμ μεταξύ 50 και 170 Å, η αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση του δυναμικού που εφαρμόζεται (ζώνη μετάβασης), (c) χαρακτηριστική μεταλλική συμπεριφορά από συνεχές υμένιο [2].

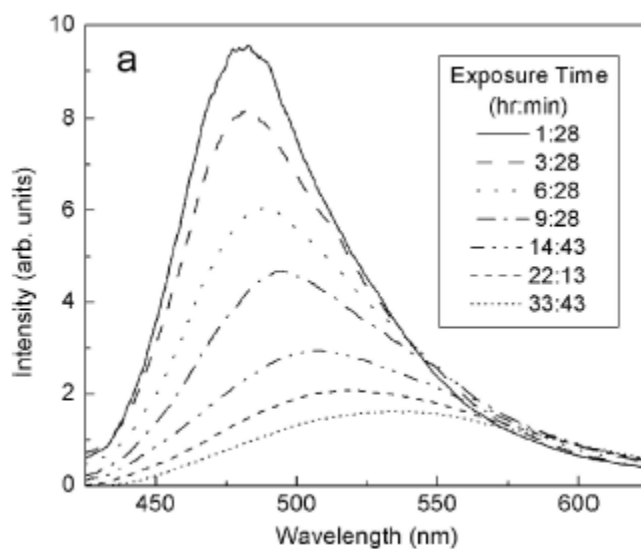
Στις μετρήσεις που έγιναν βρέθηκε ότι οι χαρακτηριστικές I- V που λαμβάνουμε είναι γραμμικές, γεγονός που υποδεικνύει πως η αγωγιμότητα που εξετάζουμε προκύπτει από μεταλλική συμπεριφορά.



Σχήμα 3.6 : Χαρακτηριστική I-V (αριστερά) και μεταβολή αγωγιμότητας συναρτήσει του εφαρμοζόμενου πεδίου (δεξιά). Απόσταση ηλεκτροδίων 3μm

3.4.3. Εξάρτηση αγωγιμότητας από χρόνο έκθεσης δείγματος στην ατμόσφαιρα

Το μειονέκτημα της χρήσης νανοσωματιδίων αργύρου σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις ή διατάξεις αισθητήρων είναι η έλλειψη χημικής σταθερότητας σε συνθήκες περιβάλλοντος. Το ασήμι είναι γνωστό πως διαβρώνεται και οξειδώνεται στον αέρα [9-11]. Οι McMahon et al. [12] σε εργασία τους μέτρησαν την οπτική μετατόπιση της κορυφής των πλασματικών ταλαντώσεων σε νανοσωματίδια αργύρου, συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα. Μέσω φασματοσκοπίας Auger δείχνουν πως η μετατόπιση αυτή οφείλεται στη χημική προσρόφιση του θείου από τα νανοσωματίδια.

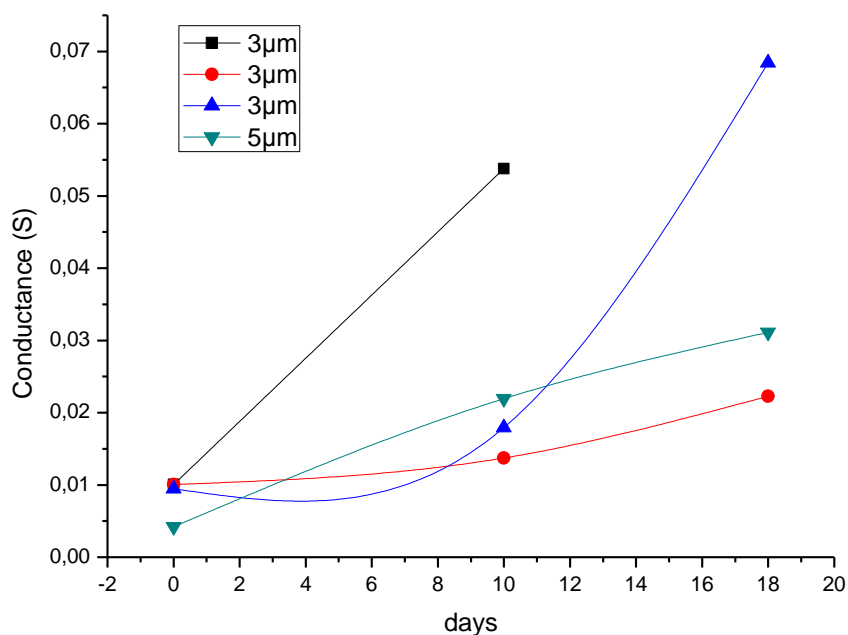


Σχήμα 3.7 : μετατόπιση φάσματος απορρόφησης πλασματικών συντονισμών συναρτήσει χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα.

Στο Σχήμα 3.7 φαίνεται η μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης για διάφορους χρόνους έκθεσης του δείγματος στην ατμόσφαιρα μέχρι χρόνο 36 ωρών. Μετρήσεις φασματοσκοπίας Auger πιστοποίησαν την έντονη παρουσία του θείου, καθώς και μια μικρή αύξηση της κορυφής του άνθρακα. Με το πέρασμα του χρόνου το σχήμα των νανοσωματιδίων δεν φαίνεται να αλλάζει ιδιαίτερα. Το μόνο που παρατηρείται είναι ένα λεπτό περίβλημα γύρω από τα νανοσωματίδια. Τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν το θείο σαν τον κύριο παράγοντα μετατόπισης των φασμάτων απορρόφησης. Η διάβρωση του αργύρου από τον αέρα πραγματοποιείται μέσω της χημικής αντίδρασης σχηματισμού του υδρόθειου (H_2S) και του καρβονύλιου του θείου (OCS), τα οποία τελικά μετασχηματίζονται σε Ag_2S [11]. Η αντίδραση αυτή διευκολύνεται από την παρουσία υγρασίας, καθώς και από την παρουσία διοξειδίου του αζώτου (NO_2) [13].

Μπορεί να θεωρηθεί πως η διάβρωση των σωματιδίων συμβαίνει πιο γρήγορα στην περίπτωση των νανοσωματιδίων, λόγω του μεγαλύτερου λόγου επιφάνειας/όγκο. Οι Burge et al. [14], υπολόγισαν πως για λεπτό φιλμ αργύρου ο ρυθμός ανάπτυξης του Ag_2S στις συνθήκες του εργαστηρίου είναι 0.4 nm ανά μέρα και η εξάρτηση είναι γραμμική. Οι McMahon et al. [12] βρήκαν πως για τα νανοσωματίδια αργύρου ο αντίστοιχος ρυθμός ανάπτυξης είναι 7.5 φορές μεγαλύτερος, δηλαδή 3 nm ανά μέρα. Η διάβρωση του αργύρου σαν υλικό είναι γνωστό ότι δημιουργεί νήματα (whiskers) σουλφιδίου του αργύρου [10]. Από το γεγονός αυτό αναμένουμε ότι η αντίδραση του θείου μπορεί να προκαλέσει μεταβολή του σχήματος των σωματιδίων

Τα συμπεράσματα στα οποία καταλήγουν είναι ότι σε συνθήκες περιβάλλοντος δημιουργούνται στρώματα γύρω από την επιφάνεια του νανοσωματιδίου, μέσω αντιδράσεων με τις ενώσεις θείου της ατμόσφαιρας. Η διάβρωση αυτή επιφέρει μεταβολές στην οπτική απορρόφηση μέσα σε διάστημα μερικών ημερών.



Σηµα 3.8 : Αγωγιµότητα αµέσως µετά την κατασκευή του δείγµατος και µετά από 10 και 18 ηµέρες. Οι αποστάσεις των ηλεκτροδίων φαίνονται στο σχήµα.

Το Σχ.3.8 παρουσιάζει κάποια πρώτα αποτελέσµατα µεταβολής της αγωγιµότητας µε το χρόνο έκθεσης του δείγµατος στον αέρα. Η παρατηρούµενη αύξηση της αγωγιµότητας µε τον χρόνο έκθεσης στον αέρα µπορεί να ερµηνευθεί µε βάση την εξίσωση που περιγράφει το δυναµικό ανάµεσα σε δύο γειτονικά νανοσωµατίδια

$$U_a = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r + \Delta} \right)$$

Καθώς τα νανοσωµατίδια αργύρου εκτίθενται στην ατµόσφαιρα δηµιουργείται ένα στρώµα σουλφιδίου γύρω από αυτά, το πάχος του οποίου αυξάνεται µε το χρόνο. Η δηµιουργία αυτού του στρώµατος γύρω από τα σωματίδια, αλλάζει τη διηλεκτρική σταθερά του µέσου στο οποίο βρίσκονται αυτά. Λόγω της µεγαλύτερης διηλεκτρικής σταθεράς του σουλφιδίου σε σύγκριση µε τον αέρα αναµένεται ότι το δυναµικό ανάµεσα σε δύο νανοσωµατίδια θα µειώνεται διευκολύνοντας έτσι την κίνηση των ηλεκτρονίων µε αποτέλεσµα να αυξάνεται η αγωγιµότητα και να µειώνεται η αντίσταση τους.

3.5. Συμπεράσματα

Παρουσιάζοντας τις ηλεκτρικές μετρήσεις νανοσωματιδίων αργύρου εναποτιθεμένων για χρόνο 5min σε ηλεκτρόδια διαφορετικών αποστάσεων, υπολογίζεται η αγωγιμότητά τους. Η συμπεριφορά του συστήματος είναι μεταλλική όπως προκύπτει από τη γραμμική σχέση τάσης και ρεύματος. Η γραμμικότητα αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα πως έχουν δημιουργηθεί εκτενείς αγωγιμοί δρόμοι (τα νανοσωματίδια βρίσκονται αρκούντως κοντά), ώστε η ροή των ηλεκτρονίων μεταξύ των νανοσωματιδίων, να είναι ομαλή. Τέλος παρατηρείται έντονη εξάρτηση της αγωγιμότητας του συστήματος από την έκθεσή του στην ατμόσφαιρα μέσα σε διάστημα 18 ημερών. Καταγράφεται αύξηση των τιμών της αγωγιμότητας λόγω των χημικών ενώσεων του αργύρου και του θείου της ατμόσφαιρας, δημιουργώντας ένα λεπτό στρώμα σουλφιδίου στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, το οποίο αλλάζοντας την διηλεκτρική σταθερά του περιβάλλοντος μέσου, επιδρά στην αγωγιμότητα των νανοσωματιδίων.

3.6. Αναφορές

[1] Σημειώσεις εργαστηρίου «Ηλεκτρικές Μετρήσεις σε Συστήματα Ημιαγωγών», Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών, Δρ. Σταυρούλα Κολιοπούλου, ΕΜΠ.

[2] Haoyan Wei, Hergen Eilers, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70(2009)459–465

[3] K. Seal, M.A. Nelson, Z.C. Ying, D.A. Genov, A.K. Sarychev, V.M. Shalaev, Growth, morphology, and optical and electrical properties of semicontinuous metallic films, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 035318.

[4] C.A. Neugebauer, M.B. Webb, Electrical conduction mechanism in ultrathin, evaporated metal films, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 74–82.

[5] E. Dobierzewska-Mozrzymas, E. Pieciul, P. Bieganski, G. Szymczak, Conduction mechanisms in discontinuous Pt films, *Cryst. Res. Technol.* 36 (2001) 1137–1144.

[6] P. Bieganski, E. Dobierzewska-Mozrzymas, E. Pieciul, G. Szymczak, Influence of microstructure on the conduction mechanisms in discontinuous metal films on dielectric substrates, *Vacuum* 74 (2004) 211–216

[7] W. Zhang, S.H. Brongersma, O. Richard, B. Brijs, R. Palmans, L. Froyen, K. Maex, Influence of the electron mean free path on the resistivity of thin metal films, *Microelectron. Eng.* 76 (2004) 146–152.

- [8] E.H. Sondheimer, The mean free path of electrons in metals, *Adv. Phys.* 1 (1952) 1–42.
- [9] J.M. Bennett, J.L. Stanford, E.J. Ashley, *J. Opt. Soc. Am.* 60, 224–232 (1970)
- [10] B.T. Reagor, J.D. Sinclair, *J. Electrochem. Soc.* 128, 701–705 (1981)
- [11] T.E. Graedel, J.P. Franey, G.J. Gaultieri, G.W. Kammlott, D.L. Malm, *Corros. Sci.* 25, 1163–1180 (1985)
- [12] Rapid tarnishing of silver nanoparticles in ambient laboratory air M.D.McMahon et al., *Appl. Phys. B* 80, 915–921 (2005)
- [13] J.H. Payer, G. Ball, B.I. Rickett, H.S. Kim, *Mater. Sci. Eng. A* A198, 91–102 (1995)
- [14] D.K. Burge, J.M. Bennett, R.L. Peck, H.E. Bennett, *Surf. Sci.* 16, 303– 320 (1969)

Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας κατασκευάστηκαν παράλληλες συστοιχίες γραμμών ρητίνης με διαφορετικές περιόδους ($\text{Si} \rightarrow$ περίοδοι : 1.5 – 12 μm , Quartz \rightarrow περίοδοι : 2 – 7 μm) Οι συστοιχίες αυτές συνίστανται σε δομές ημικυκλικής- τριγωνικής διατομής που σχηματίζουν εναλλάξ κορυφές και κοιλάδες πάνω σε ένα λείο υπόστρωμα πυριτίου και χαλαζία. Η τεχνική αυτή είναι πολύ απλή και οικονομική στην ανάπτυξη δομών, όμως υστερεί σε κατασκευαστικό επίπεδο μεγάλης κλίμακας. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν και κλασικές μέθοδοι επεξεργασίας (λιθογραφία και υγρή εγχάραξη) για την κατασκευή παράλληλων δομών τριγωνικής και τραπεζοειδούς διατομής σε οξειδωμένο υπόστρωμα πυριτίου (περίοδοι : 2 μm , 4 μm , 10 μm , 20 μm).

Στη συνέχεια τα υποστρώματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την επιλεκτική εναπόθεση των νανοσωματιδίων αργύρου, για χρόνους εναπόθεσης 2 και 4 min, με τυπικό μέγεθος NPs \sim 5-10 nm, ώστε να μην παρατηρούμε έντονα φαινόμενα συσσωμάτωσης. Παρατηρήθηκε πως τα νανοσωματίδια δείχνουν επιλεκτικότητα στο να συσσωρεύονται στα σημεία των κορυφών (ή στα σημεία των αιχμών στις περιπτώσεις των τραπεζοειδών δομών), λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων, και να σχηματίζουν νανονήματα.

Οι μετρήσεις SERS από τα υποστρώματα που κατασκευάστηκαν οδήγησαν στα εξής συμπεράσματα: Καταγράφηκε αρκετά πιο ενισχυμένο σήμα στην περίπτωση των περιοδικών δομών, με λόγο εντάσεων της ενίσχυσης αυτών σε σχέση με την τυχαία κατανομή των νανοσωματιδίων πάνω στο πυρίτιο, περίπου ίσο με 10^2 . Μεταβάλλοντας την γωνία ανάμεσα στην πόλωση του φωτός που προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος και στον άξονα που ενώνει τα κέντρα των νανοσωματιδίων, παρατηρήθηκε πως η ένταση SERS είναι μέγιστη όταν οι δύο αυτοί άξονες είναι παράλληλοι μεταξύ τους. Τα αποτελέσματα αυτά ενισχύουν το επιχείρημα, σύμφωνα με το οποίο τα νανοσωματίδια τείνουν να οργανώνονται κατά μήκος των κορυφών των δομών.

Κατά την χαρτογράφηση της έντασης SERS με το σύστημα micro Raman σε όλα τα δείγματα, βρέθηκε ότι τα σημεία των κορυφών/αιχμών παρουσιάζουν ενίσχυση της έντασης, φαινόμενο το οποίο δικαιολογείται από το γεγονός πως στα σημεία αυτά η προτιμητέα συσσωρευση των νανοσωματιδίων κατά μήκος των κορυφών προκαλεί μια γραμμική διάταξη σημείων υψηλής έντασης ηλεκτρικού πεδίου, λόγω πλασμονικών ταλαντώσεων, (hot spots). Η συνάρτηση δηλαδή της έντασης ως προς την θέση πάνω στην

επιφάνεια, ακολουθεί κατά κανόνα, την περιοδικότητα της εκάστοτε δομής. Παρόμοια αποτελέσματα καταγράφηκαν και στην περίπτωση δειγμάτων, στα οποία είχε προηγηθεί ανόπτηση σε θερμοκρασία 200 °C για 15 min.

Τέλος έγιναν κάποιες μετρήσεις σχετικά με τις ηλεκτρικές ιδιότητες νανοσωματιδίων αργύρου. Η συμπεριφορά του συστήματος είναι μεταλλική πράγμα που πιστοποιήθηκε από τη γραμμική σχέση των τιμών τάσης και ρεύματος. Παρατηρήθηκε έντονη εξάρτηση της αγωγιμότητας του συστήματος από την έκθεσή του στην ατμόσφαιρα μέσα σε διάστημα έως 18 ημέρες, η οποία αποδόθηκε στη δημιουργία ενός λεπτού στρώματος σουλφιδίου στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων.

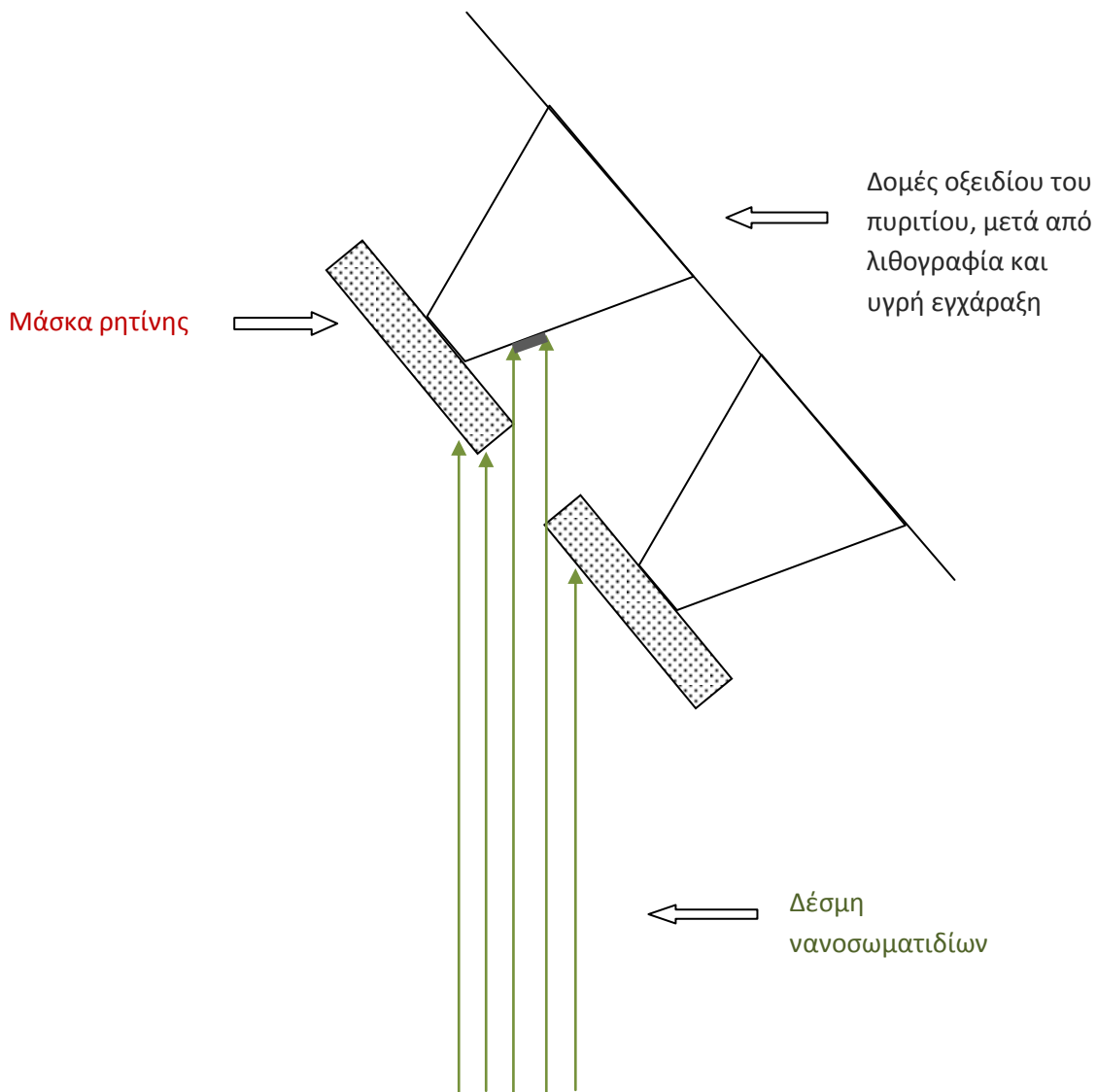
Δυνατότητες Περαιτέρω Έρευνας

Για να πετύχει κανείς μεγάλη ενίσχυση SERS θα πρέπει η συχνότητα των πλασμονικών συντονισμών να είναι παραπλήσια με τη συχνότητα του φωτός για την οποία η ροδαμίνη εμφανίζει τη μέγιστη απορρόφηση. Στην περίπτωση των μικρών νανοσωματιδίων αργύρου, όπως αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, η συχνότητα των πλασμονικών συντονισμών κυμαίνεται μεταξύ 380-410nm ανάλογα με τις διαστάσεις. Το επιθυμητό όμως είναι η συχνότητα των πλασμονικών συντονισμών να αντιχτοιχεί σε μήκος κύματος 527nm όπου εμφανίζεται το μέγιστο απορρόφησης της ροδαμίνης. Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 2.1.2, η συχνότητα των πλασμονικών συντονισμών μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος όταν η διηλεκτρική σταθερά του περιβάλλοντος μέσου αυξάνεται. Ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτό θα ήταν να προσθέσει κανείς στα νανοσωματίδια αργύρου ένα πολύ λεπτό υμένιο διηλεκτρικού με ιοντοβολή, πχ. οξειδίο του πυριτίου.

Ενδιαφέρον επίσης θα παρουσίαζε η καταγραφή των φασμάτων απορρόφησης σε νανοσωματίδια που έχουν εναποτεθεί σε περιοδικές δομές που έχουν δημιουργηθεί όχι σε οξειδωμένο υπόστρωμα πυριτίου, όπως έγινε στην παρούσα εργασία, αλλά σε ένα υπόστρωμα χαλαζία (quartz) πάχους 500 μm στο οποίο μπορεί να γίνει λιθογραφία με τα υπάρχοντα συστήματα.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στην ενότητα 1.2.3, παρέχουν ένα βαθμό αβεβαιότητας για την οργάνωση των νανοσωματιδίων πάνω στις αιχμές των δομών ρητίνης (FIS) και των δομών οξειδίου. Σε τέτοιες δομές νανοσωματιδίων οι οποίες έχουν αυτο-οργανωθεί κατά μήκος των αιχμών, αναμένει κανείς την διάδοση των συντονισμών (πολαριτόνια), οι οποίοι μπορούν να μελετηθούν μέσω μιας διάταξης SNOM (Scanning Near-field Optical Microscopy).

Ένας τρόπος που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για να σχηματιστούν γραμμές από μεταλλικά νανοσωματίδια, θα ήταν αυτός που φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί. Η μέθοδος προϋποθέτει ότι κοντά στην έξοδο των νανοσωματιδίων η κίνηση τους είναι ευθύγραμμη ή σχεδόν ευθύγραμμη. Τοποθετώντας τις δομές που σχηματίζονται πάνω στο οξειδίο του πυριτίου μετά από υγρή εγχάραξη χωρίς να έχει απομακρυνθεί η μάσκα ρητίνης, μπορεί κανείς να εκμεταλλευθεί τη γεωμετρία της θέσης του υποστρώματος σε σχέση με τη δέσμη των νανοσωματιδίων, έτσι ώστε να σχηματιστούν λεπτές γραμμές νανοσωματιδίων.



Εάν η γωνία πρόσπτωσης των νανοσωματιδίων επάνω στο δείγμα είναι 90 μοίρες, τότε στο τμήμα του υποστρώματος το οποίο βρίσκεται ανάμεσα στα 2 στρώματα ρητίνης (~1μm), θα σχηματίζεται μια λωρίδα νανοσωματιδίων πάχους 1μm. Μεταβάλλοντας κατάλληλα τη γωνία πρόσπτωσης είναι δυνατόν να πετύχει κανείς τη δημιουργία στενότερων λωρίδων νανοσωματιδίων.