



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»



## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΤΑΣΙΟΣ**

«Νάνο-δομημένες πολυμερικές και μεταλλικές επιφάνειες για αύξηση ευαισθησίας  
ανίχνευσης οργανικών ουσιών με φασματοσκοπία Raman»

### ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Ευάγγελος Γογγολίδης, Ερευνητής, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και  
Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

### ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ευάγγελος Γογγολίδης, Ερευνητής Α, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και  
Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Νικόλαος Παπανικολάου, Ερευνητής Α, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και  
Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Ιωάννης Ράπτης, Καθηγητής, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών  
Επιστημών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

ΑΘΗΝΑ, 05/2023





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»



## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΤΑΣΙΟΣ**

«Νάνο-δομημένες πολυμερικές και μεταλλικές επιφάνειες για αύξηση ευαισθησίας  
ανίχνευσης οργανικών ουσιών με φασματοσκοπία Raman»

### ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Ευάγγελος Γογγολίδης, Ερευνητής, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και  
Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

### ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ευάγγελος Γογγολίδης, Ερευνητής Α, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και  
Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Νικόλαος Παπανικολάου, Ερευνητής Α, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και  
Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Ιωάννης Ράπτης, Καθηγητής, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών  
Επιστημών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

ΑΘΗΝΑ, 05/2023





## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όσους συνέβαλλαν στην εκπόνησή της.

Αρχικά θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντά μου, Δρ. Ευάγγελο Γογγολίδη, καθώς και τον Δρ. Νικόλαο Παπανικολάου για την επιστημονική τους καθοδήγησή και το ενδιαφέρον που έδειξαν στην εκπαίδευσή μου, καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τον Δρ. Άγγελο Ζένιου, για της καθοδήγηση που μου παρείχε, στην εκμάθηση της λειτουργίας των δύο αντιδραστήρων πλάσματος και τον Υ.Δ. Παναγιώτη Σαρκίρη, για την καθοδήγηση του στην θερμική επεξεργασία του Αλουμινίου και την περαιτέρω ενασχόληση του με τη διαδικασία, με σκοπό τη βελτιστοποίηση των συνθηκών κατασκευής των δειγμάτων.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω τους Δρ. Αναστάσιο Δημητρίου και Υ.Δ. Ιωάννη Κόχυλα, για την πολύτιμη βοήθειά τους στη διεξαγωγή της φασματοσκοπίας Raman, καθώς και για τη παροχή χρήσιμων πληροφοριών σχετικά με τη διαδικασία.

Γεώργιος Τάσιος

© (2023) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. 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 το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η επιφανειακά ενισχυόμενη φασματοσκοπία Raman (SERS) αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο, που χρησιμοποιείται ευρέως στις χημικές και βιολογικές επιστήμες, καθώς επίσης και στις επιστήμες υλικών. Η ικανότητα που έχει στο να παρέχει ένα ακριβές φασματικό αποτύπωμα της κάθε ουσίας και η ισχυρή ενίσχυση ακόμα και ενός πολύ ασθενούς σήματος, την έχει κάνει να κερδίζει συνεχώς το έδαφος απέναντι σε άλλες τεχνικές ανίχνευσης. Χρησιμοποιώντας το φαινόμενο SERS είμαστε ικανοί να αναγνωρίσουμε ακόμα και απειροελάχιστη ποσότητα κάποιας ουσίας, γεγονός που τη καθιστά καθοριστικής σημασίας για πληθώρα εφαρμογών.

Σε αυτή την εργασία θα αναπτυχθούν οι αρχές της φασματοσκοπίας Raman και του φαινομένου SERS, καθώς και θα γίνει μία ανάλυση του state of the art, όσον αφορά τις επιφάνειες που κατασκευάζονται προς ανίχνευση ουσιών.

Σκοπός της εργασίας είναι η ανάπτυξη και βελτιστοποίηση επιφανειών ικανών για ανίχνευση οργανικών ουσιών σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι επιφάνειες που θα αναπτυχθούν είναι δύο ειδών. Το πρώτο είδος είναι νάνο-δομημένες μεταλλικές επιφάνειες και το δεύτερο επιμεταλλωμένες πολυμερικές (PMMA) επιφάνειες.

Οι ουσίες προς ανίχνευση είναι η Rhodamine 6G (R6G) και η Crystal Violet (CV). Οι ουσίες αυτές αποτελούν κοινούς δείκτες με χαρακτηριστική φασματική υπογραφή, γεγονός που τις καθιστά κατάλληλες για μελέτη. Χρησιμοποιώντας αυτές τις ουσίες θα επιχειρήσουμε να βελτιστοποιήσουμε τη μορφολογία των επιφανειών που θα κατασκευαστούν.

Απώτερος σκοπός της εργασίας είναι οι επιφάνειες που θα αναπτυχθούν, να χρησιμοποιηθούν μελλοντικά με σκοπό ανίχνευση εκρηκτικών και τοξικών ουσιών. Τέτοιες ουσίες αποτελούν παγκόσμια απειλή, λόγω τρομοκρατικών και πολεμικών απειλών και η έγκυρη και έγκαιρη ανίχνευση τους μπορεί να είναι καίριας σημασίας. Με την βελτιστοποίηση επιφανειών, που ανιχνεύουν τους κοινούς αυτούς δείκτες που προαναφέρθηκαν, κάνουμε ένα πολύ σημαντικό βήμα προς αυτή τη κατεύθυνση.



## Abstract

Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) is a very useful tool, widely used in the chemical and biological sciences, as well as in materials science. Its ability to provide an accurate spectral fingerprint of any substance and its strong amplification of even a very weak signal has made it continuously gaining ground over other detection techniques. Using the SERS effect, we can identify even an infinitesimal amount of a substance, which makes it crucial for a multitude of applications.

In this paper, the principles of Raman spectroscopy and the SERS effect will be developed, and an analysis of the state of the art will be made regarding surfaces fabricated for substance detection.

The aim of the work is to develop and optimize surfaces capable of detecting organic substances at extremely low concentrations. The surfaces to be developed are of two types. The first kind is nano-structured metallic surfaces and the second kind is metallized polymeric (PMMA) surfaces.

The substances to be detected are Rhodamine 6G (R6G) and Crystal Violet (CV). These substances are common markers with a characteristic spectral signature, which makes them suitable for study. Using these substances we will attempt to optimize the morphology of the fabricated surfaces.

The ultimate goal of the work is that the surfaces developed will be used in the future for the purpose of detecting explosives and toxic substances. Such substances pose a global threat due to terrorist and warfare threats and their accurate and timely detection can be crucial. By optimizing surfaces that detect these common indicators mentioned above, we are taking a very important step in this direction.



# Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> Θεωρητικό υπόβαθρο και σκοπός της εργασίας .....	1
1.1 Φασματοσκοπία .....	1
1.2 Φασματοσκοπία PAMAN .....	2
1.3 Surface Plasmon Resonance -SPR .....	4
1.4 Localized Surface Plasmon – LSP .....	6
1.5 Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) .....	8
1.6 Οι δύο παράγοντες που προκαλούν το φαινόμενο SERS.....	8
1.7 Παράγοντας ενίσχυσης .....	9
1.8 Όριο ανίχνευσης.....	9
1.9 Ανάλυση σήματος για διαφορετικές συγκεντρώσεις .....	10
1.10 Σκοπός της εργασίας .....	11
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> Επισκόπηση της βιβλιογραφίας σχετικά με επιφάνειες κατάλληλες για υποστρώματα φασματοσκοπίας SERS - STATE OF THEART .....	13
2.1 Τεχνικές κατασκευής υποστρωμάτων SERS και απόδοση των διαφόρων υποστρωμάτων.....	13
2.2 Έμμεση ανίχνευση με φασματοσκοπία Raman .....	17
2.3 Εφαρμογές του SERS σε ανίχνευση εκρηκτικών ουσιών .....	18
2.4 Εφαρμογές του SERS για ανίχνευση βίο-μορίων .....	21
2.4.1 Εφαρμογές του SERS για ανίχνευση DNA/RNA .....	21
2.4.2 Εφαρμογές του SERS για ανίχνευση πρωτεϊνών .....	22
2.4.3 Εφαρμογές του SERS για ανίχνευση κυττάρων .....	22
2.5 Εμπορικά υποστρώματα SERS .....	25
Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> Πειραματικές συσκευές, υλικά, και διεργασίες κατασκευής νάνο-δομημένων υποστρωμάτων.....	26
3.1 Νάνο-δομημένα υποστρώματα.....	26
3.1.1 Μεταλλικά (Al) υποστρώματα και διεργασία νανοδόμησης αλουμινίου .....	26
3.1.2 Νάνο-δομημένα με πλάσμα και επιμεταλλωμένα πολυμερή .....	27
3.2. Αντιδραστήρες πλάσματος για εκτράχυνση πολυμερών στην νάνο-κλίμακα.....	28
3.3 Διεργασία μικρο και νάνο-ύφανσης με πλάσμα για εκτράχυνση πολυμερικών υλικών .....	30
3.4 Αντιδραστήρες εναπόθεσης μετάλλων με sputtering .....	31
3.5 Πρότυπες δομές υποστρωμάτων SERS.....	31
3.6 Ουσίες για μελέτη του φαινομένου SERS .....	31

3.7 Διατάξεις φασματοσκοπίας RAMAN .....	33
Κεφάλαιο 4. Φασματοσκοπία SERS: Πειραματικά αποτελέσματα .....	36
4.1 Φασματοσκοπία σε υποστρώματα PMMA με επίστρωση Αργύρου.....	36
4.1.1. Μικροί χρόνοι εκτράχυνσης στον αυτοσχέδιο αντιδραστήρα .....	38
4.1.2 Μεγάλοι χρόνοι εκτράχυνσης στον αυτοσχέδιο αντιδραστήρα.....	44
4.2 Φασματοσκοπία σε υποστρώματα PMMA με επίστρωση Χρυσού.....	58
4.3 Φασματοσκοπία μεταλλικών (Al) υποστρωμάτων .....	58
4.4 Σύγκριση των δειγμάτων με πρότυπα δείγματα .....	63
Κεφάλαιο 5° Αποτελέσματα και μελλοντικές προοπτικές .....	65
5.1 Αποτελέσματα μετρήσεων Raman και LOD των διαφορετικών δειγμάτων .....	65
5.2 Προοπτικές προς τη βελτιστοποίηση των υποστρωμάτων PMMA.....	66
5.3 Προοπτικές προς τη βελτιστοποίηση των υποστρωμάτων Al.....	66
5.4 Μελλοντικές προοπτικές ως προς την ανίχνευση εκρηκτικών ουσιών .....	67
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	68



# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup> Θεωρητικό υπόβαθρο και σκοπός της εργασίας

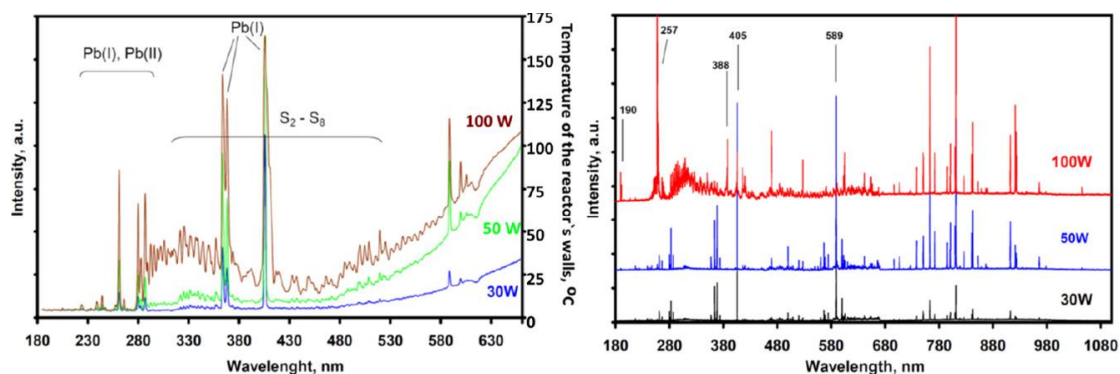
## 1.1 Φασματοσκοπία

Ο όρος φασματοσκοπία χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη μελέτη του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που εκπέμπει μια πηγή ή σκεδάζεται σε κάποιο σώμα. Φάσμα της πηγής καλούμε τη συνάρτηση της έντασης της ακτινοβολίας που εκπέμπεται ως προς το μήκος κύματος ή τη συχνότητα. Η κάθε πηγή που εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία έχει διαφορετική χημική σύσταση και έτσι το φάσμα εκπομπής της αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα για τον προσδιορισμό αυτής. Καταλαβαίνουμε από όσα προαναφέρθηκαν, ότι το φάσμα εκπομπής κάθε πηγής αποτελεί τη ταυτότητά της, άρα γνωρίζοντάς το μπορούμε να προσδιορίσουμε πλήρως για ποια ουσία πρόκειται.

Η εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ή η σκέδαση αυτής, μπορεί να πραγματοποιείται μέσα από ένα πλήθος διαφορετικών μηχανισμών. Αντίστοιχα, ανάλογα με τον κάθε μηχανισμό, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία βρίσκεται σε συγκεκριμένο ηλεκτρομαγνητικό "παράθυρο", δηλαδή σε συγκεκριμένο εύρος τιμών μήκους κύματος ή συχνοτήτων, χαρακτηριστικό της κάθε ουσίας και του κάθε μηχανισμού εκπομπής.

Αντιλαμβάνεται κανείς ότι η φασματοσκοπία, ως ένα σύνολο μεθόδων χαρακτηρισμού, αποτελεί πολύ χρήσιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης ακτινοβολούσας ουσίας. Επιπλέον τέτοιου είδους τεχνικές μπορούν να μας δώσουν χρήσιμες πληροφορίες και για άλλα χαρακτηριστικά της πηγής, όπως για παράδειγμα το είδος των δεσμών που συγκρατούν τους δομικούς της λίθους, τις γωνίες μεταξύ τους ή τους τρόπους που περιστρέφονται ή δονούνται τα μόρια μιας δεδομένη ουσίας [17], [18].

Στην Εικόνα 1.1 παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό φάσμα εκπομπής από φιλμ θειούχου μόλυβδου (PbS), κατασκευασμένα με plasma deposition process [19]. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, το φάσμα αποτελείται από γραμμές διαφορετικής υψηλής έντασης, στο ενδιάμεσο περιοχών με χαμηλότερη ένταση. Τα φάσματα αυτά αποτελούν χαρακτηριστική ιδιότητα των συγκεκριμένων φιλμ.



Εικόνα 1.1: Φάσματα εκπομπής λεπτών φιλμ PbS κατασκευασμένα με plasma deposition process [19]

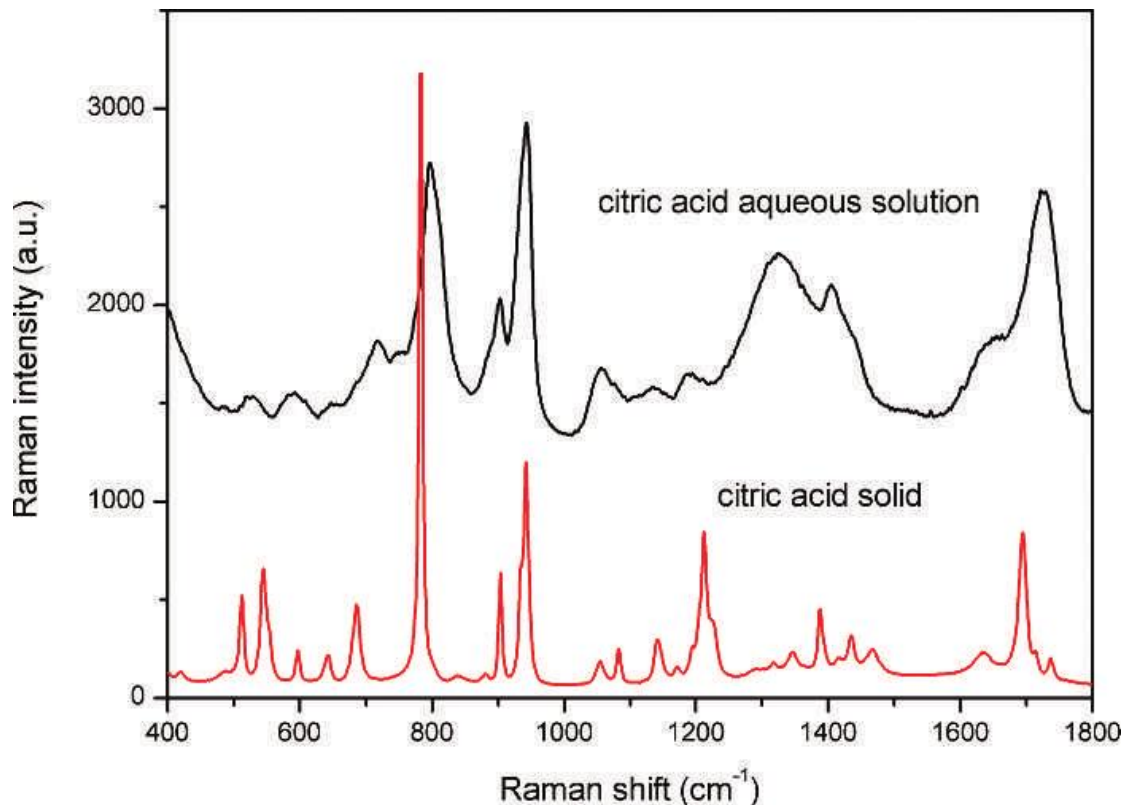
Η σκέδαση ακτινοβολίας πάνω σε κάποιο μόριο ή άτομο μπορεί να είναι ελαστική ή ανελαστική. Στη περίπτωση της ελαστικής κρούσης, το φωτόνιο κουβαλάει όλα τα χαρακτηριστικά που είχε πριν τη κρούση και μετά από αυτή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μπορεί κανείς να εξάγει συμπεράσματα μόνο για την πηγή, αν μελετήσει ένα τέτοιο φωτόνιο, καθώς η κρούση δεν επηρέασε τις ιδιότητές του.

Τα πράγματα αλλάζουν όταν υπάρχει ανελαστική κρούση μεταξύ φωτονίου και σωματιδίου. Σε αυτή τη περίπτωση το φωτόνιο χάνει κάποια από την ενέργεια που κουβαλάει κατά τη κρούση. Η ενέργεια αυτή διοχετεύεται στο σωματίδιο μέσα από ένα πλήθος μηχανισμών, αναγκάζοντάς το να μεταβεί σε άλλη ενεργειακή στάθμη. Οι ενεργειακές στάθμες με τη σειρά τους αποτελούν χαρακτηριστικό γνώρισμα του κάθε σωματιδίου και δεν είναι ποτέ ίδιες για διαφορετικά σωματίδια. Καταλαβαίνουμε λοιπόν ότι αν κάποιος γνωρίζει τα αρχικά χαρακτηριστικά δεδομένης ακτινοβολίας, η οποία σκεδάζεται σε κάποια ουσία, καθώς και τα χαρακτηριστικά της μετά την ανελαστική σκέδαση, μπορεί να εξάγει συμπεράσματα για τη σύσταση της ουσίας. Πολλές φασματοσκοπικές τεχνικές εκμεταλλεύονται ανελαστικές κρούσεις διαφόρων ειδών, όπως για παράδειγμα η φασματοσκοπία Raman, η οποία εκμεταλλεύεται κυρίως τη μετάβαση των σωματιδίων σε διαφορετικές δονητικές στάθμες.

## 1.2 Φασματοσκοπία RAMAN

Η φασματοσκοπία Raman (πήρε το όνομα της από τον Ινδό φυσικό C. V. Raman) είναι μια φασματοσκοπική τεχνική που χρησιμοποιείται συνήθως για τον προσδιορισμό των δονητικών σταθμών των μορίων, αλλά μπορεί επίσης να παρατηρηθούν περιστροφικά και άλλα modes συστημάτων χαμηλής συχνότητας [20].

Η φασματοσκοπία Raman λειτουργεί εκμεταλλεόμενη την ανελαστική σκέδαση φωτονίων σε μόρια (σκέδαση Raman). Συνήθως για να ακτινοβολήσουμε την προς μελέτη ουσία χρησιμοποιούμε μονοχρωματική ακτίνα LASER, στο παράθυρο του ορατού, του εγγείως υπέρυθρου ή του εγγείως υπεριώδους. Παρ' όλα αυτά σε διάφορες εφαρμογές μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ακτινοβολία ακτινών-Χ. Τα χαρακτηριστικά φάσματα Raman έχουν στον άξονα  $\chi$  τον κυματάριθμο της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, ο οποίος συνδέεται άμεσα με την ενέργεια του κάθε σκεδαζόμενου φωτονίου. Στην Εικόνα 1.2 παρουσιάζονται δύο χαρακτηριστικά φάσματα Raman, το ένα για στερεό κιτρικό οξύ, και το άλλο για υδατικό διάλυμα κιτρικού οξέος [21].



Εικόνα 1.2: Φάσματα Raman για στερεό κιτρικό οξύ (κόκκινο) και υδατικό διάλυμα κιτρικού οξέος (μαύρο) [21]

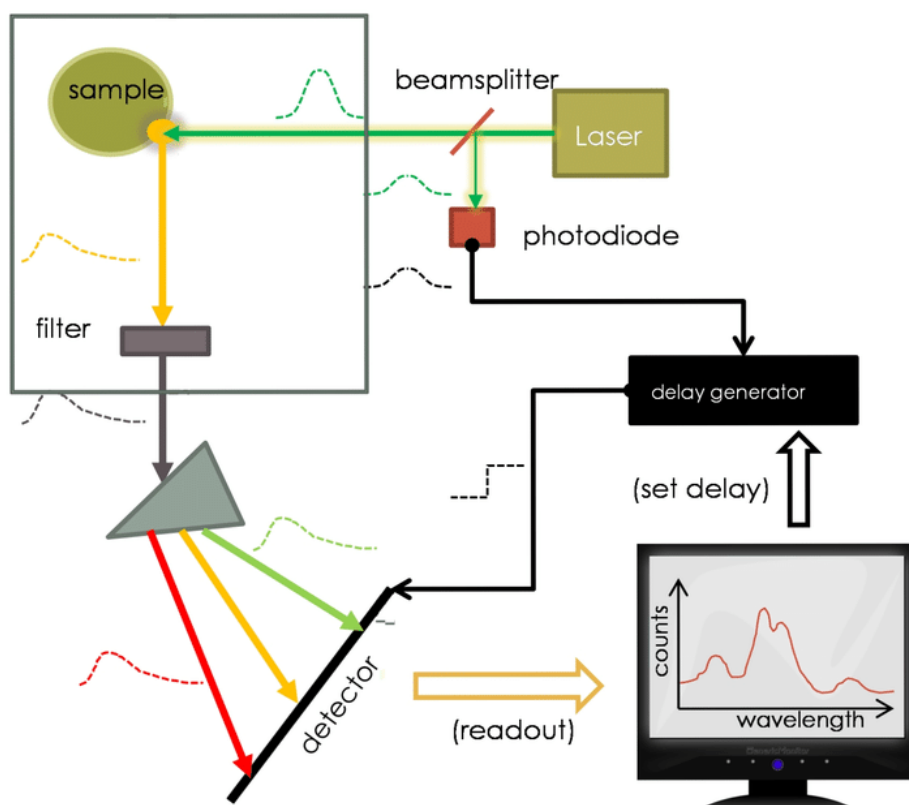
Κατά τη σκέδαση Raman το προσπίπτων φωτόνιο σκεδάζεται ανελαστικά με κάποιο μόριο και επηρεάζει τη δονητική του κατάσταση, αναγκάζοντάς το να μεταβεί σε άλλη δονητική στάθμη. Το φωτόνιο προσφέρει ενέργεια στο μόριο ή απορροφά ενέργεια από αυτό, με αποτέλεσμα τα φωτόνια που συλλέγουμε να έχουν διαφορετικό μήκος κύματος και συχνότητα από ότι τα φωτόνια της πηγής. Το αποτέλεσμα είναι να συλλέγουμε ένα πλήθος φωτονίων με διαφορετικές ενέργειες, τα οποία συνθέτουν το φάσμα Raman, μοναδικό για κάθε μόριο.

Η τυπική διαδικασία για τη λήψη ενός φάσματος Raman είναι η εξής. Αρχικά ακτινοβολούμε το δείγμα με μονοχρωματική ακτίνα Laser. Η ακτινοβολία, αφού πραγματοποιήσει σκέδαση Raman στο δείγμα, συλλέγεται από φακό και κατευθύνεται προς μονοχρωμάτορα. Μαζί με τα ανελαστικά σκεδαζόμενα κατά Raman φωτόνια, συλλέγονται και ελαστικά σκεδαζόμενα κατά Rayleigh φωτόνια. Αυτά εφόσον έχουν μήκος κύματος ίδιο με αυτό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, μπορούν εύκολα να αποκοπούν από το συνολικό σήμα μέσω ενός φίλτρου notch, edge pass ή bandpass, αφήνοντας μόνο τα σκεδαζόμενα κατά Raman φωτόνια να περάσουν. Αυτά με τη σειρά τους κατευθύνονται προς έναν ανιχνευτή (συνήθως μία κάμερα CCD).

Είναι πιθανό σε διάφορες περιπτώσεις, τα δείγματα από τα οποία θέλουμε να εξάγουμε το φάσμα Raman, να φθορίζουν. Ο φθορισμός μπορεί να συμβαίνει για τα ίδια μήκη κύματος στα οποία έχουμε σκέδαση Raman, άρα το φίλτρο που έχουμε τοποθετήσει δεν κόβει αυτό το σήμα. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να λυθεί, αν εκμεταλλευτούμε το γεγονός



ότι ο φθορισμός πραγματοποιείται αφού περάσει κάποιος χρόνος από την απορρόφηση του φωτονίου από κάποιο μόριο, ενώ η σκέδαση Raman πραγματοποιείται αμέσως μόλις προσπέσει το φωτόνιο σε κάποιο μόριο. Έτσι μπορούμε να διαχωρίσουμε τα φωτόνια που συλλέγουμε με την εξής διαδικασία. Αρχικά χρησιμοποιούμε LASER το οποίο δεν εκπέμπει συνεχόμενα, αλλά παλμικά. Ο κάθε παλμός χωρίζεται σε δύο, πριν προσπέσει στο δείγμα και καταγράφεται ο χρόνος στον οποίο εκπέμφθηκε. Αυτός ο χρόνος λειτουργεί σαν ανάδραση στον ανιχνευτή, ο οποίος απορρίπτει τα φωτόνια που συλλέχθηκαν μετά από καθυστέρηση, δηλαδή τα φωτόνια που εκπέμφθηκαν μέσω φθορισμού. Έτσι απομένουν μόνο τα σκεδαζόμενα κατά Raman φωτόνια, τα οποία συνθέτουν το φάσμα Raman της δεδομένης ουσίας για τη δεδομένη ακτινοβολία. Μια σχηματική αναπαράσταση της διάταξης που περιγράφηκε παραπάνω παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.3 [22].



Εικόνα 1.3: Σχεδιάγραμμα λειτουργίας φασματόμετρου Raman [22]

### 1.3 Surface Plasmon Resonance -SPR

Το φαινόμενο της ανώμαλης περίθλασης σε φράγμα περίθλασης, λόγω της διέγερσης επιφανειακών πλασμονίων περιγράφηκε για πρώτη φορά στις αρχές του εικοστού αιώνα από τον Wood [12]. Στα τέλη της δεκαετίας του εξήντα αποδείχθηκε από τους

Kretschmann [13] και Otto [14], η οπτική διέγερση επιφανειακών πλασμονίων με τη μέθοδο Attenuated Total Reflection (ATR) [15].

Η βασική ιδέα πίσω από την επιφανειακή διέγερση πλασμονίων σχετίζεται με την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας με μεταλλική επιφάνεια. Στην επιφάνεια κάθε μετάλλου βρίσκονται συγκεντρωμένα τα ηλεκτρόνια των ανωτέρων ενεργειακών σταθμών των ατόμων, τα οποία δεν βρίσκονται πλέον εντοπισμένα σε κάθε άτομο, αλλά σχηματίζουν μια "θάλασσα" ηλεκτρονίων, που απλώνεται σε όλη την επιφάνεια του μετάλλου. Όταν ακτινοβολία προσπίπτει σε μεταλλική επιφάνεια, υπό συγκεκριμένη γωνία, αλληλεπιδρά με το νέφος ηλεκτρονίων αγωγιμότητας δημιουργώντας συλλογική διέγερση αυτών των ηλεκτρονίων που ονομάζεται Surface Plasmon Resonance (SPR). Τα ηλεκτρόνια τότε κινούνται παράλληλα στη διαχωριστική επιφάνεια μετάλλου – διηλεκτρικού και ονομάζονται Επιφανειακά Πλασμόνια (Surface Plasmons – SP). Το SP δημιουργεί ηλεκτρικό πεδίο στην περιοχή που βρίσκεται, με ακτίνα 300nm από τη μεταλλική επιφάνεια [11].

Το SPR είναι οι συντονισμένες ταλαντώσεις των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας στην διεπιφάνεια ανάμεσα σε ένα υλικό με θετική ηλεκτρική διαπερατότητα και σε ένα υλικό με αρνητική ηλεκτρική διαπερατότητα. Αποτελεί πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη μέτρηση της προσρόφησης σωματιδίων από μεταλλική επιφάνεια καθώς και την αρχή λειτουργίας πίσω από πολλές εφαρμογές αισθητήρων. Η χρήση τέτοιων αισθητήρων είναι διαδεδομένη λόγω της ικανότητάς τους να μας παρέχουν πληροφορίες για τη προσρόφηση μορίων σε επιφάνειες σε πραγματικό χρόνο.

Για να υπάρχει το επιφανειακό πλασμόνιο είναι απαραίτητο να υπάρχει διαχωριστική επιφάνεια ανάμεσα σε υλικά με θετική και αρνητική ηλεκτρική διαπερατότητα αντίστοιχα, καθώς αν βρισκόμαστε στο εσωτερικό του μετάλλου, δεν μπορεί να υπάρξει διέγερση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Η θεωρία που ασχολείται με τα SP αντιμετωπίζει το κάθε υλικό ως ένα ομοιογενές συνεχές, το οποίο χαρακτηρίζεται από μια σχετική ηλεκτρική διαπερατότητα, μεταξύ της επιφάνειας και του εξωτερικού μέσου. Η ποσότητα αυτή, που αναφέρεται αλλιώς ως "Διηλεκτρική συνάρτηση", αποτελεί τη σύνθετη διαπερατότητα. Για να υπάρχουν οι όροι που περιγράφουν μαθηματικά το ηλεκτρονικό επιφανειακό πλασμόνιο, είναι απαραίτητο το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του αγωγού να είναι αρνητικό και το μέγεθός του να είναι μεγαλύτερο από αυτό του διηλεκτρικού. Αυτή η προϋπόθεση καλύπτεται στην περιοχή μήκους κύματος υπέρυθρου-ορατού για τις διεπιφάνειες αέρα-μετάλλου και νερού-μετάλλου, με τη πραγματική διηλεκτρική σταθερά ενός μετάλλου να είναι αρνητική και αυτή του αέρα ή του νερού να είναι θετική.

Οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται συνήθως για ανίχνευση μορίων και εκμεταλλεύονται τα SP, αποτελούνται από μεταλλική επιφάνεια σε επαφή με πρίσμα, μέσα από το οποίο περνά η ακτινοβολία πριν έρθει σε επαφή με την επιφάνεια. Η γωνία στην οποία πραγματοποιείται ο συντονισμός, είναι γνωστή και εξαρτάται από το δείκτη διάθλασης του υλικού κοντά στη μεταλλική επιφάνεια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην μπορούμε να έχουμε SP αν ο δείκτης διάθλασης μεταβληθεί στην επιφάνεια, κάτι που συμβαίνει όταν υπάρχει προσρόφηση κάποια ουσίας στην επιφάνεια. Έτσι με μέτρηση των αλλαγών στην ανακλώμενη ακτινοβολία, μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες για το μέγεθος της

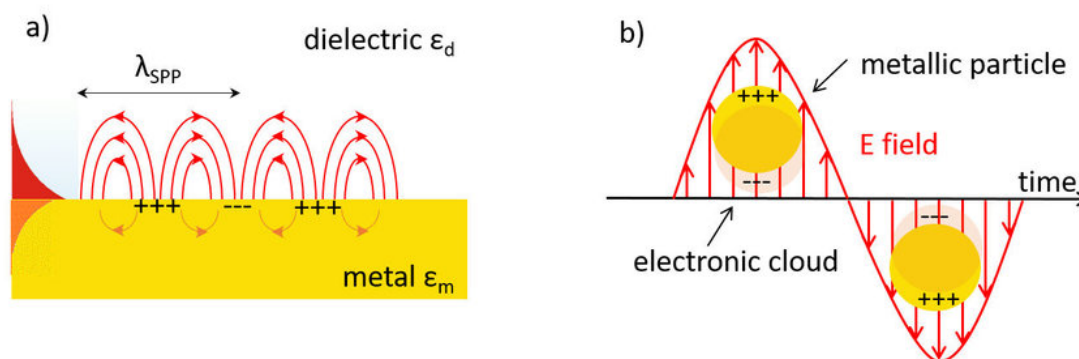
προσρόφησης μορίων στη μεταλλική επιφάνεια. Ένας συνήθης βίο-αισθητήρας που χρησιμοποιεί SPR έχει όριο λειτουργίας τα 10pg/ml [11].

Το SP μπορεί να έχει δύο διαφορετικές μορφές, ανάλογα με τη μορφή της εκάστοτε επιφάνειας. Η πρώτη μορφή είναι το Surface Plasmon Polariton (SPP), που διαδίδονται στη διεπαφή μετάλλου-διηλεκτρικού, όταν έχουμε λεία μεταλλική επιφάνεια και περιγράφηκε παραπάνω. Η δεύτερη είναι τα Τοπικά Περιορισμένα Επιφανειακά Πλασμόνια (Localized Surface Plasmons - LSP), που εντοπίζονται σε μεταλλικές νάνο-δομές ή μεταλλικά νάνο-σωματίδια, εξαιτίας της μορφής τους [27].

#### 1.4 Localized Surface Plasmon – LSP

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το SPP μεταδίδεται παράλληλα στη διαχωριστική επιφάνεια των δύο υλικών, επομένως ακολουθεί τη μορφολογία της επιφάνειας. Έτσι όταν η επιφάνεια καμπυλώνεται και το SPP ακολουθεί αυτή τη καμπύλη.

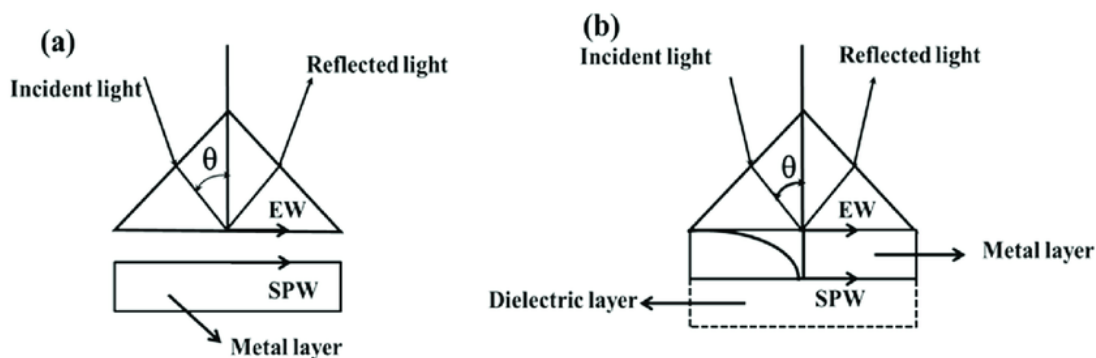
Στην περίπτωση των νάνο-σωματιδίων, η επιφάνεια σχηματίζει σφαίρα με ακτίνα συγκρίσιμη με το μήκος κύματος του SPP. Τότε το SPP βρίσκεται παγιδευμένο στην περιοχή του νανοσωματιδίου και μιλάμε πλέον για εντοπισμένο πλασμόνιο (Localized Surface Plasmon–LSP). Στην Εικόνα 1.4 παρουσιάζονται σχηματικά τα SPP και LSP.



Εικόνα 1.4: Τα επιφανειακά πλασμόνια εμφανίζονται σε δύο μορφές. Τα SPP, που διαδίδονται παράλληλα στη διαχωριστική επιφάνεια (α) και τα LSP, όταν έχουμε μεταλλικά νανοσωματίδια [27].

Για να διεγερθεί το SPP απαιτείται η προσπίπτουσα ακτινοβολία να έχει ορμή ίδια με αυτή του πλασμονίου [28]. Μια συνήθης διάταξη που χρησιμοποιείται για διέγερση SPP είναι να τοποθετήσουμε πρίσμα στο σημείο που προσπίπτει η ακτινοβολία (δηλαδή στο σημείο που θέλουμε να διεγείρουμε τα SPP). Καθώς η ακτινοβολία περνάει από το πρίσμα αυξάνεται ο κυματάριθμος (και η ορμή), με αποτέλεσμα να παίρνει παραπλήσιες τιμές με αυτές των πλασμονίων των μετάλλων που συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται (Au, Ag, Pt). Έτσι

πραγματοποιείται η διέγερση SPP. Αξίζει να σημειωθεί ότι η προσπίπτουσα ακτινοβολία πρέπει να είναι πολωμένη. Υπάρχουν δύο τρόποι να τοποθετήσουμε το πρίσμα. Ο πρώτος είναι σε επαφή με την επιφάνεια (Kretschmann configuration) και ο δεύτερος με το πρίσμα τοποθετημένο σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια, αλλά αρκετά κοντά ώστε να αλληλεπιδρά με το νέφος ηλεκτρονίων (Otto configuration) [29]. Στην Εικόνα 1.5 παρουσιάζονται σχηματικά οι δύο μέθοδοι.



Εικόνα 1.4: Οι δύο διαφορετικές μέθοδοι για διέγερση SPP, a) Otto configuration, b) Kretschmann configuration [29]

Όπως καταλαβαίνουμε μια τέτοια διάταξη απαιτεί μεγάλη προσοχή κατά τη χρήση της. Αντιθέτως εάν θέλουμε να διεγείρουμε LSP αντί για SPP η διαδικασία είναι αρκετά πιο απλή.

Πέρα από τα πλεονεκτήματα που έχει η χρήση SPR για αισθητήρες, το σήμα που συλλέγουμε από τέτοιες συσκευές είναι πολύ ασθενές. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην αποτελεί αξιόπιστη μέθοδο για την ανίχνευση μορίων σε χαμηλή συγκέντρωση και μορίων με μικρό μοριακό βάρος, όπως βιοδείκτες καρκίνου, ορμόνες, αντιβιοτικά, εντομοκτόνα και εκρηκτικές ουσίες [26]. Σε πολλές εφαρμογές που είναι απαραίτητη η ανίχνευση πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων, είναι απαραίτητη η χρήση διαφορετικής τεχνικής.

Το πλεονέκτημα των LSP έναντι των SPP είναι ο τρόπος με τον οποίο αλληλεπιδρούν με την εξωτερική προσπίπτουσα ακτινοβολία. Για να μπορέσει ένα επιφανειακό πλασμόνιο να απορροφήσει διερχόμενο φωτόνιο, θα πρέπει να ηλεκτρικά τους πεδία να είναι πολωμένα μεταξύ τους. Αυτό σημαίνει ότι για λεία επιφάνεια, η γωνία πρόσπτωσης θα πρέπει να είναι σχεδόν κάθετη, κάτι που ανεβάζει τη δυσκολία κατασκευής μίας διάταξης που εκμεταλλεύεται τα πλασμόνια. Στη περίπτωση όμως που έχουμε νανοσωματίδια στην επιφάνεια, τα πλασμόνια δεν είναι προσανατολισμένα παράλληλα στην επιφάνεια. Έτσι μπορούμε να τα εκμεταλλευτούμε χωρίς να χρειάζεται να προσέξουμε τη γωνία πρόσπτωσης. Αξίζει να σημειώσουμε επίσης ότι οι διατάξεις που χρησιμοποιούν τα SPP ανιχνεύουν αλλαγές στον δείκτη διάθλασης για να εξάγουν συμπεράσματα για την προσρόφηση μορίων, ενώ οι διατάξεις που χρησιμοποιούν το LSP πραγματοποιούν φασματική ανάλυση στην ανακλώμενη ακτινοβολία [30].

## 1.5 Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)

Η επιφανειακά ενισχυόμενη φασματοσκοπία Raman (Surface Enhanced Raman Spectroscopy – SERS) είναι μια τεχνική που εκμεταλλεύεται επιφάνειες με μεγάλο λόγο επιφάνεια/όγκος, για να ενισχύσει την ένταση του σήματος Raman που λαμβάνουμε, κατά πολλές τάξεις μεγέθους [11]. Το φαινόμενο εμφανίζεται σε μεγαλύτερο βαθμό σε μεταλλικές επιφάνειες και κυρίως Au, Ag και Cu, αλλά έχει παρατηρηθεί και σε ημιαγώγιμα σωματίδια, στα οποία ο μηχανισμός που το προκαλεί είναι λίγο διαφορετικός από ότι στα μεταλλικά σωματίδια [31]. Το φαινόμενο παρατηρήθηκε πρώτη φορά από τους Fleischmann et al. (1974) [23]. Μετά από αυτή την παρατήρηση, περαιτέρω πειράματα εξήγησαν το SERS σαν μία γιγαντιαία ενίσχυση της συνηθισμένης σκέδασης Raman [24], [25].

## 1.6 Οι δύο παράγοντες που προκαλούν το φαινόμενο SERS

Δύο παράγοντες είναι αυτοί που προκαλούν ενίσχυση στο σήμα Raman που συλλέγουμε. Αυτοί είναι ο χημικός παράγοντας και ο ηλεκτρομαγνητικός παράγοντας, με τον ηλεκτρομαγνητικό παράγοντα να έχει τον σημαντικότερο ρόλο στο φαινόμενο (για μεταλλικές επιφάνειες). Όταν η δέσμη LASER προσπίπτει σε μια τραχιά μεταλλική επιφάνεια διεγείρει τα εντοπισμένα επιφανειακά πλάσμονια σε εκείνη τη περιοχή, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα ενισχυμένο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο (E) με ακτίνα 300nm από την επιφάνεια. Το πεδίο αυτό που δημιουργείται επηρεάζει τόσο την προσπίπτουσα ακτινοβολία, όσο και τη σκεδαζόμενη. Το αποτέλεσμα είναι να λαμβάνουμε ένα ενισχυμένο σήμα Raman ανάλογο του  $E^4$  [10].

Ο δευτερεύοντας παράγοντας που ενισχύει το σήμα Raman προέρχεται από έναν μηχανισμό μεταφοράς φορτίου, ανάμεσα στα προσκολλημένα στο υπόστρωμα μόρια και στο υπόστρωμα. Το μήκος κύματος της δέσμης του LASER είναι συντονισμένο με το φορτίο μορίου-μετάλλου, το οποίο και διεγείρεται. Τα μέταλλα που παρουσιάζουν μεγαλύτερη ενίσχυση στο σήμα Raman είναι ο χρυσός, το ασήμι και ο χαλκός [10]. Αξίζει να σημειώσουμε εδώ ότι ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου λειτουργεί και όταν δεν έχουμε μεταλλικές επιφάνειες, αλλά ημιαγώγιμες ή μονωτικές. Σε αυτή τη περίπτωση μπορούμε να παρατηρήσουμε ενίσχυση του σήματος Raman, αλλά όχι σε τόσο μεγάλο βαθμό όσο όταν έχουμε μεταλλικές επιφάνειες [31].

Τα σημεία στα οποία παρατηρείται η ενίσχυση του σήματος Raman είναι τα σημεία εκείνα που έχει επιτευχθεί η διέγερση των πλάσμονίων ή/και η μεταφορά φορτίου. Τα σημεία αυτά ονομάζονται hotspots και προσπαθούμε να κατασκευάζουμε δείγματα στα οποία υπάρχει πληθώρα από αυτά και είναι πυκνά. Τα σημεία στα οποία εντοπίζεται η μεγαλύτερη ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου, είναι τα σημεία τα οποία βρίσκονται στο όριο της μεταλλικής επιφάνειας, στο κενό ανάμεσα σε νανοσωματίδια ή στο κενό που δημιουργείται από το μοτίβο των νάνο-δομών. Τα σημεία εκείνα είναι τα σημεία στα οποία

εμφανίζονται τα hotspots. Ο γεωμετρικός παράγοντας έχει πολύ σημαντικό ρόλο στην ενίσχυση που δημιουργείται στα hotspots και διαφορετικές νάνο-δομές ή διαφορετικά σχήματα νανοσωματιδίων μπορούν να δώσουν διαφορετική ενίσχυση του σήματος. Η απόσταση ανάμεσα στα νάνο-σωματίδια ή τις νάνο-δομές έχει επίσης πολύ σημαντικό ρόλο στη ενίσχυση [83].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω μπορούμε να εντοπίσουμε LSP σε επιφάνειες με μεγάλο λόγο επιφάνεια/όγκος. Μπορεί λοιπόν να κατασκευαστεί κάποια διάταξη που να εκμεταλλεύεται τα LSP για ανίχνευση μορίων, χρησιμοποιώντας επιφάνειες με τέτοιες μορφολογίες. Πολλές τεχνικές χρησιμοποιούνται για κατασκευή τέτοιων επιφανειών όπως για παράδειγμα λιθογραφικές τεχνικές, εγχάραξη με πλάσμα, εναπόθεση διαλύματος νάνο-σωματιδίων σε λείες επιφάνειες κλπ.

Οι μέθοδοι που θα χρησιμοποιηθούν στην παρούσα εργασία για την κατασκευή επιφανειών, είναι η εγχάραξη με πλάσμα, για τη κατασκευή νάνο-δομημένων πλακών PMMA και η παρασκευή στρώματος βοημίτη σε πλάκα Al, μέσω χημικής αντίδρασης σε λουτρό νερού.

## 1.7 Παράγοντας ενίσχυσης

Για να αξιολογήσουμε το κάθε υπόστρωμα που εκμεταλλεύεται το φαινόμενο SERS για ανίχνευση κάποιας ουσίας χρησιμοποιούμε διάφορους παράγοντες, ένας εκ των οποίων είναι ο παράγοντας ενίσχυσης.

Ο παράγοντας ενίσχυσης (Enhancement Factor – EF) για μια δεδομένη επιφάνεια SERS υπολογίζεται από τη σχέση (1).

$$EF = \frac{I_{SERS}/(P_{SERS} \cdot t_{SERS} \cdot C_{SERS})}{I_{RAMAN}/(P_{RAMAN} \cdot t_{RAMAN} \cdot C_{RAMAN})} \quad (1),$$

όπου I η ανιχνευόμενη ακτινοβολία, P η ένταση του LASER, t ο χρόνος ανίχνευσης και C η συγκέντρωση του αναλύτη. Ο δείκτης SERS προσδιορίζει το μέγεθος επί της επιφάνειας SERS, ενώ ο δείκτης Raman το μέγεθος αναφορικά με το σήμα Raman που λαμβάνουμε χωρίς τη χρήση της επιφάνειας SERS.

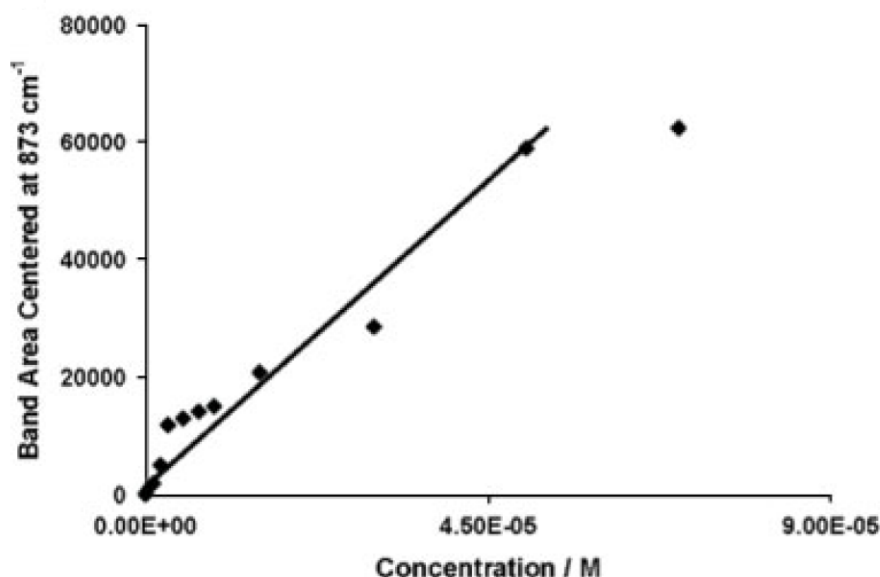
## 1.8 Όριο ανίχνευσης

Ένας άλλος παράγοντας που χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της επιτυχίας κάποιας επιφάνειας SERS, στην ανίχνευση κάποιου αναλύτη, είναι το όριο ανίχνευσης. Το όριο ανίχνευσης δεν υπολογίζεται, αλλά εκφράζει τη χαμηλότερη συγκέντρωση, για

δεδομένο αναλύτη, που ανιχνεύθηκε επιτυχώς επί της επιφάνειας SERS. Στη παρούσα εργασία το όριο ανίχνευσης είναι ο παράγοντας που θα χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση των επιφανειών που κατασκευάστηκαν.

## 1.9 Ανάλυση σήματος για διαφορετικές συγκεντρώσεις

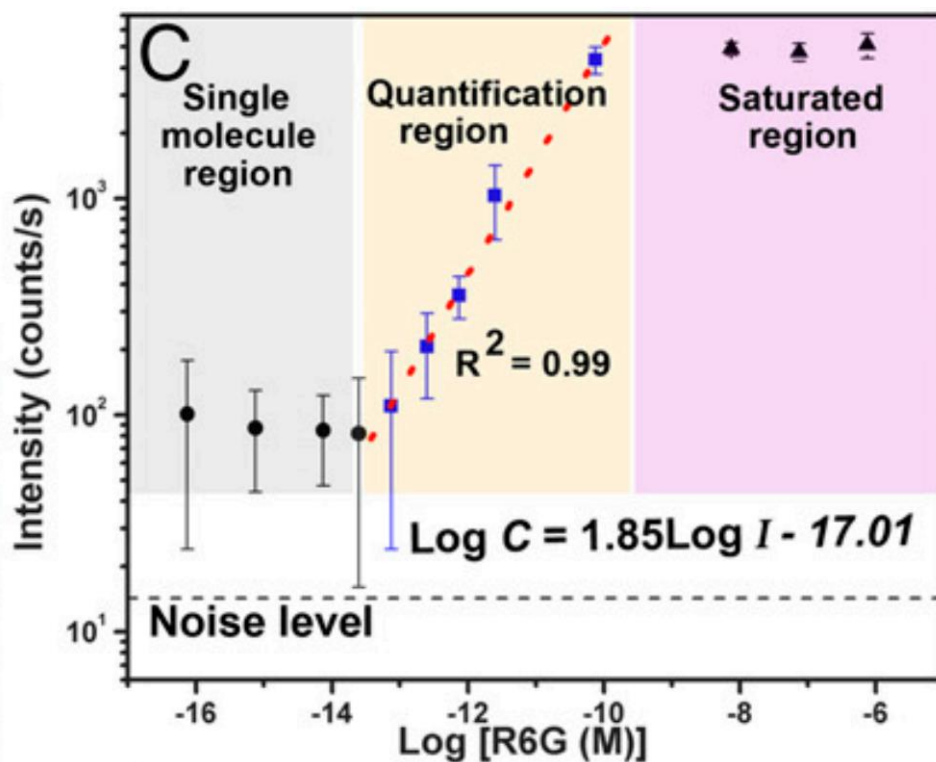
Για να αξιολογήσουμε μια επιφάνεια ως προς την απόδοσή της, στην ενίσχυση του σήματος Raman, για συγκεκριμένο αναλύτη, θα πρέπει να μετρήσουμε πάνω της το σήμα Raman που λαμβάνουμε, για διαφορετικές συγκεντρώσεις αναλύτη. Αυτό θα πρέπει να μειώνεται ανάλογα με τη μείωση της συγκέντρωσης. Στην Εικόνα 1.5 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα της έντασης της κορυφής  $873\text{ cm}^{-1}$  της ουσίας RDX συναρτήσει της συγκέντρωσής της, όπως μετρήθηκε από τους Hatab et al. (2009) [86].



Εικόνα 1.5: Ένταση της κορυφής  $873\text{ cm}^{-1}$  της ουσίας RDX συναρτήσει της συγκέντρωσής της

Σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρούμε πως ενώ το σήμα αρχικά μειώνεται ανάλογα με τη μείωση της συγκέντρωσης, από κάποια συγκέντρωση και μετά παραμένει προσεγγιστικά ίδιο. Οι Yang et al. (2015) χώρισαν ένα τέτοιο διάγραμμα, της έντασης δεδομένης κορυφής Raman συναρτήσει της συγκέντρωσης της ουσίας, σε τρεις περιοχές. Αυτές είναι η Saturated region, η Quantification region και η Single molecule region. Η Saturated region είναι η περιοχή στην οποία το σήμα είναι τόσο ισχυρό που το όργανο μέτρησης που χρησιμοποιούμε συλλέγει κορεσμένο σήμα. Η Quantification region είναι η περιοχή που η ένταση της δεδομένης κορυφής έχει την αναμενόμενη αναλογική σχέση με τη

συγκέντρωση της ουσίας. Τέλος η Single molecule region είναι η περιοχή που η συγκέντρωση είναι τόσο χαμηλή, που τα μόρια είναι πολύ αραιά κατανομημένα πάνω στην επιφάνεια. Σε αυτή τη περιοχή πρακτικά η ένταση που λαμβάνουμε είναι από ένα και μόνο μόριο [83]. Στην Εικόνα 1.6 παρουσιάζονται οι τρεις αυτές περιοχές, για μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα R6G διαφορετικών συγκεντρώσεων.



Εικόνα 1.6: Διαχωρισμός περιοχών Saturated region, Quantification region και Single molecule region, για μέτρηση έντασης της κορυφής 1362 cm<sup>-1</sup> της R6G σε επιφάνεια Raman [32]

## 1.10 Σκοπός της εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η κατασκευή υποστρωμάτων με μεγάλο λόγο επιφάνεια/όγκος, τα οποία θα είναι κατάλληλα για ανίχνευση οργανικών ουσιών, εκμεταλλευόμενα το φαινόμενο SERS. Τα υποστρώματα που θα κατασκευαστούν, έχουν χαμηλό κόστος κατασκευής και η διαδικασία κατασκευής τους αποτελείται από τρία βήματα, συμπεριλαμβανομένου του αρχικού καθαρισμού τους.

Θα κατασκευαστούν υποστρώματα SERS, τα οποία χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη από αυτές είναι εκτραχυμένα με χρήση πλάσματος O<sub>2</sub>, πολυμερικά (PMMA) πλακίδια, τα οποία στη συνέχεια έχουν επικαλυφθεί με μεταλλική επίστρωση. Η δεύτερη κατηγορία είναι μεταλλικά πλακίδια, τα οποία έχουν εκτραχυνθεί με θερμική επεξεργασία σε λουτρό νερού και στη συνέχεια έχουν επικαλυφθεί και αυτά με μεταλλική επίστρωση.

Η ουσίες που θα επιχειρήσουμε να ανιχνεύσουμε είναι η Rhodamine 6G (R6G) και η Crystal Violet (CV). Οι ουσίες αυτές αποτελούν κοινούς δείκτες αναφοράς και



χρησιμοποιούνται κατά κόρον για την αξιολόγηση νέων υποστρωμάτων SERS, τα οποία βρίσκονται σε δοκιμαστικό στάδιο.

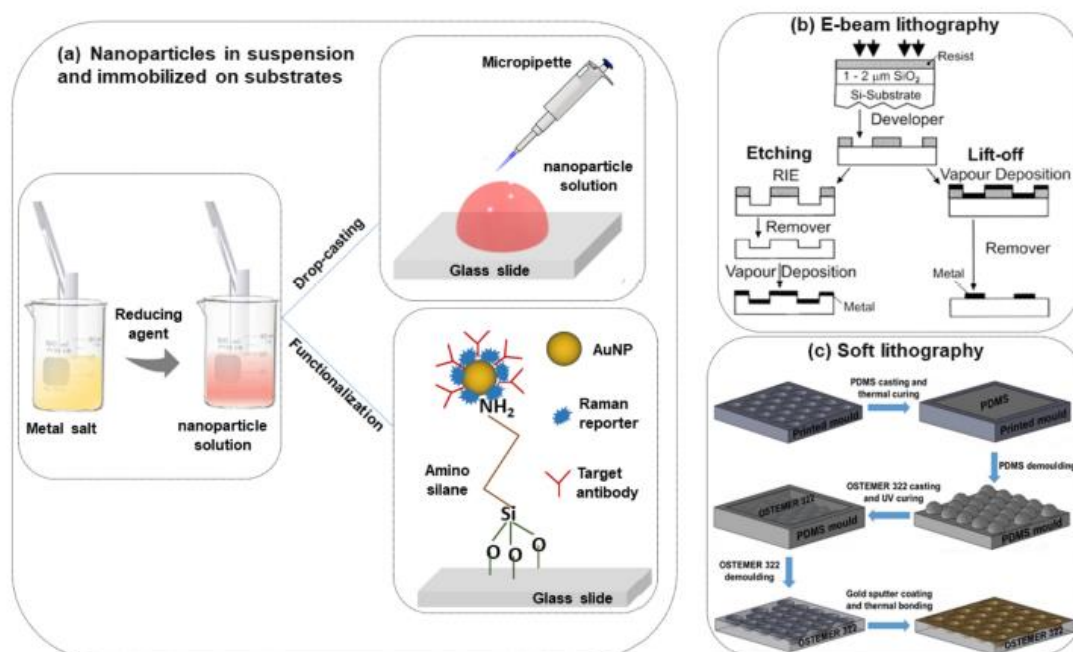
Απώτερος σκοπός της εργασίας είναι να καταλήξουμε στη βελτιστοποίηση των δύο αυτών ειδών υποστρωμάτων, ώστε να δοκιμαστούν μελλοντικά στην ικανότητα τους προς ανίχνευση εκρηκτικών και τοξικών ουσιών σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση. Οι εκρηκτικές και τοξικές ουσίες στη σύγχρονη κοινωνία δημιουργούν παγκόσμια ανησυχία κυρίως λόγω της χρήσης του με σκοπό τρομοκρατικές ή πολεμικές απειλές, αλλά και της επιβλαβής επίδρασής τους στο περιβάλλον και τον άνθρωπο. Τέτοιες ουσίες είναι οι: Sarine (GB), VX, Soman (GD), Picric Acid (PA), 2,4-dinitrotoluene (DNT), Trinitrotoluene (TNT), καθώς και παρόμοιες.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup> Επισκόπηση της βιβλιογραφίας σχετικά με επιφάνειες κατάλληλες για υποστρώματα φασματοσκοπίας SERS - STATE OF THEART

### 2.1 Τεχνικές κατασκευής υποστρωμάτων SERS και απόδοση των διαφόρων υποστρωμάτων

Βασικό χαρακτηριστικό του φαινομένου SERS είναι η αλληλεπίδραση ανάμεσα σε αναλύτη και υπόστρωμα. Επομένως η επιλογή του κατάλληλου υποστρώματος έχει καθοριστικό ρόλο για την απόδοση του αισθητήρα. Το πρώτο υπόστρωμα SERS κατασκευάστηκε δημιουργώντας τραχύτητα σε μεταλλικό ηλεκτρόδιο με ηλεκτροχημική μέθοδο [23]. Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μεγάλων επιφανειών, αλλά δεν μπορούμε να έχουμε τον πλήρη έλεγχο της τραχύτητας.

Έκτοτε έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνικές για την παραγωγή υποστρωμάτων, με τις πιο ευρέως διαδεδομένες να είναι η μαλακή λιθογραφία (soft lithography) [37], η λιθογραφία με δέσμη ηλεκτρονίων (e-beam lithography) [36], [4] και η εναπόθεση διαλύματος νανοσωματιδίων σε στερεό υπόστρωμα [35], [8]. Στην Εικόνα 2.1 παρουσιάζονται σχηματικά οι τεχνικές που αναφέρθηκαν.



Εικόνα 2.1: Σχηματική περιγραφή των διαφορετικών τεχνικών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υποστρωμάτων SERS. a) εναπόθεση διαλύματος νανοσωματιδίων σε στερεό υπόστρωμα, b) e-beam lithography, c) soft lithography

Η διαδικασία της e-beam lithography αποτελείται από τα εξής βήματα. Αρχικά το επιθυμητό μοτίβο σχεδιάζεται με τη χρήση της δέσμης ηλεκτρονίων (e-beam) πάνω σε ένα πολυμερές ευαίσθητο στα ηλεκτρόνια, το οποίο ονομάζεται resist. Το στρώμα του resist βρίσκεται τοποθετημένο πάνω στο υπόστρωμα, στο οποίο θέλουμε να δημιουργήσουμε την επιθυμητή μορφολογία. Η έκθεση στη δέσμη ηλεκτρονίων τροποποιεί τη διαλυτότητα του resist. Πιο συγκεκριμένα, τα resist θετικού πρόσημου γίνονται διαλυτά μετά την έκθεση σε ηλεκτρόνια, ενώ τα resist αρνητικού πρόσημου γίνονται αδιάλυτα μετά την έκθεση σε ηλεκτρόνια. Στο δεύτερο στάδιο, η μορφολογία του δείγματος αναπτύσσεται με εμβάπτιση του σε διαλύτη. Κατά τη διαδικασία αυτή απομακρύνεται το διαλυτό τμήμα του resist, αφήνοντας πίσω του το επιθυμητό σχέδιο. Στη συνέχεια μέθοδοι εγχάραξης (etching) ή αποκόλλησης (lift-off) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία ενός μοτίβου. Όταν χρησιμοποιείται η μέθοδος reactive ion etching (RIE) για την εγχάραξη του μοτίβου του πολυμερούς στο υπόστρωμα, το υπόστρωμα χαράσσεται, αλλά το πολυμερές όχι. Έπειτα το πολυμερές αφαιρείται και το μέταλλο εξατμίζεται, για να επικαλύψει την επιφάνεια του δείγματος. Στην περίπτωση αυτή ολόκληρη η επιφάνεια καλύπτεται με μέταλλο. Εναλλακτικά, το μέταλλο μπορεί να εναποτεθεί αμέσως μετά το στάδιο της ανάπτυξης, ακολουθούμενο από την αφαίρεση του πολυμερούς (lift-off). Στην περίπτωση αυτή σχηματίζονται μεταλλικές νησίδες επάνω στο υπόστρωμα [90].

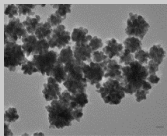
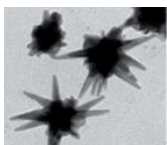
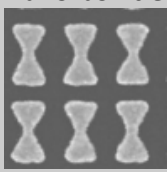
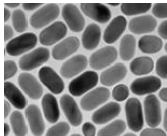
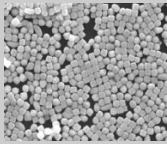
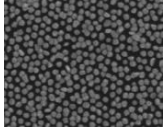
Κάποια παραδείγματα από επιφάνειες κατασκευασμένες για SERS, με τη μέθοδο e-beam lithography παρατίθενται στη συνέχεια. Οι Wells et al. (2009) χρησιμοποίησαν e-beam lithography με συνδυαστική φασματική χαρτογράφηση για τη δημιουργία συστοιχιών Au από τυχαία παραγόμενα δομές με διαφορετικές μορφολογίες. Η φασματική χαρτογράφηση των τυχαία σχεδιασμένων νάνο-συσσωματωμάτων χρησιμοποιείται για την επιλογή των διαμορφωμένων υποστρωμάτων με την καλύτερη ενίσχυση SERS. Ο παράγοντας ενίσχυσης υπολογίστηκε για τα δείγματα  $5 \times 10^{-8}$ . Οι Kahl et al. (1998) κατασκεύασαν νησίδες Ag σε υπόστρωμα Si. Δοκιμάστηκαν διάφορα μεγέθη νησίδων και πάχη Ag, με τα βέλτιστα να είναι αυτά που είχαν πάχος νησίδων 40nm και βάθος 135nm [91].

Η μαλακή λιθογραφία (soft lithography) αποτελεί μια μη φωτολιθογραφική μέθοδο που βασίζεται στην μορφοποίηση αντιγράφων, που λειτουργούν ως καλούπια, για τη διεξαγωγή μικρο- και νάνο-ύφανσης. Πρόκειται για μια βολική, αποτελεσματική και χαμηλού κόστους μέθοδο για το σχηματισμό και την κατασκευή μικρο- και νάνο-δομών. Στη μέθοδο αυτή, μια ελαστομερής σφραγίδα, με ανάγλυφες δομές στην επιφάνειά της, χρησιμοποιείται για τη δημιουργία μοτίβων και δομών με μεγέθη χαρακτηριστικών που κυμαίνονται από 30nm έως 100μm. Ένα προπολυμερές χύνεται πάνω στη σφραγίδα που έχει ανάγλυφη δομή στην επιφάνεια, κατόπιν σκληρύνεται και αποκολλάται, δημιουργώντας της επιθυμητή δομή. Το πολυμερές στη συνέχεια μπορεί να επικαλυφθεί με μέταλλο, καταλήγοντας στο τελικό υπόστρωμα SERS [91]. Οι Cerf et al. (2009) κατασκεύασαν με τη μέθοδο της μαλακής λιθογραφίας επιφάνειες τις οποίες στη συνέχεια επικάλυψαν με νανοσωματίδια Au. Κατάφεραν μέγιστο EF  $6 \times 10^4$  για ανίχνευση Rhodamine 6G [92].

Αναφορικά με τα νάνο-σωματίδια, η μορφή τους παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην απόδοση του υποστρώματος. Αρχικά αυτό που μας ενδιαφέρει είναι το μέγεθος των νάνο-σωματιδίων, το οποίο πρέπει να είναι μικρό, έτσι ώστε να μπορούν να διεγερθούν τα LSP. Το σχήμα των νάνο-σωματιδίων παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην απόδοση. Εκτός από

σφαιρικά νάνο-σωματίδια έχουν χρησιμοποιηθεί και νάνο-σωματίδια με διαφορετικά σχήματα, όπως nanorods, nanoprisms, nanocubes, nanoplates, nanostars κλπ. [38,39]. Τα νάνο-σωματίδια που προαναφέρθηκαν είναι συμπαγή νάνο-σωματίδια, αλλά έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης νάνο-σωματίδια core-shell, core-satellite, yolk-shell και core molecule-shell. Επίσης έχουν δοκιμαστεί και νάνο-σωματίδια από κράματα μετάλλων σε αντίθεση με τη καθιερωμένη προσέγγιση των ευγενών μετάλλων [40-43].

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά διαφορετικών νάνο-σωματιδίων Au, καθώς και οι ενισχύσεις του σήματος Ramanπου προσφέρουν:

Shape	Dimension	Detected Molecule	Laser	EF	Ref.
<b>Nanoflower</b> 	400nm	Rhodamine 6G	785nm	$10^5$	[44]
	45nm	Rhodamine 6G	532nm	$10^6$	[45]
<b>Nanostar</b> 	105nm	Crystal violet	785nm	$10^7$	[46]
	130nm	4-mercaptobenzoic acid (MBA)	785nm	$10^9$	[47]
<b>Nano-bowtie</b> 	Height 40nm, Gap 8nm, Edge 90nm	Trinitrotoluene (TNT)	758nm	$10^5$	[48]
	Height 25nm, Gap 8nm, Edge 100nm	Bi-(4-pyridyl) ethylene (BPE)		$10^7$	[49]
<b>Nanorod</b> 	Length 69nm, Width 24nm	Rhodamine 6G	532nm	$10^6$	[50]
	Length 41nm, Width 18nm	Rhodamine 6G	633nm	$10^7$	[51]
<b>Nanocube</b> 	Edge length 170nm	Rhodamine 6G	633nm	$10^5$	[52]
	diameter 32-72nm	Crystal violet	785nm	$10^6$	[53]
	Edge length 84nm diameter 55nm	1,8-octanedithiol (C8DT)	785nm	$10^{10}$	[54]
<b>Nanosphere</b> 	Size range 15-40nm	Crystal Violet	633nm	$10^3 - 10^4$	[55]
	$36.5 \pm 6.3$ nm	4 ATP	785nm	$10^5$	[56]

<b>Nanospheroid</b> 	semi-major axis 55 nm	Bi-(4-pyridyl) ethylene (BPE)	633nm	$10^5$	[57]
	semi-major axis 30 nm semi-major axis 50 nm	Crystal Violet	514nm	$10^8$	[58]
<b>Nanoshell</b> 	Core: 46 nm, Shell: 22 nm	Thiobenzoic acid (TBA)	785nm	$10^5$	[59]
<b>Hollow nanoshell</b> 	Diameter 250nm	Rhodamine 6G	785nm	$10^5$	[60]
	Diameter $233 \pm 14$ nm	Methylene blue	532nm	$10^6$	[61]

Πίνακας 2.1 : Νάνο-σωματίδια διαφορετικών σχημάτων για ενεργοποίηση επιφανειών SERS [80]

Υποστρώματα SERS μπορούν να κατασκευαστούν και με άλλες μεθόδους, όπως για παράδειγμα η εγχάραξη κάποιου υποστρώματος χωρίς μάσκα, με σκοπό τη δημιουργία νανοδομών [9]. Μια διαφορετική πολύ διαδεδομένη τεχνική, αποτελεί η χρήση νανοσωματιδίων που λειτουργούν ως βάση για τη δημιουργία πολυμερικών δομών. Οι δομές αυτές στη συνέχεια επικαλύπτονται με μέταλλο, για τη δημιουργία του επιθυμητού μοτίβου. Στη συνέχεια το πολυμερές αφαιρείται αφήνοντας πίσω μόνο την επιθυμητή επιφάνεια SERS. Η επιφάνεια αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης ως template, για τη κατασκευή διαφορετικών νανο-δομών [5].

Μια τεχνική που μας ενδιαφέρει πολύ στη συγκεκριμένη εργασία, είναι η εκτράχυνση κάποια επιφάνειας πολυμερούς, χρησιμοποιώντας πλάσμα και η εν συνεχεία επικάλυψη της επιφάνειας με κατάλληλο μέταλλο.

Οι Wu et al. (2019) χρησιμοποίησαν ως υπόστρωμα ένα στρώμα resist SU-8 επικαλυμμένο σε επιφάνεια Si. Στη συνέχεια το εκτράχυναν χρησιμοποιώντας πλάσμα  $O_2$  και το επικάλυψαν με Au με τη μέθοδο e-beam evaporation. Δοκιμάζοντας διάφορες συνθήκες κατασκευής πέτυχαν τα βέλτιστα αποτελέσματα για χρόνο εκτράχυνσης 120s και πάχος Au 240nm. Ο παράγοντας ενίσχυσης υπολογίστηκε  $1 \times 10^6$  [93]. Οι Zang et al. (2021) κατασκεύασαν υποστρώματα SERS χρησιμοποιώντας ευέλικτα πλακίδια PET, τα οποία εκτράχυναν με πλάσμα Ar και στη συνέχεια επικάλυψαν με φιλμ Au. Ο μέγιστος παράγοντας ενίσχυσης υπολογίστηκε  $1.2 \times 10^8$  και το βέλτιστο όριο ανίχνευσης για Rhodamine 6G που παρατηρήθηκε ήταν  $10^{-9}M$  [94].

Στον Πίνακα παρουσιάζεται η απόδοση κάποιων πολυμερικών υποστρωμάτων, τα περισσότερα από τα οποία έχουν κατασκευαστεί με εγχάραξη με πλάσμα και κάποια από αυτά με διαφορετικές τεχνικές.

Υπόστρωμα	Ουσία προς ανίχνευση	LOD(M)	EF
<b>Au@PETnanoworms</b>	R6G	10 <sup>-9</sup> M (532nm)	1.2x10 <sup>8</sup> (532nm)
<b>Au@SU-8nanocorals</b>	BPE	-	Maximum: 1.0x10 <sup>12</sup> , Surface-average: 1x10 <sup>6</sup> (780nm)
<b>Ag@PETnanopillars with PDMS encapsulation</b>	MB	-	1.5x10 <sup>7</sup> (632.8nm)
<b>Au@PETnanopillars</b>	MB	1.5x10 <sup>-7</sup> M(785nm)	-
<b>Ag NPs@FEP substrate</b>	R6G	1x10 <sup>-12</sup> M(532nm)	5.6x10 <sup>7</sup> (532nm)
<b>Au NPs@FEP substrate</b>	R6G	1x10 <sup>-8</sup> M(532nm)	2.4x10 <sup>6</sup> (532nm)

Πίνακας 2.2: LOD και EF πολυμερικών υποστρωμάτων για την ανίχνευση διαφορετικών ουσιών [2], [6], [7], [93], [94]

## 2.2 Έμμεση ανίχνευση με φασματοσκοπία Raman

Σε πολλές εφαρμογές ο αναλύτης δεν είναι εύκολο να ανιχνευτεί άμεσα. Αυτό συμβαίνει συχνά στην περίπτωση που μελετώνται βιολογικά διαλύματα (όπως αίμα, σάλιο, κλπ.), καθώς ο αναλύτης βρίσκεται σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση και μαζί με αυτόν, το διάλυμα περιέχει πολλές άλλες βιολογικές ουσίες. Το αποτέλεσμα είναι, να λαμβάνεται ένα φάσμα Raman, το οποίο περιλαμβάνει κορυφές από πληθώρα διαφορετικών ουσιών, κάτι που δυσκολεύει στον εντοπισμό της ουσίας προς ανίχνευση.

Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα, συχνά ανιχνεύονται τέτοιες ουσίες χρησιμοποιώντας μεθόδους έμμεσης ανίχνευσης. Οι μέθοδοι έμμεσης ανίχνευσης, συνιστώνται από ενεργοποίηση του υποστρώματος με μόρια αναφοράς, που έχουν ισχυρό αποτύπωμα Raman και τα οποία συνάπτουν δεσμούς με το υπόστρωμα και τον αναλύτη. Τα μόρια αναφοράς έχουν επιλεγεί με τέτοιο τρόπο που να είναι επιλεκτικά στους δεσμούς που συνάπτουν και να επιλέγουν μόνο τα μόρια του αναλύτη, μέσα από τη πληθώρα των άλλων μορίων που υπάρχουν στο διάλυμα. Έτσι ανιχνεύεται έμμεσα η επιθυμητή ουσία, μέσα από μια πληθώρα άλλων ουσιών, ανιχνεύοντας τα μόρια που έχουν συνάψει δεσμό μαζί της και με αυτόν τον τρόπο ενεργοποιούνται. Συχνά, για έμμεση ανίχνευση, χρησιμοποιούνται μικρά οργανικά μόρια, όπως η βενζολοθειόλη, τα οποία συνάπτουν ισχυρούς δεσμούς με το υπόστρωμα και δεν επηρεάζονται από το φαινόμενο της φωτολεύκανσης, όπως συμβαίνει με μόρια βαφής. Τέτοιου είδους μόρια πρέπει να επιλέγονται με τέτοιο τρόπο που το σήμα που παράγουν να μην επικαλύπτεται με το σήμα του αναλύτη.

Υποκατηγορία αισθητήρων έμμεσης ανίχνευσης, αποτελούν οι αισθητήρες pH με βάση το SERS. Τέτοιοι αισθητήρες αποτελούνται συνήθως από ενεργά μόρια Raman που συνδέονται ομοιοπολικά είτε σε νανοσωματίδια χρυσού είτε σε νανοσωματίδια αργύρου, τα οποία στη συνέχεια προκαλούν αλλαγές στο σήμα SERS ως συνάρτηση του pH του περιβάλλοντος μέσου.

Οι Wang et. al [89] ανέπτυξαν πρόσφατα έναν νανοαισθητήρα pH, όπου ενθυλάκωσαν νανοσωματίδια αργύρου λειτουργικά με το ευαίσθητο στο pH 4-μερκαπτοβενζοϊκό οξύ (4-MBA). Αυτός ο βιοαισθητήρας pH επέδειξε ισχυρή ευαισθησία με δείγματα κλινικών ούρων, δίνοντας έτσι υποσχέσεις για την ανίχνευση του pH των σωματικών υγρών για την έγκαιρη διάγνωση ασθενειών.

Το μειονέκτημα που παρουσιάζει η μέθοδος της έμμεσης ανίχνευσης είναι ότι δεν αποτελεί label-free τεχνική. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν δεν γνωρίζουμε την ουσία που επιθυμούμε να ανιχνεύσουμε [80].

### 2.3 Εφαρμογές του SERS σε ανίχνευση εκρηκτικών ουσιών

Όταν αναφερόμαστε σε εκρηκτικές ουσίες, αναφερόμαστε σε μία ομάδα ουσιών, οι οποίες μπορούν να υποστούν χημικές αντιδράσεις τέτοιες, που να οδηγήσουν σε απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων αερίων και θερμότητας, σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Τα αέρια διαστέλλονται σε συνδυασμό με την έκλυση θερμότητας δημιουργώντας ωστικό κύμα. Μια τέτοια διαδικασία έχει καταστροφικές συνέπειες για τον άνθρωπο και αποτελεί απειλή για την ασφάλεια και την ευημερία του. Για τον λόγο αυτό, τέτοιες ουσίες χρησιμοποιούνται συχνά ως πολεμικές ή τρομοκρατικές απειλές, με τις κυβερνήσεις ανά τον πλανήτη να ψάχνουν για γρήγορες και αποτελεσματικές τεχνικές εντοπισμού αυτών ή των παραγώγων τους.

Οι κύριες εκρηκτικές ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι το τρινιτροτολουόλιο (TNT), η δινιτροανισόλη (DNAN), το δινιτροτολουόλιο (DNT), το τριυπεροξειδίο τριακετόνης (TATP), η κυκλοτριμεθυλενοτρινιτραμίνη (RDX), η τετρανιτρική πενταερυθρίτολη (PETN) και η νιτρογλυκερίνη (NG).

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση ιχνών εκρηκτικών όπως για παράδειγμα η χημειοφωταύγεια, η αέρια χρωματογραφία, η φασματομετρία μάζας, και η φωταύγεια. Ωστόσο, τέτοιες τεχνικές χρειάζονται ακριβά όργανα και εξειδικευμένο προσωπικό. Πέρα από αυτό, οι νιτροαρωματικές ενώσεις που υπάρχουν στα αρώματα, έχουν μοριακή δομή παρόμοια με αυτή του TNT. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η διαφοροποίηση αυτών των ενώσεων να αποτελεί μία εξαιρετικά δύσκολη διαδικασία.

Το πλεονέκτημα της σκέδασης Raman είναι η ικανότητα της να διαφοροποιεί παρόμοιες χημικές ενώσεις. Εκτός από αυτό χρησιμοποιώντας το κατάλληλο υπόστρωμα που

εκμεταλλεύεται το φαινόμενο SERS, μπορούμε να ανιχνεύσουμε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις τέτοιων ουσιών, κάτι που μπορεί να αποδειχθεί σωτήριο σε θέματα ασφαλείας [1], [3]. Αυτό καθιστά το SERS ιδανική τεχνική για την ανίχνευση ουσιών όπως το TNT.

Για την ανίχνευση εκρηκτικών ουσιών με SERS έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνικές. Οι Wackerbarth et al. (2010), κατάφεραν να διακρίνουν TNT ανάμεσα σε παρόμοιες νιτροαρωματικές ενώσεις, οι οποίες χρησιμοποιούνται για αρώματα (musk xylene και musk ketone). Για την ανίχνευση της ένωσης διαλυμένης σε ακετονιτρίλιο, διοχετεύθηκε ροή αέρα με τον ατμό του διαλύματος πάνω από μια νανοδομημένη επιφάνεια Au της οποίας η θερμοκρασία διατηρούταν σταθερή στους 5°C [84].

Οι TNT και DTN έχουν χαμηλές πιέσεις ατμών στη θερμοκρασία περιβάλλοντος (< 10 pPb), γεγονός που κάνει την ανίχνευση δύσκολη. Η μέθοδος SERS είναι ένα κατάλληλο εργαλείο, καθώς λειτουργεί και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Μια τεχνική που χρησιμοποιήθηκε από τους Kneipp et al. (1995) ήταν να αναμειχθεί η προς ανίχνευση ουσία με μεταλλικά νανοσωματίδια. Μέσω αυτής της μελέτης κατάφεραν επίσης να αξιολογήσουν ποιο μέταλλο (Au ή Ag) είναι καταλληλότερο για την ανίχνευση TNT [85].

Μία άλλη μέθοδος ανίχνευσης εκρηκτικών ουσιών είναι η ανάμειξη των μορίων της ουσίας με διάλυμα μεταλλικών νανοσωματιδίων και η μετέπειτα εναπόθεση του μείγματος σε υποστρώμα, όπου θα εξατμιστεί ο διαλύτης. Οι Hatab et al. (2010) ανίχνευσαν ίχνη κυκλοτριμεθυλενοτρινιτραμίνης (RDX) χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια Au με μέγεθος  $90 \pm 10$  nm. Για να εξασφαλιστεί η ικανότητα αναπαραγωγής των αποτελεσμάτων, συλλέχθηκαν φάσματα σε διαφορετικές παρτίδες νανοσωματιδίων. Η ενίσχυση του σήματος που επιτεύχθηκε ήταν  $6 \times 10^4$ , στην κορυφή  $873 \text{ cm}^{-1}$  [86].

Οι Botti et al. (2010) μελέτησαν την ανίχνευση εκρηκτικών με νιτροομάδα, όπως TNT, NG και TATP. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε εμπορικά υποστρώματα κατασκευασμένα για SERS. Οι εκρηκτικές ουσίες αραιώθηκαν και το τελικό διάλυμα εναποτέθηκε στα υποστρώματα. Στη συνέχεια ο διαλύτης εξατμίστηκε και ανιχνεύθηκε η εκρηκτική ουσία. Χρησιμοποιώντας φορητό όργανο Raman ήταν δυνατός ο εντοπισμός NG και TNT κάτω σε ποσότητα  $400 \times 10^{-12} \text{ g}$  [87].

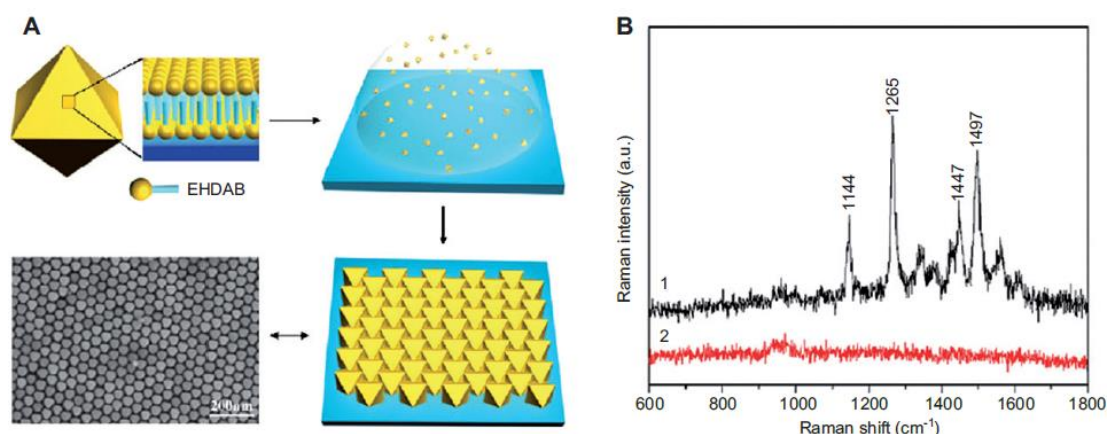
Οι Fang και Ahmad (2009) ανίχνευσαν ατμό της εκρηκτικής ουσίας TATP, η οποία είχε προσροφηθεί σε εμπορικά νανοδομημένα υποστρώματα επικαλυμμένα με Au. Το όριο ανίχνευσης εκτιμήθηκε ότι είναι περίπου  $0,02 \text{ mg l}^{-1}$  [88].

Μια μέθοδος που μπορεί να βελτιώσει το όριο ανίχνευσης είναι η εισαγωγή ενός χρωμοφόρου στο μόριο TNT. Το χρωμοφόρο απορροφά στο ορατό φάσμα και αποπρωτονιώνεται, με αποτέλεσμα να προσκολλάται στα νανοσωματίδια μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης. Αυτή η διαδικασία επιτρέπει την ανίχνευση TNT με χρήση SERS. Αυτή η μέθοδος πραγματοποιήθηκε από τους McHugh et al. (2002). Παρήγαγαν TNT με ενεργά είδη αζωχρωστικής, αναμειγμένα με κolloειδή νανοσωματίδια. Η αποπρωτονίωση της φαινόλης (χρωστική TNT) συμβαίνει σε pH 8,0 και έχει ως αποτέλεσμα μια μόνο ισχυρή απορρόφηση στα 523 nm. Επομένως, ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθεί SERS με γραμμή λέιζερ



διέγερσης στα 514,5 nm. Το όριο ανίχνευσης της συγκεκριμένης τεχνικής ήταν  $1 \times 10^{-9}\text{M}$  για βαφή TNT σε pH 9,0 [98].

Η προσπάθεια για βελτιστοποίηση των επιφανειών ανίχνευσης εκρηκτικών ουσιών, οδήγησε στην παρασκευή υποστρωμάτων SERS με υψηλό βαθμό οργάνωσης. Έτσι, εισάγονται τροποποιητές στο υπόστρωμα για να διευκολυνθεί η προσρόφηση νανοσωματιδίων σε εκρηκτικούς παράγοντες. Οι Liu et al. (2011) με επιτυχία συνέθεσαν οκταεδρικά νανοσωματίδια Au παρουσία βρωμιούχου αιθυλεξαδεκυλδιμεθυλαμμωνίου (EHDA). Το EHDA μπορεί να σχηματίσει μια διπλή στιβάδα γύρω από τα νανοσωματίδια Au, αποφεύγοντας την απώθηση μεταξύ τους. Η κατασκευή της συστοιχίας είναι πολύ απλή. Ένα σταγονίδιο εναποτίθεται στο υπόστρωμα, το οποίο διατηρείται ακίνητο μέχρι την εξάτμιση του διαλύτη. Αφού ο διαλύτης εξατμιστεί σχηματίζονται διατεταγμένες οκταεδρικές συστοιχίες Au. Τα φάσματα SERS για ανίχνευση TNT για νανοσωματίδια Au επικαλυμμένα με EHDA, καθώς και αυτά για τα γυμνά νανοσωματίδια Au δίνονται στην Εικόνα 2.2. Τα αποτελέσματα έδειξαν το EHDA διευκολύνει την προσρόφηση TNT στην επιφάνεια, και οι διατεταγμένες συστοιχίες είναι καλύτερες από τις άτακτες συστοιχίες νανοσωματιδίων Au. Το όριο ανίχνευσης ήταν  $10^{-9}\text{M}$ . Η διάταξη αυτή ήταν επίσης ικανή να ανιχνεύσει και άλλες εκρηκτικές ουσίες [96].



Εικόνα 2.2: α) Σχηματική απεικόνιση ενός οκταέδρου νάνο-σωματιδίου Au σταθεροποιημένου από ένα διμερές στρώμα EHDA και εξάτμιση σταγονιδίων που προκαλεί το σχηματισμό διατεταγμένων υπερδομών νάνο-σωματιδίων Au, β) Φάσματα SERS από συστοιχίες νάνο-σωματιδίων Au επικαλυμμένες με EHDA σε πλακίδιο πυριτίου πριν (κόκκινο χρώμα) και μετά (μαύρο χρώμα) από χάραξη με πλάσμα O<sub>2</sub>. Μήκος κύματος λέιζερ 633nm, ένταση διέγερσης 88 W

Οι Zhou et al. (2011) κατασκεύασαν μία επιφάνεια από διατεταγμένους νάνο-σωλήνες τροποποιημένους με Ag. Ανέπτυξαν έτσι μια επιλεκτική, ευαίσθητη και απλή μέθοδος για την ανίχνευση TNT μέσω έμμεσης ανίχνευσης. Οι νάνο-σωλήνες ευνοούν το σχηματισμό hotspots όταν η συστοιχία διαβρέχεται με αιθανόλη. Λόγω του υδρόφοβου χαρακτήρα των νάνο-σωλήνων, δεν υπάρχει ενίσχυση Raman, όταν υπάρχει διαβροχή με νερό. Η επιφάνεια έχει τροποποιηθεί με εμβάπτιση σε διάλυμα π-αμινοβενζολοθειόλης (PABT) ( $1 \times 10^{-9}\text{M}$ ) αραιωμένη με αιθανόλη. Αυτή η διαδικασία δημιουργεί συνδέσεις του

τύπου Ag-S. Διαπιστώθηκε ότι η ενίσχυση του σήματος Raman οφείλεται στην ευελιξία των νάνο-σωλήνων, η οποία τους επιτρέπει την αυτοπροσέγγιση μέσω της τριχοειδούς δύναμης που παράγεται από την εξάτμιση της αιθανόλης. Η χαμηλότερη συγκέντρωση TNT, που ανιχνεύθηκε, διαλυμένη σε αιθανόλη ήταν  $1,5 \times 10^{-17} \text{M}$  [97].

## 2.4 Εφαρμογές του SERS για ανίχνευση βίο-μορίων

Η label-free ανίχνευση SERS, δηλαδή η μέτρηση του εγγενούς ενισχυμένου σήματος Raman του αναλύτη, ή η έμμεση μέτρηση του σήματος SERS μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση πολύπλοκων μορίων, όπως νουκλεϊκά οξέα, πρωτεΐνες και κύτταρα.

### 2.4.1 Εφαρμογές του SERS για ανίχνευση DNA/RNA

Η αναγνώριση των DNA και RNA έχουν μεγάλη χρησιμότητα στη σύγχρονη ιατρική, καθώς βοηθούν στην διάγνωση, ανάλυση και θεραπεία μολυσματικών ασθενειών. Τη χρησιμότητα αυτή μας επισημαίνει η πρόσφατη παγκόσμια έξαρση του COVID-19, λόγω της εξάπλωσης του SARS-COV-2, κατά την οποία μπορούμε να αντιληφθούμε την αναγκαιότητα για γρήγορη, αποτελεσματική και ευέλικτη, λόγω των πολλών μεταλλάξεων, τεχνολογία για την ανίχνευση νουκλεϊκών οξέων [80].

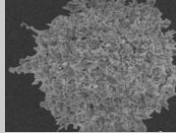
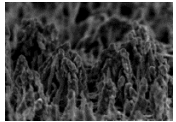
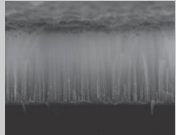
Η τεχνική RT-PCR αποτελεί τη πλέον διαδεδομένη και αξιόπιστη τεχνική ανίχνευσης του SARS-COV-2, αλλά παρουσιάζει πολλά μειονεκτήματα, όπως το γεγονός ότι απαιτεί πολλά αντιδραστήρια και διαδικαστικά βήματα, είναι κοστοβόρα, λόγω των ακριβών αντιδραστηρίων και εργαστηριακού εξοπλισμού και απαιτεί καλά εκπαιδευμένο και εξειδικευμένο προσωπικό. Πέρα από αυτά η ανάλυση του δείγματος μπορεί να διαρκέσει έως και 2 μέρες, με αποτέλεσμα να μην αποτελεί τεχνική για άμεση διάγνωση και μπορεί εύκολα να παράγει λανθασμένα αποτελέσματα, εάν οι συνθήκες ανάλυσης δεν είναι ακριβείς [80]. Σε σύγκριση με όσα προαναφέρθηκαν, η τεχνική SERS αποτελεί πολλά υποσχόμενη εναλλακτική τεχνική ανίχνευσης.

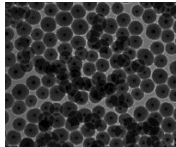
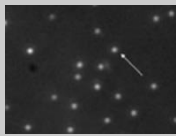
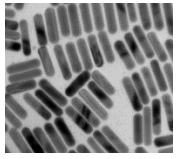
## 2.4.2 Εφαρμογές του SERS για ανίχνευση πρωτεϊνών

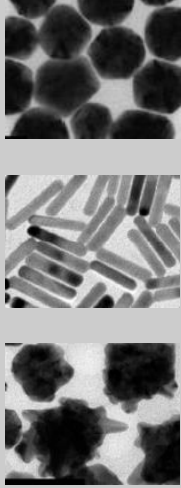
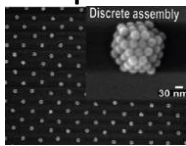
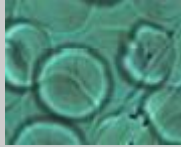
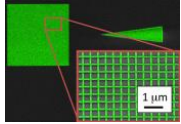
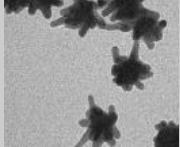
Η συγκέντρωση πρωτεϊνών σε βιολογικά υγρά σχετίζεται με πολλές ασθένειες, με αποτέλεσμα η ανίχνευση τους σε πραγματικό χρόνο στον χώρο θεραπείας, να έχει μεγάλο ενδιαφέρον για πολλές ιατρικές εφαρμογές. Παρ' όλα αυτά η ανίχνευσή τους μέσω SERS μπορεί να αποτελέσει πρόκληση, καθώς η δομή τους είναι μεγαλύτερη από αυτή των μορίων και μπορούν εύκολα να μετουσιωθούν, να δημιουργήσουν συσσωματώματα και γενικότερα να αλλάξουν διαμόρφωση σε βιολογικά υγρά, σε σχέση με αυτή που αναμένουμε [81].

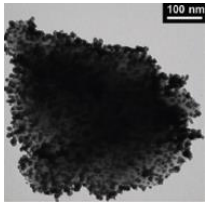
## 2.4.3 Εφαρμογές του SERS για ανίχνευση κυττάρων

Η label-free τεχνική ανίχνευσης με SERS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη λήψη του σήματος που μας δίνουν διάφορα είδη κυττάρων. Η φασματική "υπογραφή" του κάθε κύτταρου μας δίνει πολύτιμες πληροφορίες για τα διαφορετικά κυτταρικά συστατικά που περιέχει το κάθε ένα από αυτά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μπορούμε να καταγράψουμε διάφορα κυτταρικά συμβάντα, όπως για παράδειγμα τη διάσπαση ή τη διάχυση πρωτεϊνών στο εσωτερικό τους [80]. Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται διάφορα υποστρώματα για ανίχνευση βίο-μορίων.

Type of Nanoparticles/ Substrate	Target	Type	Detection Mechnism	Enhancement Factor (EF) or Limit of Detection (LOD)	Ref.
<b>Au nanopores</b> 	DNA	Direct	Bias potential + SERS detection of DNA	EF: $10^6$	[62]
<b>Au nanopillar</b> 	miRNA	Direct	DNA/RNA hybridization + SERS detection of DNA/RNA	LOD: 3.53 fM	[63]
<b>Au NPs-decorated silicon nanowire array</b> 	DNA	Indirect	stem-loop DNA/target DNA hybridization + SERS detection of dye molecule	EF: $7.24 \times 10^5$ LOD: 10 fM	[64]

<b>Spherical Au Nanoparticles</b> (Εικόνα διαθέσιμη)	μη	miRNA	Indirect	Symmetric signal amplification + SERS detection of Cy3	LOD: 7.5 fM	[65]
<b>Aunanostar</b> (Εικόνα διαθέσιμη)	μη	RNA	Indirect	Identify and quantify RNA mutations through SERS	-	[66]
<b>Au nanorod</b> (Εικόνα διαθέσιμη)	μη	BSA	Direct	Optical Tweezers + SERS detection of BSA	EF: 10 <sup>5</sup>	[67]
<b>Raspberry-like assembled nanoparticles</b> (Εικόνα διαθέσιμη)	Au μη	BSA	Direct	Dynamic SERS of BSA	EF: 10 <sup>4</sup> –10 <sup>7</sup> LOD: 10 pM	[68]
<b>Au NPs + magnetic NPs</b> 		Tau protein	Indirect	SERS-based sandwich assay	LOD: 25 fM	[69]
<b>Au NPs</b> 		Hela cells	Direct	Intracellular detection of proteins/cytosol by SERS	-	[70]
<b>Au nanorods</b> 		Oral cancer cell	Direct	Cancer cell screening using SERS	Sensitivity: 70% Specificity: 60%	[71]
<b>Au nanosphere, rods, stars</b>		Circulating tumor cells	Indirect	SERS detection of Raman reporter	EF: 10 <sup>4</sup>	[72]

			(4-MBA) for identification of cancer cells			
<b>Au octahedral NPs</b> (Εικόνα διαθέσιμη)	μη	Tumor cells	Indirect	Detection and imaging of cancer cells by SERS tags	-	[73]
<b>Functionalized NPs</b> (Εικόνα διαθέσιμη)	<b>Au</b> μη	Prostate cancer cell	Indirect	Imaging and identification of Glycans in cell membrane by detection of the SERS probe	-	[74]
<b>Au superlattices</b> 		Tumor metabolites	Direct	Identification of cell metabolites by SERS on a chip device	-	[75]
<b>Au metallized diatom</b> 		Red blood, leukemic cells	Direct	SERS detection of cell membrane	EF: 10 <sup>6</sup>	[76]
<b>Au fishnet</b> 		Cell metabolites	Direct	SERS detection of Glicerophosphoinositol	LOD: 200 nM	[77]
<b>Au nanostars</b> 		Fixosomes	Indirect	SERS-based sandwich assay	LOD: 4 x 10 <sup>4</sup> particles per μL	[78]

<p><b>Diatomite nanoparticles decorated with Au NPs</b></p> 	<p>Drugs in colorectal cancer cells</p>	<p>Direct</p>	<p>SERS-detection of Drugs in living cells</p>	<p>EF: 10<sup>5</sup></p>	<p>[79]</p>
---	---	---------------	--	---------------------------	-------------

Πίνακας 2.3: Υποστρώματα SERS για ανίχνευση βίο-μορίων [80]

## 2.5 Εμπορικά υποστρώματα SERS

Όπως είδαμε σε προηγούμενες ενότητες υπάρχει πληθώρα υποστρωμάτων SERS, ανεπτυγμένα από διάφορες ερευνητικές ομάδες, με διαφορετικές τεχνικές κατασκευής. Πέρα από αυτά υπάρχουν διαθέσιμα στην αγορά εμπορικά υποστρώματα, τα οποία εκμεταλλεύονται το φαινόμενο SERS για την ανίχνευση διαφόρων ουσιών. Σε αυτή την ενότητα θα αναφερθούν κάποια από αυτά και οι ιδιότητές τους.

Οι Azziz et al. (2021) αξιολόγησαν τρία εμπορικά υποστρώματα, ως προς την απόδοση τους, για LASER 633nm και 785nm [95]. Τα υποστρώματα που αξιολογήθηκαν ήταν τα RAM-SERS-SP της Ocean Optics, QSERS της Nanona Inc. and Hamamatsu της Hamamatsu Photonics. Η ουσία προς ανίχνευση ήταν το 4-μερκαπτοβενζοϊκό οξύ (MBA). Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζονται τα LOD για το κάθε υπόστρωμα για κάθε ακτινοβολία διέγερσης.

	LOD(M) 633nm	LOD(M) 785nm
SP	8.6x10 <sup>-6</sup>	8.7x10 <sup>-6</sup>
QSERS	1.0x10 <sup>-5</sup>	1.1x10 <sup>-5</sup>
Hamamatsu	4.1x10 <sup>-6</sup>	8.2x10 <sup>-6</sup>

Πίνακας 2.4: Όρια ανίχνευσης εμπορικών υποστρωμάτων SERS για την ανίχνευση MBA [95]

Υπάρχουν και άλλα υποστρώματα SERS διαθέσιμα προς αγορά, χωρίς όμως να γίνονται πάντα γνωστά τα χαρακτηριστικά τους από τον κατασκευαστή.

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup> Πειραματικές συσκευές, υλικά, και διεργασίες κατασκευής νάνο-δομημένων υποστρωμάτων.

### 3.1 Νάνο-δομημένα υποστρώματα

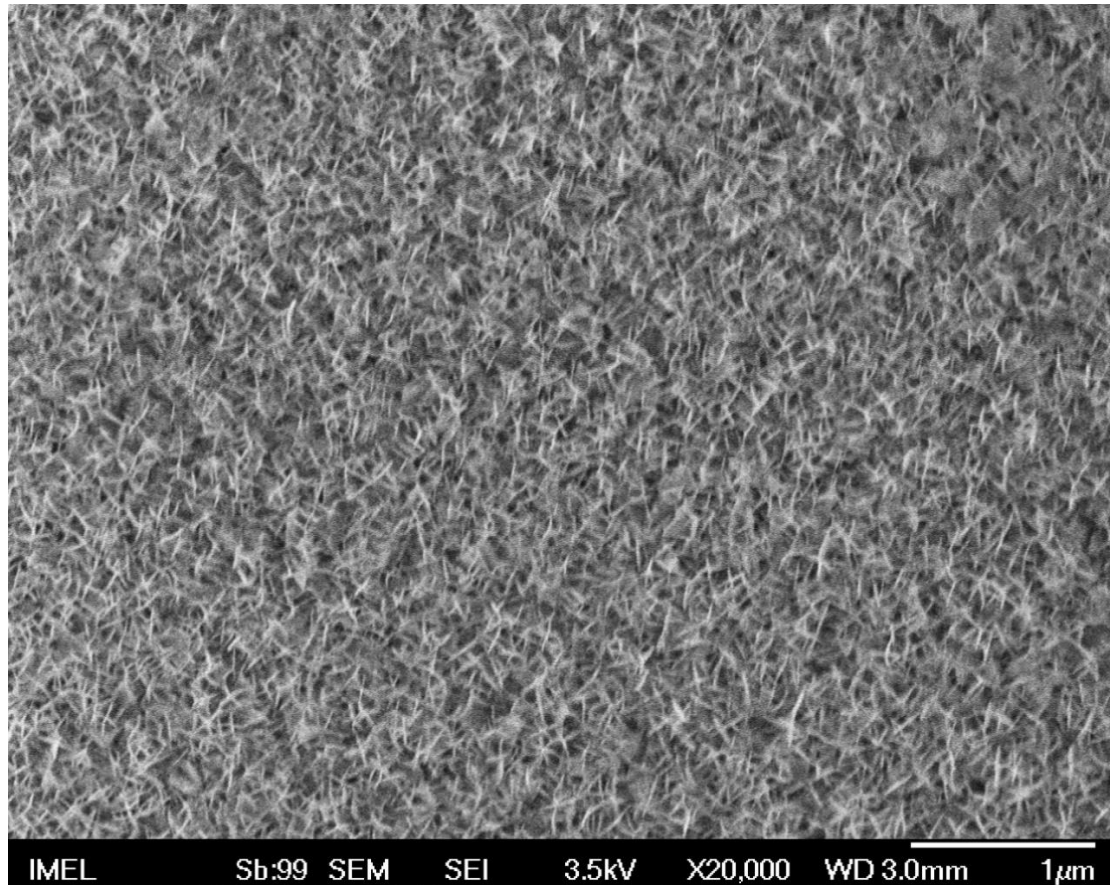
Όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, οι επιφάνειες που επιλέχθηκαν προς μελέτη είναι δύο ειδών. Η πρώτη κατηγορία αποτελείται από υποστρώματα Αλουμινίου (Al), πάνω στα οποία έχει δημιουργηθεί τραχύτητα στην νάνο-κλίμακα, μέσω της διαδικασίας της βοημιτοποίησης και στη συνέχεια επικαλύφθηκαν με μεταλλικό φιλμ. Η δεύτερη κατηγορία αποτελείται από πλάκες Poly-methylmethacrylate ή εν συντομία PMMA, στις οποίες έχει δημιουργηθεί τραχύτητα, σε μία εκ των επιφανειών τους, με τη χρήση πλάσματος  $O_2$  και στη συνέχεια επικαλύφθηκαν με μεταλλικό φιλμ.

Και στα δύο είδη υποστρωμάτων πραγματοποιήσαμε εναπόθεση Χρυσού ή Άργυρου με τις μεθόδους RF Sputtering ή E-beam evaporation, έτσι ώστε να δημιουργήσουμε το απαραίτητο μεταλλικό φιλμ, στο οποίο υπάρχουν τα πλασμόνια, τα οποία θέλουμε να εκμεταλλευτούμε για το φαινόμενο SERS. Το πάχος του μετάλλου με το οποίο επικαλύψαμε τα υποστρώματα κυμαίνεται από 20 έως 150nm.

#### 3.1.1 Μεταλλικά (Al) υποστρώματα και διεργασία νανοδόμησης αλουμινίου

Η τεχνική της βοημιτοποίησης αποτελεί μία πολύ εύκολη και ταχεία τεχνική, η οποία ταυτόχρονα έχει σχεδόν μηδενικό κόστος. Ο βοημίτης είναι οξείδιο του υδροξειδίου (ή οξυδροξείδιο) του αλουμινίου ( $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ), το οποίο δημιουργείται στην επιφάνεια της πλάκας αλουμινίου μέσω της θερμικής επεξεργασίας του μετάλλου σε υδατικό περιβάλλον για μερικά λεπτά. Με απλούστερα λόγια τοποθετούμε τις πλάκες σε νερό που βράζει και τις αφαιρούμε μετά από μερικά λεπτά, αφού έχει δημιουργηθεί πάνω σε αυτές ένα λεπτό στρώμα βοημίτη. Η δημιουργία του στρώματος αυτού γίνεται με τρόπο που παρουσιάζει τραχύτητα στη νάνο-κλίμακα, η οποία μοιάζει με γρασίδι. Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζεται η μορφή του βοημίτη, που κατασκευάστηκε με τη διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω, για χρόνο βρασίματος 5min. Η εικόνα παράχθηκε με χρήση SEM.





Εικόνα 3.1: Επιφάνεια πλάκας Αιστην οποία δημιουργήθηκε νανοδομημένο στρώμα βοημίτη μετά από εμβάπτιση σε βραστό νερό για 5min

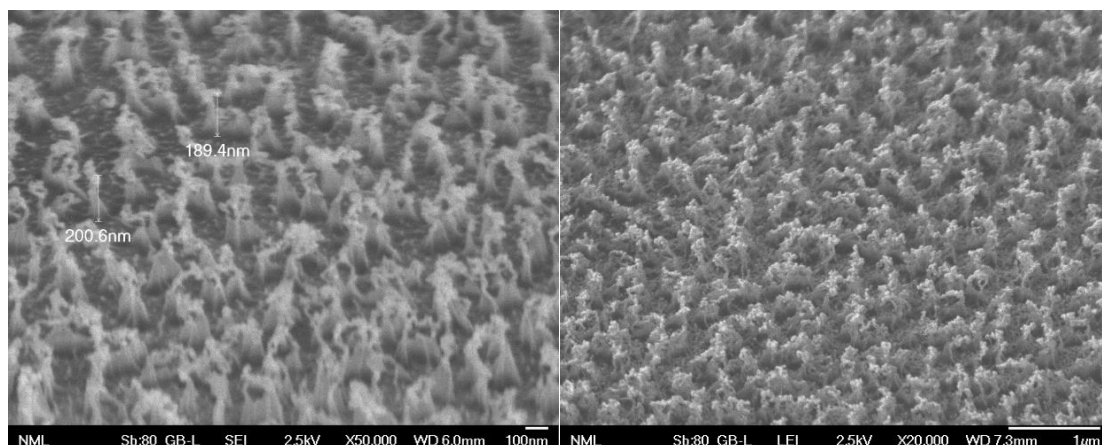
Τα πλακίδια αλουμινίου πρέπει να καθαριστούν πριν τοποθετηθούν στο νερό που βράζει. Ο καθαρισμός γίνεται με τρίψιμο των πλακιδίων με Ακετόνη ( $C_3H_6O$ ) και 2-Προπανάλη ( $C_3H_8O$ ). Σε μερικές περιπτώσεις επίσης, τα πλακίδια τοποθετήθηκαν σε λουτρό  $NaOH$  0.1M για χρόνο περίπου 20min, ώστε να φύγει το στρώμα οξειδίου που ήδη υπάρχει σε αυτά, λόγω έκθεσής τους στον ατμοσφαιρικό αέρα.

### 3.1.2 Νάνο-δομημένα με πλάσμα και επιμεταλλωμένα πολυμερή

Το επόμενο είδος επιφανειών που μελετήσαμε είναι οι νάνο-δομημένες πλάκες PMMA. Το PMMA (Poly-methylmethacrylate), με χημικό τύπο  $(C_5O_2H_8)_n$ , είναι πολυμερές, το οποίο μπορούμε εύκολα να εκτραχύνουμε, με τη χρήση πλάσματος οξυγόνου. Στην Εικόνα 3.2a παρουσιάζεται πλακίδιο PMMA, μετά από εκτράχυνση με πλάσμα  $O_2$ , για χρόνο 4min. Στην Εικόνα 3.3b παρουσιάζεται πλακίδιο PMMA, το οποίο αφού εκτραχύνθηκε για ίδιο χρόνο, επιμεταλλώθηκε με χρυσό πάχους 20nm, με τη μέθοδο e-beam evaporation.



Οι διαδικασίες επιμετάλλωσης που χρησιμοποιήθηκαν θα περιγραφούν εκτενέστερα σε επόμενη ενότητα.



Εικόνα 3.3: α) Πλακίδιο PMMA μετά από εκτράχυνση με πλάσμα O<sub>2</sub> για χρόνο 4min, β) Πλακίδιο PMMA μετά από εκτράχυνση με πλάσμα O<sub>2</sub> και επικάλυψη με Au πάχους 20nm, με τη μέθοδο e-beam evaporation

### 3.2. Αντιδραστήρες πλάσματος για εκτράχυνση πολυμερών στην νάνο-κλίμακα

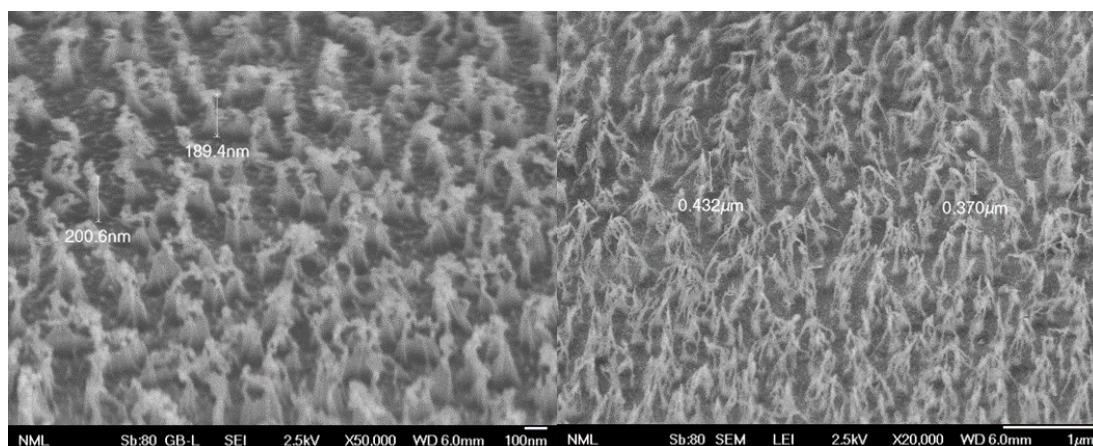
Για την εκτράχυνση των πλακιδίων PMMA χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί αντιδραστήρες πλάσματος. Ο πρώτος από αυτούς είναι αυτοσχέδιος και κατασκευασμένος από τον Δρ. Άγγελο Ζένιου, στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος. Δεν υπάρχει διαθέσιμη εικόνα του αυτοσχέδιου αντιδραστήρα.

Ο δεύτερος αντιδραστήρας πλάσματος βρίσκεται επίσης στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος και είναι της εταιρίας Alcatel. Ο αντιδραστήρας παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.4.



Εικόνα 3.4: Αντιδραστήρας πλάσματος Alcatel micromachining tool

Οι δύο αντιδραστήρες παράγουν παρόμοιες δομές στα πολυμερή. Στην Εικόνα 3.5a παρουσιάζεται πλακίδιο PMMA, το οποίο εκτραχύνθηκε στον αυτοσχέδιο αντιδραστήρα, για χρόνο 4min. Στην Εικόνα 3.5b παρουσιάζεται πλακίδιο PMMA, το οποίο εκτραχύνθηκε στον αντιδραστήρα της Alcatel, για χρόνο 4min.



Εικόνα 3.5: α) Πλακίδιο PMMA το οποίο εκτραχύνθηκε στον αυτοσχέδιο αντιδραστήρα πλάσματος, β) Πλακίδιο PMMA το οποίο εκτραχύνθηκε στον αντιδραστήρα πλάσματος Alcatel

Από τις εικόνες και είναι εμφανές ότι οι δύο αντιδραστήρες δημιουργούν παρόμοιες δομές στα πλακίδια PMMA, αλλά όχι ακριβώς ίδιες.

### 3.3 Διεργασία μικρο και νάνο-ύφανσης με πλάσμα για εκτράχυνση πολυμερικών υλικών

Η διαδικασία της εκτράχυνσης για τον αυτοσχέδιο αντιδραστήρα είναι η εξής:

Αφού κόψουμε τα πλακίδια στις επιθυμητές διαστάσεις αφαιρούμε το προστατευτικό περιτύλιγμα και καθαρίζουμε τα πλακίδια τρίβοντάς τα με χαρτί Kimtech, ποτισμένο με 2-Προπανάλη. Ανοίγουμε το καπάκι του αντιδραστήρα και τοποθετούμε τα πλακίδια στη θέση των δειγμάτων, η οποία αποτελείται από μία πλάκα quartz. Κλείνουμε το καπάκι του αντιδραστήρα και επιλέγουμε από το λογισμικό τις επιθυμητές συνθήκες πλάσματος. Ο αντιδραστήρας ξεκινά να δημιουργεί κενό στον θάλαμο, αρχικά με τη χρήση περιστροφικής αντλίας, και στη συνέχεια με τη βοήθεια αντλίας Turbo. Αφού η πίεση στον θάλαμο φτάσει να έχει την επιθυμητή τιμή, εκκινούμε το πλάσμα για όσο χρόνο επιθυμούμε.

Στην περίπτωση που θέλουμε να εκτραχύνουμε πολυμερή δείγματα για χρόνο μεγαλύτερο από 2min, θα πρέπει να το κάνουμε με διαλείμματα στο ενδιάμεσο. Το κάνουμε αυτό διότι το πλάσμα αναπτύσσει μεγάλη θερμοκρασία στις επιφάνειες των δειγμάτων, κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Θέλουμε λοιπόν να επιτρέψουμε στα δείγματα να ψυχθούν έτσι ώστε να έχουμε τελικά την επιθυμητή τραχύτητα και όχι να τα λιώσουμε. Τα διαλείμματα που κάνουμε είναι 2min για κάθε 1min εκτράχυνσης με πλάσμα.

Η διαδικασία της εκτράχυνσης για τον αντιδραστήρα της Alcatel είναι παρόμοια με αυτή για τον αυτοσχέδιο και είναι η εξής:

Όπως και για τον αυτοσχέδιο αντιδραστήρα, ξεκινάμε την διαδικασία με τον καθαρισμό των πλακιδίων. Αφαιρούμε το προστατευτικό περιτύλιγμα και τρίβουμε τα πλακίδια με χαρτί Kimtech ποτισμένο με 2-Προπανάλη. Σε αυτόν τον αντιδραστήρα πρέπει να επαλειψουμε την κάτω επιφάνεια του κάθε πλακιδίου με θερμοαγώγιμη πάστα, έτσι ώστε να υποβοηθάται κατεύθυνση των ιόντων προς την επάνω επιφάνεια των δειγμάτων και να μπορεί να ψύχεται το κάθε πλακίδιο στα διαλείμματα που θα αναφερθούν παρακάτω. Τα πλακίδια, αφού έχουν επαλειφθεί με την πάστα τοποθετούνται σε Si Wafer, το οποίο με τη σειρά του τοποθετείται στον προθάλαμο του αντιδραστήρα. Από εκεί μεταφέρονται στον κυρίως θάλαμο, στον οποίο έχει ήδη δημιουργηθεί κενό με τη χρήση περιστροφικής και turboαντλίας. Για μεγάλους χρόνους εκτράχυνσης πρέπει, όπως προαναφέρθηκε, να κάνουμε διάλειμμα στην διαδικασία για 1-2min, έτσι ώστε να επιτρέψουμε στα πλακίδια να ψυχθούν. Μετά την εκτράχυνση το Si Wafer που φέρει τα πλακίδια μεταφέρεται πίσω στον προθάλαμο, από τον οποίο μπορούμε να το παραλάβουμε.

Όπως καταλαβαίνουμε η διαδικασία της νάνο-ύφανσης που περιγράφηκε παραπάνω, είναι τυχαία. Οι κορυφές που προκύπτουν στις επιφάνειες δεν έχουν σταθερή απόσταση μεταξύ τους, ούτε σταθερό ύψος ή πάχος. Με αυτόν τον τρόπο και η πυκνότητα και ποιότητα των hotspots είναι τυχαία. Όπως θα δούμε και στο πειραματικό μέρος της εργασίας αν πραγματοποιήσουμε μέτρηση σε κάποιο ισχυρό hotspot τότε θα έχουμε ισχυρή ενίσχυση, ενώ αν η μέτρηση γίνει σε άλλη περιοχή του δείγματος, ίσως να μην έχουμε τόσο καλό αποτέλεσμα. Κάτι αντίστοιχο ισχύει και για τα μεταλλικά δείγματα, αλλά σε μικρότερο βαθμό.

### 3.4 Αντιδραστήρες εναπόθεσης μετάλλων με sputtering

Η εναπόθεση των μετάλλων έγινε με δύο διαφορετικές μεθόδους. Αυτές είναι η μέθοδος RF Sputtering και η μέθοδος E-beam evaporation. Από τις δύο απορρίψαμε την μέθοδο E-beam evaporation, μετά από δοκιμές, καθώς πολλά από τα τελικά επιμεταλλωμένα δείγματα δεν παρουσίαζαν την επιθυμητή μορφή.

Για να πραγματοποιήσουμε επιμετάλλωση με τη μέθοδο RF Sputtering χρησιμοποιήσαμε δύο διαφορετικές διατάξεις. Η πρώτη από αυτές βρίσκεται σε εργαστήριο του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος και χρησιμοποιήθηκε από τον Ανδρέα Καϊδατζή. Η δεύτερη βρίσκεται στη Σχολή Ε.Μ.Φ.Ε. του Ε.Μ.Π. και χρησιμοποιήθηκε από τον Δρ. Λάμπρο Πατσιούρα.

Η επιμετάλλωση με τη μέθοδο E-beam evaporation πραγματοποιήθηκε σε διάταξη του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος και χρησιμοποιήθηκε από τον Δρ. Κωνσταντίνο Γιαννακόπουλο.

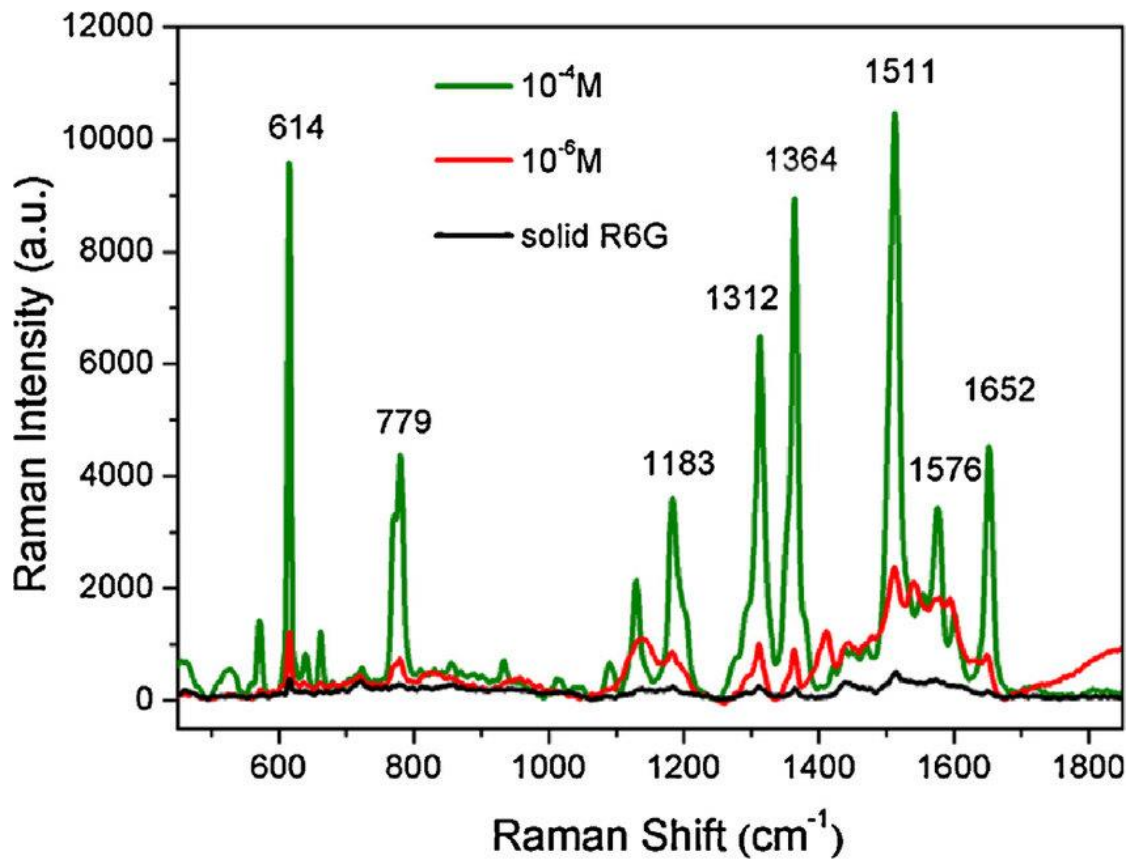
### 3.5 Πρότυπες δομές υποστρωμάτων SERS

Ως σημείο αναφοράς για να αξιολογήσουμε τις επιφάνειες που κατασκευάσαμε, θα χρησιμοποιήσουμε τα υποστρώματα SERS που είναι διαθέσιμα προς αγορά στο εμπόριο. Αυτά αναφέρονται στην ενότητα 2.5.

### 3.6 Ουσίες για μελέτη του φαινομένου SERS

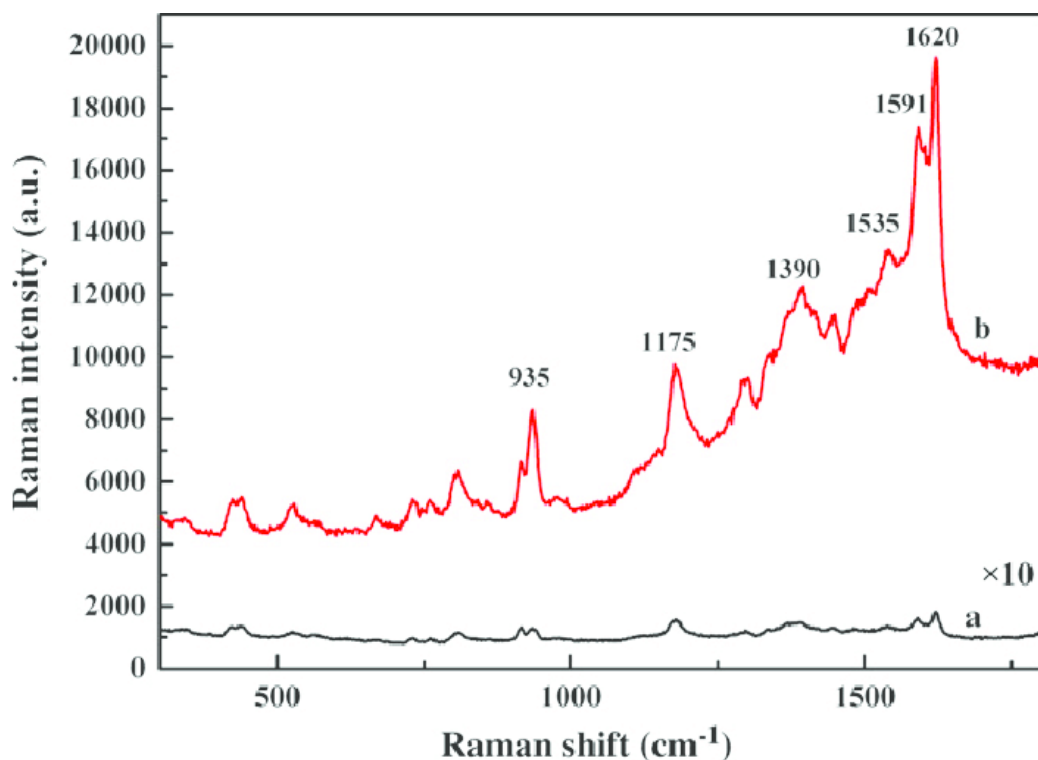
Οι ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν προς ανίχνευση ήταν οι Rhodamine 6G (R6G) και Crystal Violet (CV).

Η Rhodamine 6G (R6G), με χημικό τύπο  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ , αποτελεί μία πολύ φθορίζουσα ουσία, η οποία χρησιμοποιείται συχνά ως ιχνηθέτης. Είναι επίσης πολύ τοξική, οπότε χρειάζεται μεγάλη προσοχή στην διαχείρισή της. Διαλυμένη σε νερό παράγει διάλυμα με πορτοκαλί χρώμα. Το διάλυμα κατασκευάστηκε πολύ εύκολα με ανάδευση της σκόνης R6G σε νερό. Οι συγκεντρώσεις που παρήχθησαν ήταν  $10^{-5}$ - $10^{-12}$ M. Η τοποθέτηση του διαλύματος σε κάθε δείγμα έγινε σε μορφή σταγόνας επί του δείγματος, με χρήση πιπέτας και όγκο σταγόνας περί τα 150μL. Στην Εικόνα 3.6 παρουσιάζεται το φάσμα Raman της R6G, όταν μετράται σε στερεή μορφή και για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις, όταν μετράται στη μορφή υδατικού διαλύματος, επί επιφάνειας με νάνο-σωματίδια Au@C16MMB. Το μήκος κύματος του LASER ήταν 633nm και η ισχύς του 20mW [99].



Εικόνα 3.6: Φάσμα Raman της R6G σε στερεή μορφή (μαύρο χρώμα) και υδατικού διαλύματος R6G επί επιφάνειας με νάνο-σωματίδια Au@C16MMB για συγκεντρώσεις  $10^{-4}M$  (πράσινο χρώμα) και  $10^{-6}M$  (κόκκινο χρώμα). Το μήκος κύματος του LASER ήταν 633nm και η ισχύς του 20mw [99]

Η Crystal Violet (CV), με χημικό τύπο  $C_{25}H_{30}ClN_3$ , έχει αντιβακτηριακές, αντιμυκητιακές και ανθελμινθικές ιδιότητες και χρησιμοποιείται επίσης ως χρωστική ουσία. Για να χρησιμοποιηθεί διαλύθηκε σε αιθανόλη με συγκέντρωση  $10^{-6}M$ . Το διάλυμα που προκύπτει με τη διάλυσή της, έχει βιολετί χρώμα. Στην Εικόνα 3.7 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για υδατικό διάλυμα CV, με ενίσχυση σε επιφάνεια SERS και χωρίς αυτή. Το φάσμα χωρίς την ενίσχυση, πολλαπλασιάστηκε x10, για να είναι πιο εμφανές. Το μήκος κύματος του LASER ήταν 514.5nm και η ισχύς του 10mW [100].



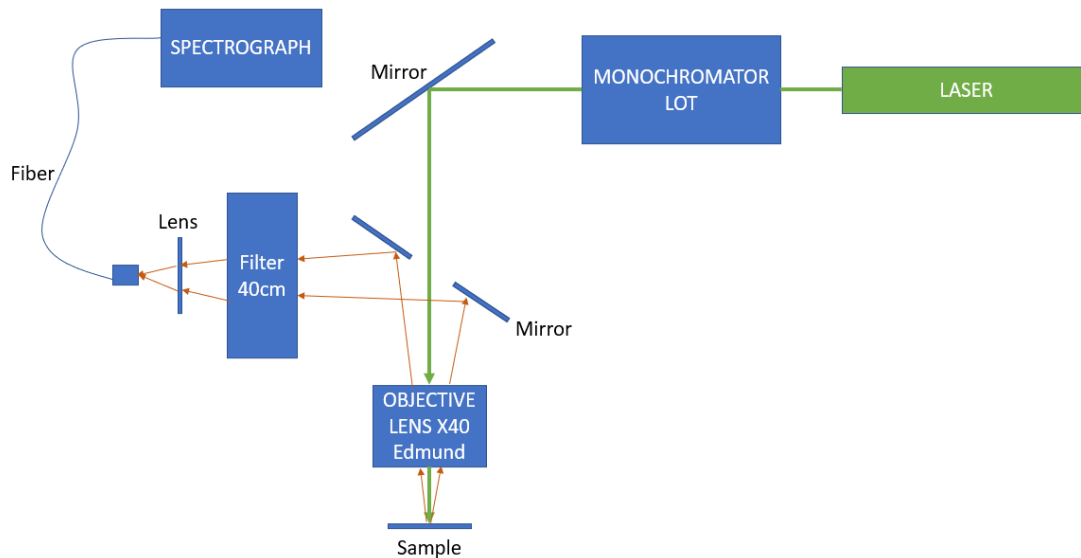
Εικόνα 3.7: Φάσμα Raman υδατικού διαλύματος CV (μαύρο χρώμα, intensity multiplied x10) και υδατικού διαλύματος σε επιφάνεια Raman (κόκκινο χρώμα). Το μήκος κύματος του LASER ήταν 514.5nm και η ισχύς του 10mW [100]

### 3.7 Διατάξεις φασματοσκοπίας RAMAN

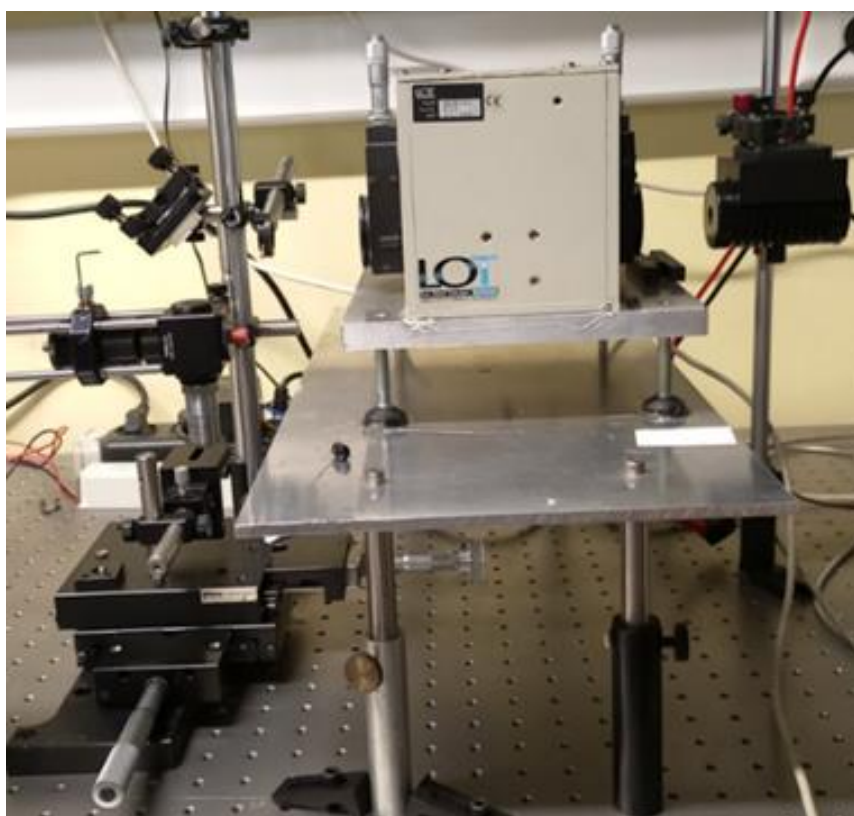
Για να ανιχνεύσουμε την R6G, σε χαμηλή συγκέντρωση, επί των δειγμάτων χρησιμοποιήσαμε δύο διαφορετικά φασματόμετρα Raman, ένα εκ των οποίων είναι αυτοσχέδιο και βρίσκεται στο Ινστιτούτο Νανοτεχνολογίας και Νανοεπιστήμης του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος και κατασκευάστηκε από τον Δρ. Αναστάσιο Δημητρίου.

Ξεκινώντας από την περιγραφή του αυτοσχέδιου φασματόμετρου στην Εικόνα 3.8 παρουσιάζεται ένα σχεδιάγραμμα της διάταξης και στην Εικόνα 3.9 μια φωτογραφία του. Η διάταξη διαθέτει δυο laser με δυο διαφορετικά μήκη κύματος (532nm και 635nm).





Εικόνα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση της αυτοσχέδια διάταξης φασματοσκοπίας Raman



Εικόνα 3.9: Φωτογραφία της αυτοσχέδιας διάταξης φασματοσκοπίας Raman

Η δεύτερη διάταξη που χρησιμοποιήσαμε είναι το Olympus BX43 microscope, το οποίο βρίσκεται στο Τμήμα Φυσικής του Ε.Κ.Π.Α. και χρησιμοποιήθηκε με τη βοήθεια του

Υ.Δ. Γιάννη Κόχυλα. Στην Εικόνα 3.10 παρουσιάζεται μια φωτογραφία της διάταξης. Η διάταξη αυτή έχει ενσωματωμένο LASER 532nm.

Οι δύο διατάξεις παρουσιάζουν διαφορές μεταξύ τους, με τη σημαντικότερη από αυτές να είναι η διακριτική ικανότητά τους. Η διακριτική ικανότητα της αυτοσχέδιας διάταξης υπολογίστηκε  $39.7\text{cm}^{-1}$  και του Olympus BX43 microscope  $19.3\text{cm}^{-1}$ .



*Εικόνα 3.10: Φωτογραφία του μικροσκοπίου Olympus BX43*



## Κεφάλαιο 4. Φασματοσκοπία SERS: Πειραματικά αποτελέσματα

Σε αυτή την ενότητα θα αναλυθούν τα αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman, επί των διαφορετικών δειγμάτων. Μέσα από αυτή την ανάλυση θα εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα για τη μορφολογία των δειγμάτων, τα μέταλλα επικάλυψης, το μήκος κύματος του LASER και τη μέθοδο επικάλυψης που χρησιμοποιήσαμε, καθώς ο κατάλληλος συνδυασμός αυτών των παραγόντων μας αποδίδει το βέλτιστο αποτέλεσμα.

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενες ενότητες χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά υλικά υποστρωμάτων (Al plates και PMMA plates) και δύο διαφορετικά μέταλλα για την επικάλυψή τους (Au και Ag). Χρησιμοποιήθηκαν επίσης δυο διαφορετικές μέθοδοι επικάλυψης (E-beam evaporation και RF Sputtering). Για τη μέθοδο E-beam evaporation χρησιμοποιήθηκε η διάταξη του E.K.E.Φ.Ε. Δημόκριτος, ενώ για τη μέθοδο RF Sputtering, χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές διατάξεις. Η μία από αυτές βρίσκεται στο E.K.E.Φ.Ε. Δημόκριτος, και η άλλη στο E.M.Π.

Από αυτό το πλήθος των διαφορετικών υποστρωμάτων, μετάλλων και μεθόδων επικάλυψης, καθώς και διαφορετικών αντιδραστήρων πλάσματος προέκυψε μια πληθώρα διαφορετικών δειγμάτων, τα οποία όπως ήταν αναμενόμενο, παρουσίασαν διαφορετικές επιδόσεις.

Δοκιμάσαμε να ανιχνεύσουμε συγκεντρώσεις R6G από  $10^{-6}$  M έως  $10^{-12}$  M. Σε κάποια από τα δείγματα δεν ήταν εφικτό να ανιχνεύσουμε R6G, ενώ σε κάποια άλλα καταφέραμε να ανιχνεύσουμε κάποιο ασθενές σήμα μέχρι και τη συγκέντρωση  $10^{-12}$  M. Οι διαφοροποιήσεις αυτές στο όριο της ανίχνευσης εξαρτώνται από όλους του παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω. Για την CV δοκιμάσαμε να ανιχνεύσουμε συγκέντρωση  $10^{-6}$ M, μόνο επί των μεταλλικών υποστρωμάτων.

### 4.1 Φασματοσκοπία σε υποστρώματα PMMA με επίστρωση Αργύρου

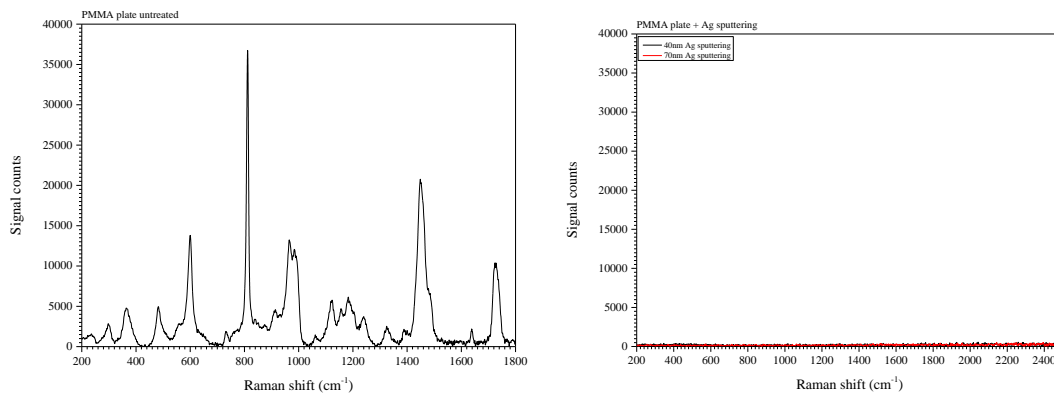
Όσων αφορά την επικάλυψη των πολυμερικών δειγμάτων με Ag κατασκευάστηκαν αρκετά διαφορετικά δείγματα τα οποία και διέφεραν μεταξύ τους ως προς τρεις παράγοντες. Αυτοί ήταν ο αντιδραστήρας πλάσματος που χρησιμοποιήθηκε, ο χρόνος εκτράχυνσης με πλάσμα  $O_2$  και το πάχος του στρώματος Ag. Η επιλογή του αντιδραστήρα δεν δημιουργεί μεγάλη διαφοροποίηση στην τελική μορφολογία του δείγματος, καθώς ρυθμίζοντας κατάλληλα τις συνθήκες, μπορούμε να έχουμε παρόμοια αποτελέσματα με τη χρήση του εκάστοτε αντιδραστήρα.

Οι δυο παράγοντες που παρουσιάζουν τον σημαντικότερο ρόλο όσον αφορά τη τελική μορφολογία του δείγματος, είναι ο χρόνος της εκτράχυνσης και το πάχος του στρώματος Ag.

Όπως είδαμε σε εικόνες από προηγούμενες ενότητες η εκτράχυνση με πλάσμα επί των πολυμερικών πλακιδίων δημιουργεί μια μορφολογία η οποία μπορεί να περιγράψει, κατά προσέγγιση, ως pillars πάνω σε ένα επίπεδο, το οποίο έχει σκαφτεί από την ιοντοβολή. Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος εκτράχυνσης τόσο ψηλότερα γίνονται τα pillars και τόσο περισσότερο μεγαλώνει η μεταξύ τους απόσταση. Καθώς αυτά γίνονται ψηλότερα γέρνουν το ένα πάνω στο άλλο και μπλέκονται μεταξύ τους. Δημιουργούμε με αυτόν τον τρόπο μια μορφολογία την οποία θα πρέπει στη συνέχεια να επικαλύψουμε με το εκάστοτε μέταλλο, ώστε να καταλήξουμε στο τελικό υπόστρωμα SERS.

Όταν επικαλύπτουμε τις εκτραχυμένες επιφάνειες με Ag δημιουργείται ένα στρώμα μετάλλου γύρω από τα pillars και επάνω στην επιφάνεια. Με αυτόν τον τρόπο η απόσταση από pillar σε pillar μικραίνει ανάλογα με το πάχος του μετάλλου. Η δημιουργία των hotspot που επιχειρούμε να κατασκευάσουμε στο τελικό μας δείγμα εξαρτάται από τις αποστάσεις ανάμεσα στα pillars και είναι ευαίσθητη σε τυχόν διαφοροποιήσεις. Υπάρχει λοιπόν η βέλτιστη απόσταση για την οποία επιτυγχάνουμε τη μέγιστη ενίσχυση του σήματος Raman. Ταυτόχρονα πρέπει να προσέξουμε ώστε το πάχος του Ag να είναι τόσο μεγάλο, που να μπορούν να διεγερθούν πλασμόνια, αλλά όχι υπερβολικά, έτσι ώστε να δημιουργείται ένα φιλμ πάνω από την προυπάρχουσα, λόγω πλάσματος, μορφολογία και να μην επικαλύπτεται εντελώς. Όλα αυτοί οι παράγοντες μας υποδεικνύουν τον τρόπο με τον οποίο πρέπει να κατασκευάσουμε τα συγκεκριμένα υποστρώματα.

Πριν ξεκινήσουμε τα πειράματά μας στα πολυμερικά υποστρώματα, χρειάστηκε να βεβαιωθούμε πως είναι κατάλληλα για φασματοσκοπία Raman. Το PMMA από μόνο του δίνει σήμα Raman, το οποίο μας δημιουργεί πρόβλημα, καθώς σκοπός μας είναι να λαμβάνουμε μόνο το σήμα της ουσίας που επιχειρούμε να ανιχνεύσουμε επί του υποστρώματος. Ελέγξαμε λοιπόν αν επικαλύπτοντας ένα πλακίδιο PMMA με Ag, συνεχίζουμε να βλέπουμε το φάσμα Raman του PMMA. Στην Εικόνα 4.1a) παρουσιάζεται το φάσμα ενός ακατέργαστου πλακιδίου PMMA και στην Εικόνα 4.1b) τα φάσματα για πλακίδια PMMA με επικάλυψη 40 και 70nm Ag αντίστοιχα.



Εικόνα 4.1: α) Φάσμα Raman πλακιδίου PMMA, β) Φάσματα Raman πλακιδίων PMMA με επικάλυψη Ag 40nm (μαύρο) και 70nm (κόκκινο)

#### 4.1.1. Μικροί χρόνοι εκτράχυνσης στον αυτοσχέδιο αντιδραστήρα

Όσον αφορά τα υποστρώματα PMMA με επίστρωση Ag είναι σημαντικό να σημειώσουμε ότι πρόκειται για τα δείγματα με τη μεγαλύτερη επιτυχία, ως προς την ενίσχυση του σήματος Raman. Για την ακρίβεια πρόκειται για τα μόνα δείγματα στα οποία καταφέραμε να ανιχνεύσουμε R6G, στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις.

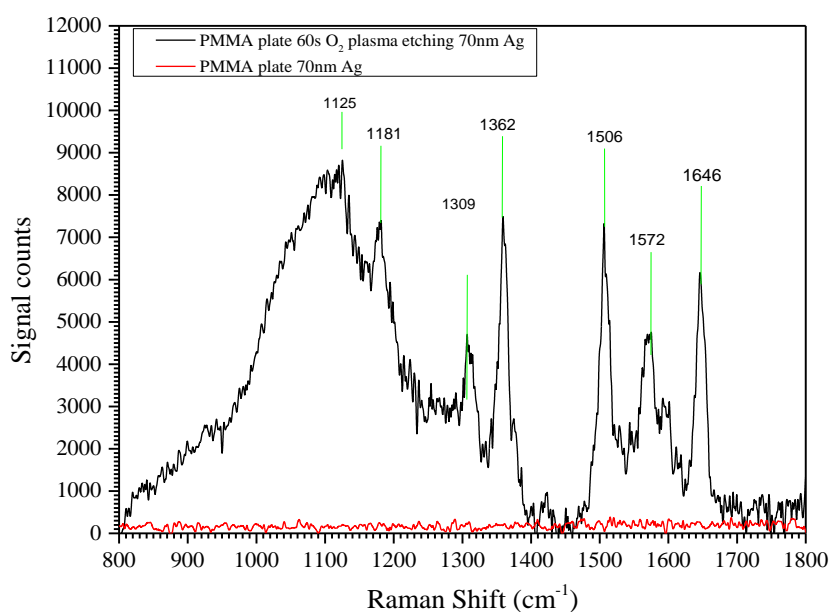
Από αυτήν τη κατηγορία δειγμάτων εξετάσαμε αρχικά τα υποστρώματα με τον μικρότερο χρόνο εκτράχυνσης με χρήση πλάσματος. Πιο συγκεκριμένα πρόκειται για τα υποστρώματα, τα οποία εκτραχύνθηκαν για 60s με πλάσμα O<sub>2</sub> και στη συνέχεια επικαλύφθηκαν με Ag πάχους 70nm, με τη μέθοδο RF Sputtering. Η εκτράχυνση πραγματοποιήθηκε στον αυτοσχέδιο αντιδραστήρα και το sputtering στη διάταξη του ΕΜΠ. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι συνθήκες κατασκευής των δειγμάτων και στην Εικόνα 4.2 παρουσιάζεται μέσω απεικόνισης από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope - SEM) του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος η μορφή των υποστρωμάτων πριν και μετά την επιμετάλλωση.

Συνθήκες εκτράχυνσης	Ισχύς πλάσματος	Ισχύς Bias	Ροή O <sub>2</sub>	Πίεση θαλάμου	Χρόνος διαδικασίας
	600W	300W	100sccm	6.6mTorr	60s
Συνθήκες pre-sputtering	Ισχύς πλάσματος	Ροή Ar	Χρόνος διαδικασίας	Πίεση θαλάμου	Τάση μοτέρ περιστροφής
	40W	15sccm	5min	5.4x10 <sup>-3</sup> mbar	5V
Συνθήκες sputtering Ag	Ισχύς πλάσματος	Ροή Ar	Χρόνος διαδικασίας		Τάση μοτέρ περιστροφής
	40W	23.5sccm	31min		5V

	Ρυθμός sputtering	QCM			
	0.41Å/s	0.766kÅ			

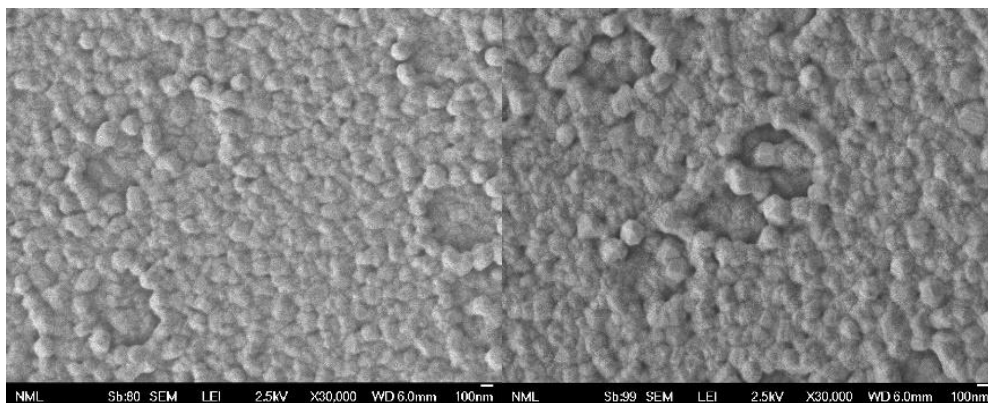
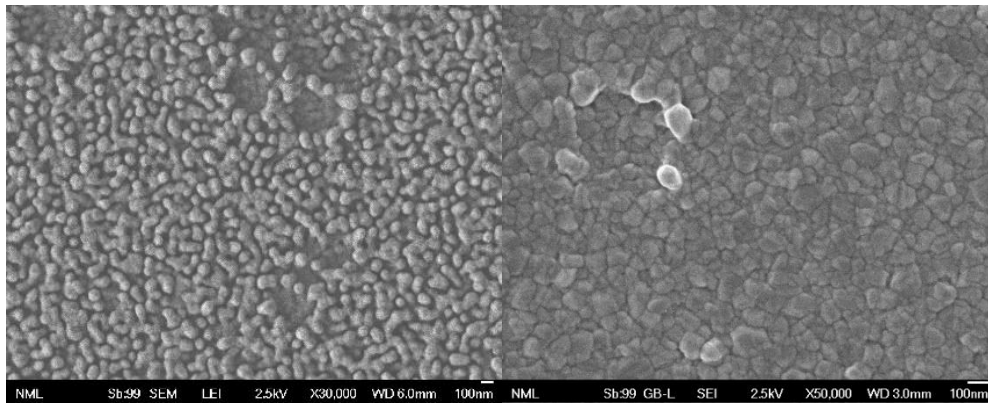
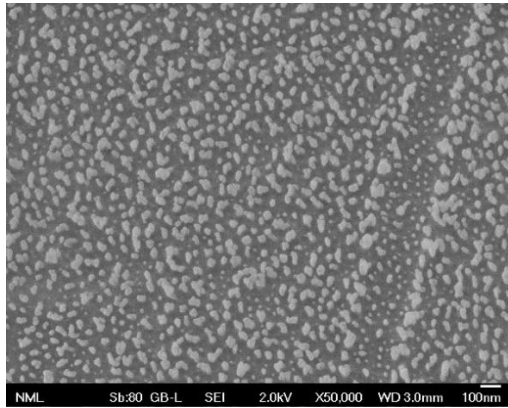
Πίνακας 4.1: Συνθήκες κατασκευής του δείγματος PMMA plate 60s O<sub>2</sub> plasma etching 70nm Ag

Στην Εικόνα 4.2 παρουσιάζεται το φάσμα Raman για το εν λόγω δείγμα για συγκέντρωση R6G  $10^{-7}M$ . Το φάσμα αυτό λήφθηκε με χρήση του οργάνου Olympus BX43 microscope και LASER μήκους κύματος 532 nm. Η ένταση του LASER στην επιφάνεια του δείγματος ήταν 6mW και ο χρόνος ανίχνευσης 0.5s. Είναι φανερό από την εικόνα πως μπορούμε να διακρίνουμε την πλειονότητα των κορυφών του χαρακτηριστικού φάσματος της R6G [83]. Στην ίδια εικόνα παρουσιάζεται για σύγκριση, το φάσμα Raman, με ίδιες συνθήκες, για επιφάνεια PMMA επικαλυμμένη με Ag πάχους 70nm, χωρίς εκτράχυνση με πλάσμα O<sub>2</sub>. Είναι φανερό ότι σε αυτή τη περίπτωση δεν μπορούμε να ανιχνεύσουμε τις κορυφές Raman της R6G. Από τη σύγκριση μεταξύ των δύο εικόνων, γίνεται ξεκάθαρος ο καθοριστικός ρόλος της εκτράχυνσης με πλάσμα O<sub>2</sub> επί των πλακιδίων PMMA, στην πρόκληση του φαινομένου SERS.



Εικόνα 4.2: Φάσματα Raman R6G συγκέντρωσης  $10^{-7}M$  επί των δειγμάτων PMMA plate 60s O<sub>2</sub> plasma etching 70nm Ag και PMMA plate 70nm Ag

Τα υποστρώματα PMMA με εκτράχυνση 60s παρουσίασαν ικανοποιητικά αποτελέσματα, ακόμα και όταν επικαλύφθηκαν με Ag με διαφορετικό πάχος. Στην Εικόνα 4.3 παρουσιάζονται οι δομές του υποστρώματος όταν αυτό επικαλύφθηκε με Ag πάχους 40, 70, 100 και 130nm αντίστοιχα. Οι εικόνες λήφθηκαν με τη χρήση SEM.



Εικόνα 4.3: a) PMMA plate + 60s O<sub>2</sub> plasma roughening, b) PMMA plate + 60s O<sub>2</sub> plasma roughening + 40nm Ag sputtering, c) PMMA plate + 60s O<sub>2</sub> plasma roughening + 70nm Ag sputtering, d) PMMA plate + 60s O<sub>2</sub> plasma roughening + 100nm Ag sputtering, e) PMMA plate + 60s O<sub>2</sub> plasma roughening + 130nm Ag sputtering

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από την Εικόνα 4.2, τα pillars πλησιάζουν μεταξύ τους, με την αύξηση του πάχους του στρώματος του Ag. Με αυτόν τον τρόπο επηρεάζεται το μέγεθος του ηλεκτρικού πεδίου των hotspots και κατ' επέκταση η απόδοση του κάθε υποστρώματος ως προς την ενίσχυση του σήματος Raman που παράγει.

Στους Πίνακες 4.2 - 4.4 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά κατασκευής του κάθε δείγματος:

Συνθήκες εκτράχυνσης	Ισχύς πλάσματος	Ισχύς Bias	Ροή O <sub>2</sub>	Πίεση θαλάμου	Χρόνος διαδικασίας
	600W	300W	100sccm	6.6mTorr	60s
Συνθήκες pre-sputtering	Ισχύς πλάσματος	Ροή Ar	Χρόνος διαδικασίας	Πίεση θαλάμου	Τάση μοτέρ περιστροφής
	40W	15sccm	5min	5.4x10 <sup>-3</sup> mbar	5V
Συνθήκες sputtering Ag	Ισχύς πλάσματος	Ροή Ar	Χρόνος διαδικασίας		Τάση μοτέρ περιστροφής
	40W	23.5sccm	18min		5V
	Ρυθμός sputtering	QCM			
	0.41Å/s	0.436kÅ			

Πίνακας 4.2: Συνθήκες κατασκευής του δείγματος PMMA plate 60s O<sub>2</sub> plasma etching 40nm Ag

Συνθήκες εκτράχυνσης	Ισχύς πλάσματος	Ισχύς Bias	Ροή O <sub>2</sub>	Πίεση θαλάμου	Χρόνος διαδικασίας
	600W	300W	100sccm	6.6mTorr	60s
Συνθήκες pre-sputtering	Ισχύς πλάσματος	Ροή Ar	Χρόνος διαδικασίας	Πίεση θαλάμου	Τάση μοτέρ περιστροφής
	40W	15sccm	5.25min	5.4x10 <sup>-3</sup> mbar	5V
Συνθήκες sputtering Ag	Ισχύς πλάσματος	Ροή Ar	Χρόνος διαδικασίας		Τάση μοτέρ περιστροφής
	40W	23.3sccm	45min		5V
	Ρυθμός sputtering	QCM			
	0.4Å/s	1.09kÅ			

Πίνακας 4.3: Συνθήκες κατασκευής του δείγματος PMMA plate 60s O<sub>2</sub> plasma etching 100nm Ag

Συνθήκες εκτράχυνσης	Ισχύς πλάσματος	Ισχύς Bias	Ροή O <sub>2</sub>	Πίεση θαλάμου	Χρόνος διαδικασίας
	600W	300W	100sccm	6.6mTorr	60s
Συνθήκες pre-sputtering	Ισχύς πλάσματος	Ροή Ar	Χρόνος διαδικασίας	Πίεση θαλάμου	Τάση μοτέρ περιστροφής
	40W	15sccm	5min	5.4x10 <sup>-3</sup> mbar	5V

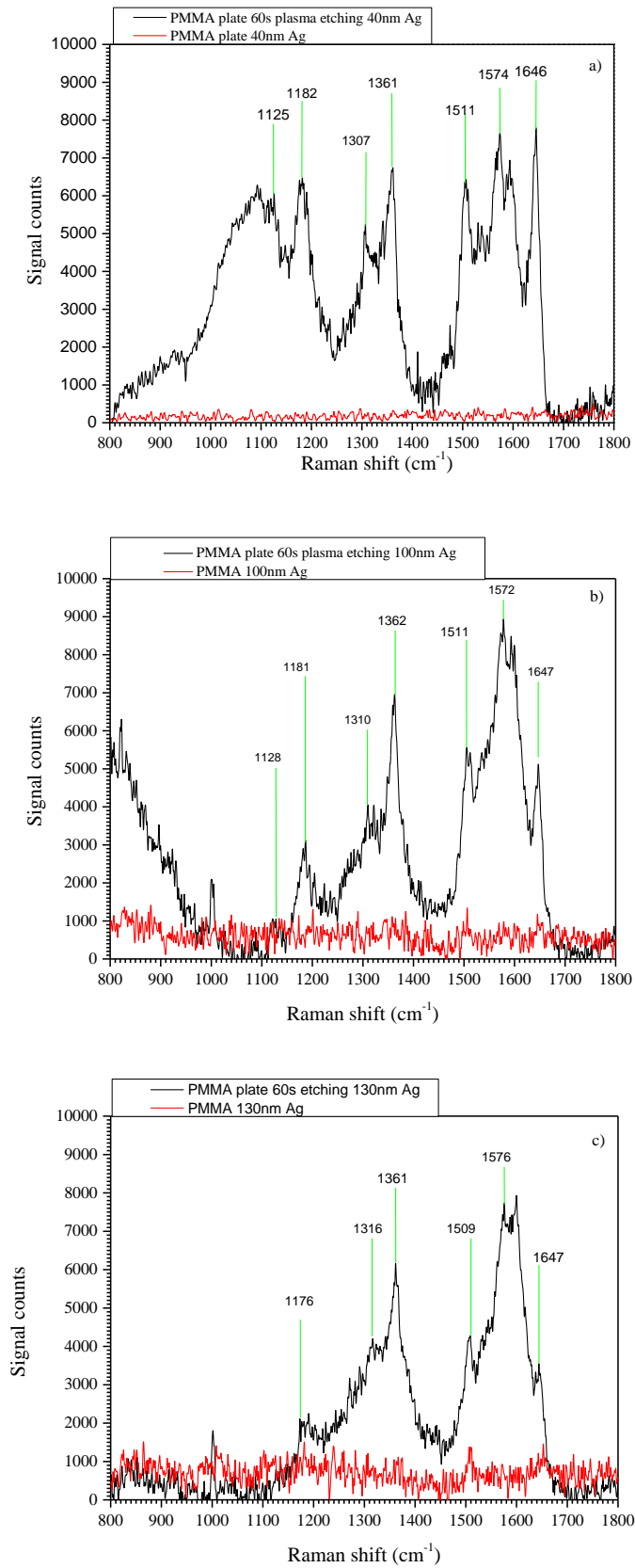
Συνθήκες sputtering Ag	Ισχύς πλάσματος	Ροή Ar	Χρόνος διαδικασίας		Τάση μωτέρ περιστροφής
	40W	23.2sccm	59min		5V
	Ρυθμός sputtering	QCM			
	0.41Å/s	1.417kÅ			

Πίνακας 4.4: Συνθήκες κατασκευής του δείγματος PMMA plate 60s O<sub>2</sub> plasma etching 130nm Ag

Σε αυτές τις δομές μπορέσαμε επίσης να ανιχνεύσουμε R6G σε συγκέντρωση  $10^{-7}$  M. Στην Εικόνα 4.4a παρουσιάζεται το φάσμα Raman του εκτραχυμένου δείγματος με επικάλυψη Ag 40nm. Όπως και για το δείγμα με πάχος 70nm Ag είναι ξεκάθαρο το χαρακτηριστικό φάσμα της R6G, με τη διαφορά ότι είναι ελαφρώς χαμηλότερης έντασης. Για σύγκριση υπάρχει στο ίδιο διάγραμμα το φάσμα Raman για επιφάνεια PMMA επικαλυμμένη με Ag πάχους 40nm, χωρίς όμως να έχει προηγηθεί εκτράχυνση με πλάσμα O<sub>2</sub>, με τις ίδιες συνθήκες μέτρησης. Όπως και για τα δείγματα με πάχος 70nm Ag, αντιλαμβανόμαστε ξανά την σημασία της εκτράχυνσης με πλάσμα O<sub>2</sub>.

Στην Εικόνα 4.4b και παρουσιάζονται τα φάσματα Raman της R6G, επί των δειγμάτων με στρώματα Ag πάχους 100nm. Το ένα από τα δείγματα εκτραχύνθηκε πριν την επιμετάλλωση ενώ το άλλο όχι. Η διαφορά στο σήμα είναι αισθητή και σε αυτό το γράφημα.

Στην Εικόνα 4.4c παρουσιάζονται τα φάσματα Raman της R6G για δείγματα PMMA με επικάλυψη Ag πάχους 130nm. Στο ένα από αυτά προηγήθηκε εκτράχυνση με πλάσμα O<sub>2</sub> για 60s, ενώ στο άλλο όχι. Και πάλι φαίνεται η σημασία της εκτράχυνσης πριν την επιμετάλλωση.



Εικόνα 4.4: a) Φάσμα Raman R6G συγκέντρωσης  $10^{-7}M$  επί των δειγμάτων PMMA plate 60s O<sub>2</sub> plasma etching 40nm Ag και PMMA plate 40nm Ag, b) Φάσμα Raman R6G συγκέντρωσης  $10^{-7}M$  επί των δειγμάτων PMMA plate 60s O<sub>2</sub> plasma etching 100nm Ag και PMMA plate 100nm Ag, c) Φάσμα Raman R6G συγκέντρωσης  $10^{-7}M$  επί των δειγμάτων PMMA plate 60s O<sub>2</sub> plasma etching 130nm Ag και PMMA plate 130nm Ag



#### 4.1.2 Μεγάλοι χρόνοι εκτράχυνσης στον αυτοσχέδιο αντιδραστήρα

Τα δείγματα PMMA με μεγαλύτερη τραχύτητα παρουσίασαν μεγαλύτερο όριο ανίχνευσης σε σχέση με αυτά με μικρότερη τραχύτητα. Τα δείγματα αυτά κατασκευάστηκαν με χρόνο εγχάραξης 3 και 6min. Το φάσμα των συγκεντρώσεων R6G που χρησιμοποιήσαμε καλύπτει από τη συγκέντρωση  $10^{-5}M$ , έως τη συγκέντρωση  $10^{-12}M$ . Σε αυτά τα δείγματα το πάχος του στρώματος του αργύρου ήταν σταθερό και ίσο με 70nm. Οι συνθήκες κατασκευής των δύο διαφορετικών ειδών δειγμάτων παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.5 και 4.6.

Συνθήκες εκτράχυνσης	Ισχύς πλάσματος	Ισχύς Bias	Ροή O <sub>2</sub>	Πίεση θαλάμου	Χρόνος διαδικασίας
	600W	300W	100sccm	6.6mTorr	3min
Συνθήκες pre-sputtering	Ισχύς πλάσματος	Ροή Ar	Χρόνος διαδικασίας	Πίεση θαλάμου	Τάση μοτέρ περιστροφής
	40W	15sccm	5min	$5.4 \times 10^{-3}$ mbar	5V
Συνθήκες sputtering Ag	Ισχύς πλάσματος	Ροή Ar	Χρόνος διαδικασίας		Τάση μοτέρ περιστροφής
	40W	23.5sccm	31min		5V
	Ρυθμός sputtering	QCM			
	0.41Å/s	0.766kÅ			

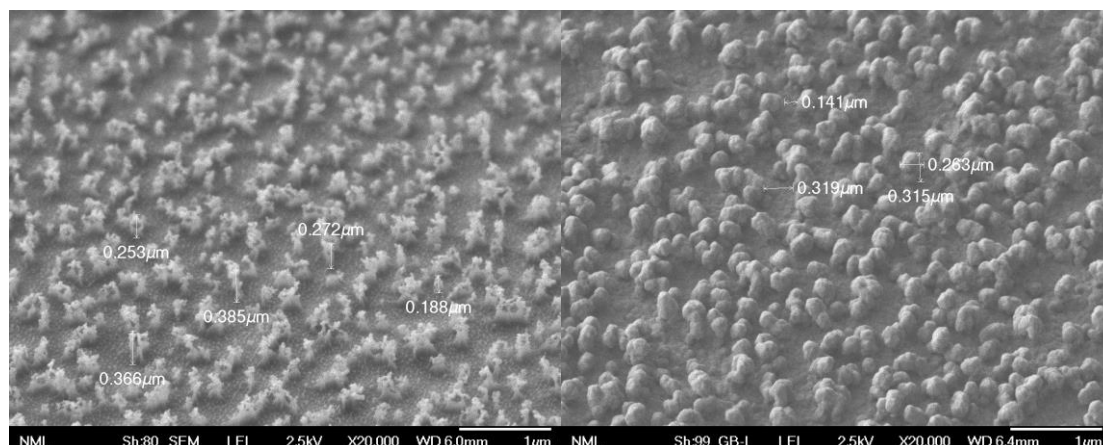
Πίνακας 4.5: Συνθήκες κατασκευής του δείγματος PMMA plate 3min O<sub>2</sub> plasma etching 70nm Ag

Συνθήκες εκτράχυνσης	Ισχύς πλάσματος	Ισχύς Bias	Ροή O <sub>2</sub>	Πίεση θαλάμου	Χρόνος διαδικασίας
	600W	300W	100sccm	6.6mTorr	6min
Συνθήκες pre-sputtering	Ισχύς πλάσματος	Ροή Ar	Χρόνος διαδικασίας	Πίεση θαλάμου	Τάση μοτέρ περιστροφής
	40W	15sccm	5min	$5.4 \times 10^{-3}$ mbar	5V
Συνθήκες sputtering Ag	Ισχύς πλάσματος	Ροή Ar	Χρόνος διαδικασίας		Τάση μοτέρ περιστροφής
	40W	23.5sccm	31min		5V
	Ρυθμός sputtering	QCM			
	0.41Å/s	0.766kÅ			

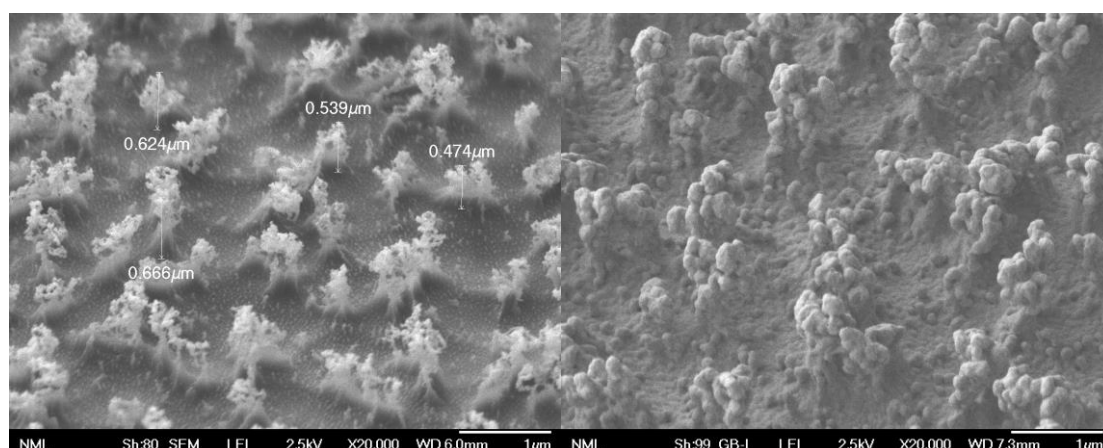
Πίνακας 4.6: Συνθήκες κατασκευής του δείγματος PMMA plate 6min O<sub>2</sub> plasma etching 70nm Ag

Η μορφολογία της επιφάνειας με τα 3min εγχάραξης με πλάσμα παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.5a. Στην Εικόνα 4.5b παρουσιάζεται η μορφολογία του δείγματος αφού επικαλύφθηκε με 70nm Ag. Αντίστοιχα στην Εικόνα 4.6a παρουσιάζεται η μορφολογία της

επιφάνειας με τα 6min εγχάραξης και στην Εικόνα 46b η μορφολογία του δείγματος αφού επικαλύφθηκε με Ag πάχους 70nm. Όλες οι εικόνες παρήχθησαν με χρήση SEM.



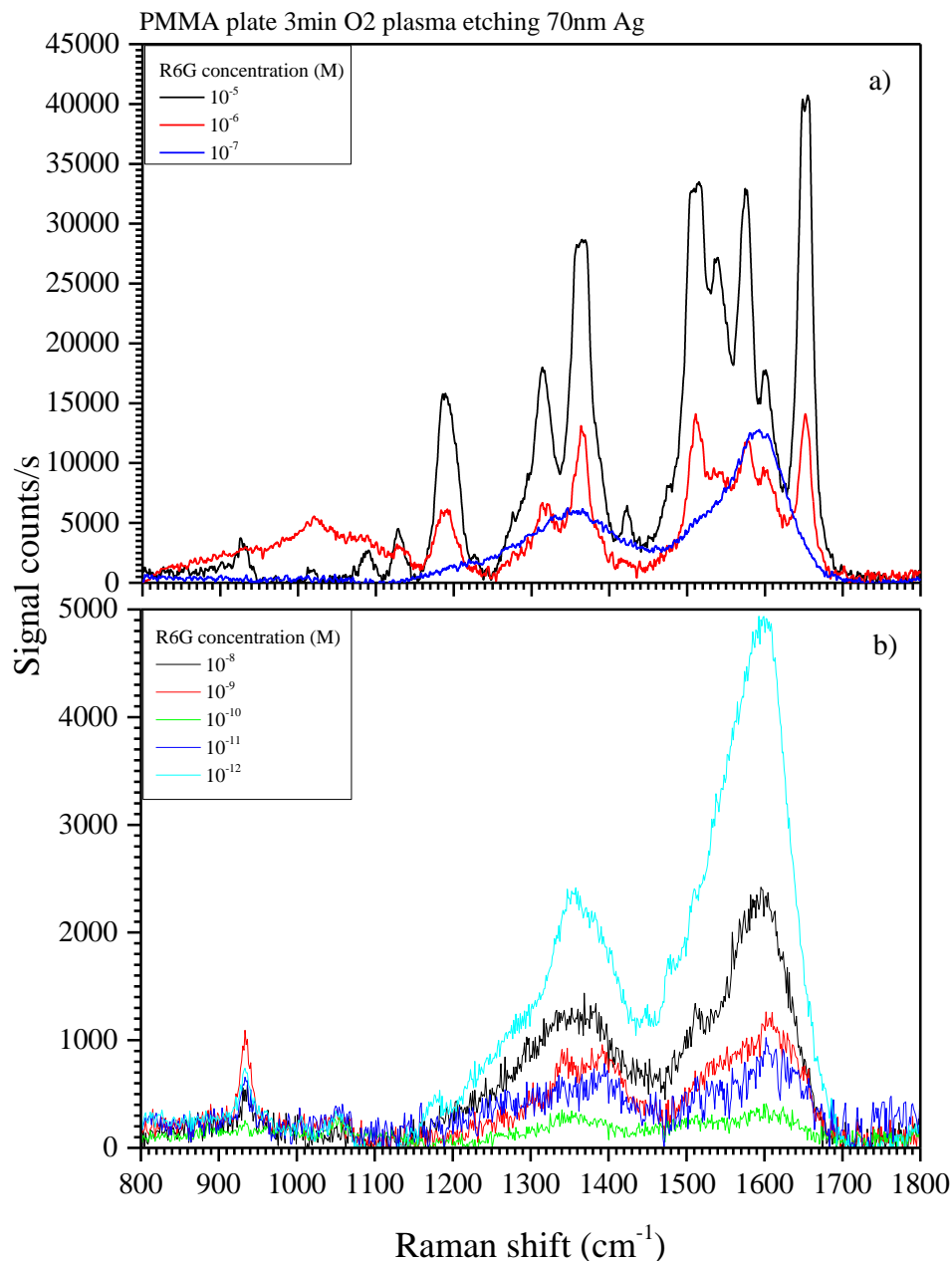
*Εικόνα 4.5: a) Μορφολογία δείγματος PMMA plate εκτραχυμένου με πλάσμα για 3min, b) Μορφολογία δείγματος PMMA plate εκτραχυμένου με πλάσμα για 3min και επικαλυμμένου με 70nm Ag*



*Εικόνα 4.6: a) Μορφολογία δείγματος PMMA plate εκτραχυμένου με πλάσμα για 6min, b) Μορφολογία δείγματος PMMA plate εκτραχυμένου με πλάσμα για 6min και επικαλυμμένου με 70nm Ag*

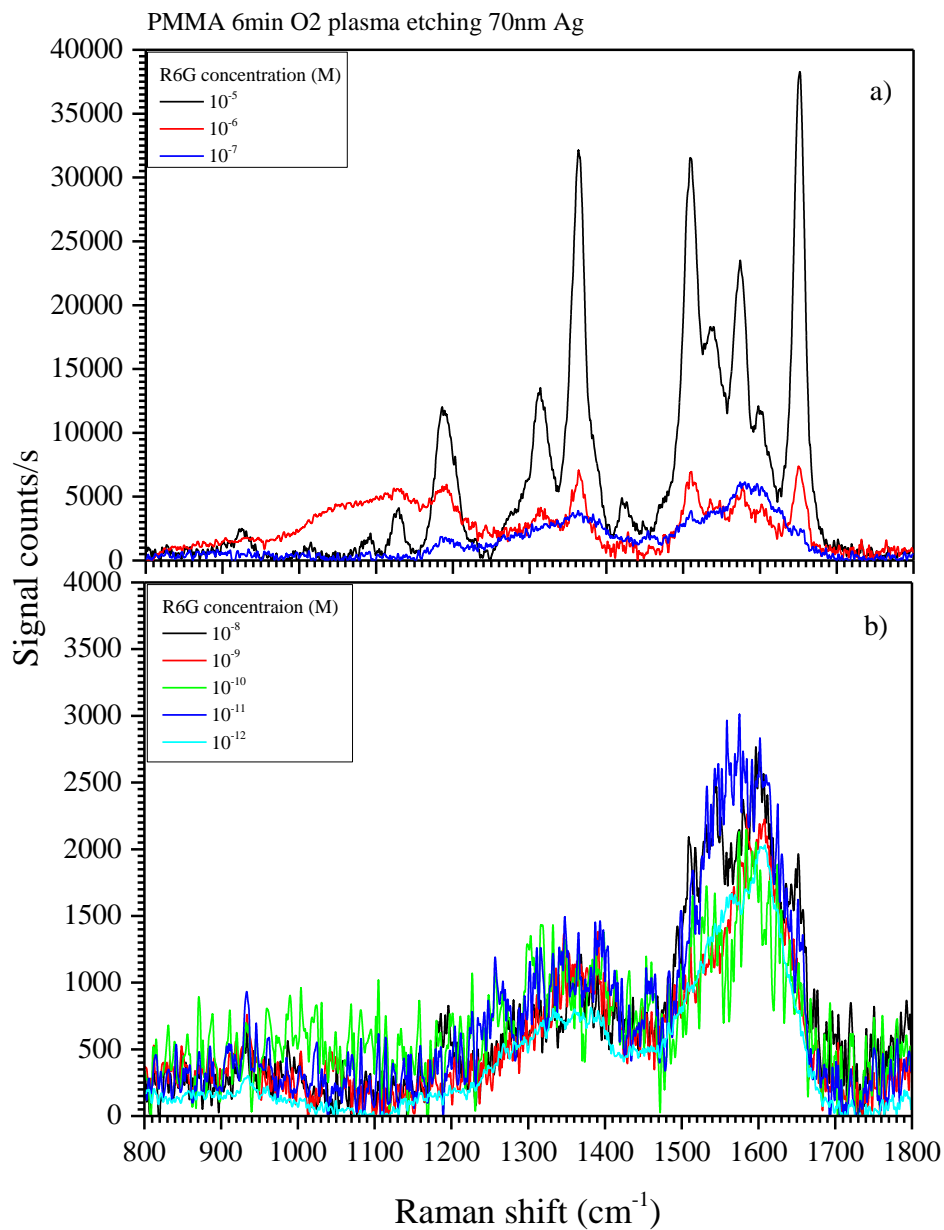
Τα φάσματα Raman για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις R6G επί των δειγμάτων με χρόνο εκτράχυνσης 3min παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.7. Τα φάσματα αυτά λήφθηκαν με χρήση του οργάνου Olympus BX43 microscope, με LASER μήκους κύματος 532nm και ισχύ  $\approx 6mW$ .

Ο χρόνος της μέτρησης ήταν διαφορετικός για κάθε διαφορετική συγκέντρωση, καθώς όσο αυτή γινόταν μικρότερη, το σήμα γινόταν ασθενέστερο. Έτσι χρειάστηκε να προσαρμόσουμε ανάλογα τον χρόνο της κάθε μέτρησης, ώστε να μην έχουμε ούτε κάποιο σήμα που να μην μπορούμε να διακρίνουμε, αλλά ούτε κάποιο κορεσμένο σήμα, όπως είχαμε για μεγάλο χρόνο σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Μετά τη λήψη του κάθε φάσματος ξεχωριστά, αυτά κανονικοποιήθηκαν ως προς τον χρόνο και τοποθετήθηκαν σε κοινό διάγραμμα.



Εικόνα 4.7: Φάσματα Raman R6G για τις συγκεντρώσεις  $10^{-5} - 10^{-7}$  (a) και  $10^{-8} - 10^{-12}M$  (b) επί των δειγμάτων PMMA plate 3min O<sub>2</sub> plasma etching 70nm Ag, LASER 532nm

Τα φάσματα Raman για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις R6G επί των δειγμάτων με χρόνο εκτράχυνσης 6min παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.8. Τα φάσματα αυτά λήφθηκαν με χρήση του οργάνου Olympus BX43 microscope, με LASER μήκους κύματος 532nm και ισχύ  $\approx 6mW$ . Όπως και για τα δείγματα με χρόνο εκτράχυνσης 3min, έτσι και σε αυτά ο χρόνος της μέτρησης διέφερε, ανάλογα με την συγκέντρωση της R6G. Και εδώ έγινε κανονικοποίηση των μετρήσεων ως προς τον χρόνο.



Εικόνα 4.8: Φάσμα Raman R6G συγκέντρωσης  $10^{-5} - 10^{-7}M$  (a) και  $10^{-8} - 10^{-12}M$  (b) επί των δειγμάτων PMMA plate 6min O<sub>2</sub> plasma etching 70nm Ag, LASER 532nm

Παρατηρώντας τα φάσματα Raman στις Εικόνες 4.7 και 4.8 μπορούμε να καταλάβουμε ότι πράγματι ανιχνεύουμε R6G επί των επιφανειών μεγάλης τραχύτητας των 3 και 6 λεπτών εγχάραξης με πλάσμα O<sub>2</sub>. Αυτό που μας ενδιαφέρει περισσότερο είναι να προσδιορίσουμε ποιο είναι το όριο ανίχνευσης για τη κάθε επιφάνεια, πόσο χαμηλή συγκέντρωση R6G δηλαδή, είναι δυνατόν να ανιχνεύσουμε. Προχωράμε λοιπόν στην ανάλυση των φασμάτων που ακολουθεί.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, για τις πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ο χρόνος διάρκειας της μέτρησης που χρησιμοποιήθηκε στις υψηλές δεν ήταν επαρκής, ώστε να μπορέσουμε να διαχωρίσουμε το σήμα Raman της R6G από το φάσμα του υποβάθρου. Αντίστοιχα λόγω κορεσμού του σήματος σε μεγάλες συγκεντρώσεις ο χρόνος μέτρησης πρέπει να περιορίζεται κοντά στο 1s [83].

Παρά τις διαφορές στους χρόνους των μετρήσεων καταφέραμε να συλλέξουμε φάσματα Raman, τα οποία παρουσιάζουν ομοιότητα μεταξύ τους, ως προς την ανίχνευση της ίδιας ουσίας, αλλά και σημαντικές διαφορές.

Η βασικότερη διαφορά αφορά την ένταση των κορυφών που ανιχνεύουμε, από τις οποίες συμπεραίνουμε ότι πράγματι ανιχνεύουμε την R6G. Στις μετρήσεις που οι συγκεντρώσεις της R6G ήταν υψηλότερες, οι χαρακτηριστικές κορυφές της είναι ψηλές και στενές, ενώ καθώς προχωράμε προς τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις οι κορυφές γίνονται χαμηλότερες και πιο φαρδιές.

Ένα φαινόμενο που παρατηρείται γενικότερα στα φάσματα Raman είναι ο θόρυβος στις μετρήσεις. Ακόμα και όταν δεν επιχειρούμε να ανιχνεύσουμε κάποια ουσία υπάρχει πάντα κάποιος θόρυβος στα φάσματα μας κυρίως λόγω του περιβάλλοντα χώρου, του υποστρώματος κλπ. Στην δική μας περίπτωση μπορούμε να κατατάξουμε αυτόν τον θόρυβο σε 2 κατηγορίες.

Η πρώτη είναι από φωτόνια που συλλέγει η κάμερα μας από τον περιβάλλοντα χώρο. Τα φωτόνια αυτά δημιουργούν στο φάσμα που συλλέγουμε ένα σήμα υποβάθρου, το οποίο παρουσιάζεται σαν ένα σήμα σχεδόν σταθερής έντασης σε όλο το φάσμα που συλλέγουμε. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι χαμηλές και φαρδιές κορυφές που παρατηρούμε στις χαμηλές συγκεντρώσεις να μην είναι ευδιάκριτες. Για αυτό τον λόγο, όπως προαναφέρθηκε, αυξάνουμε τον χρόνο της μέτρησης, ώστε να αυξηθεί το σήμα που συλλέγουμε, σε σχέση με τον θόρυβο.

Η δεύτερη κατηγορία είναι το παρασιτικό σήμα που προκύπτει από τις ενώσεις που δημιουργούνται ανάμεσα σε άτομα Ag και άτομα C. Έχει παρατηρηθεί ότι οι ενώσεις αυτές δίνουν ένα μοτίβο, με βασικό χαρακτηριστικό δύο κορυφές που παρουσιάζονται στους  $\approx 1400$  και  $\approx 1600$  κυματάρια αντιστοίχα [82]. Τέτοιες ενώσεις θα μπορούσαν να έχουν πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, με τον πιθανότερο από αυτούς να είναι η μόλυνση από το περιβάλλον της φύλαξης των δειγμάτων, καθώς αυτά δεν αποθηκεύτηκαν σε χώρο κενού και μεσολάβησε κάποιο χρονικό διάστημα από την κατασκευή τους μέχρι τη λήψη των φασμάτων Raman. Ένας άλλος πιθανός τρόπος δημιουργίας αυτών των ενώσεων είναι η αντίδραση του αργύρου με το PMMA, το οποίο περιέχει C, κατά τη διαδικασία του sputtering. Εφόσον πρόκειται για μόλυνση, η δημιουργία αυτών των ενώσεων είναι τυχαία. Δεν μπορούμε επομένως να περιμένουμε πως το φαινόμενο θα έχει την ίδια ένταση σε όλες τις περιπτώσεις, καθώς όλες οι μετρήσεις έγιναν σε διαφορετικά δείγματα ή διαφορετικές περιοχές των δειγμάτων.

Γνωρίζοντας όσα προαναφέρθηκαν περί του θορύβου στις μετρήσεις, μπορούμε να σχολιάσουμε μια περίεργη συμπεριφορά που παρατηρούμε στα φάσματα της Εικόνας 4.7. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε η καμπύλη της μέτρησης για συγκέντρωση R6G  $10^{-12}$ M,

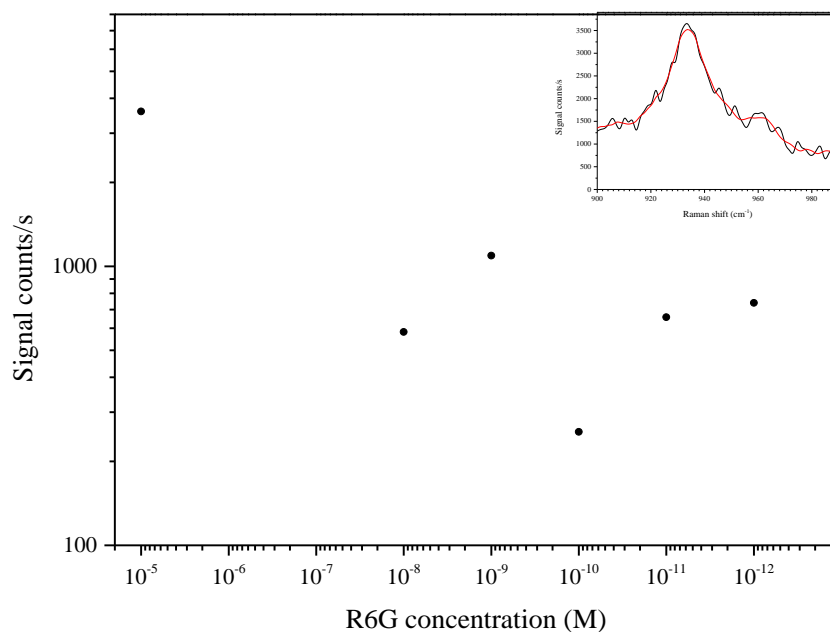
παρουσιάζει πολύ ισχυρότερο σήμα σε σχέση με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, κάτι το οποίο δεν ήταν αναμενόμενο. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στο παρασιτικό σήμα των ενώσεων Ag-C. Το δείγμα στο οποίο τοποθετήθηκε το διάλυμα με τη συγκέντρωση R6G  $10^{-12}$  M, πιθανώς παρουσιάζει μεγαλύτερη μόλυνση από τέτοιου είδους ενώσεις, για αυτό τον λόγο παρατηρούμε αυτή τη μορφή στο σήμα που συλλέξαμε. Για τον ίδιο λόγο παρατηρούμε την καμπύλη της συγκέντρωσης  $10^{-11}$  M να είναι ισχυρότερη σε σχέση με αυτή της συγκέντρωσης  $10^{-10}$  M.

Έχοντας υπόψη τα παραπάνω και κυρίως την διαφορά στα διάφορα φάσματα είναι εύλογο να αναρωτηθεί κανείς αν πράγματι μπορούμε να ανιχνεύσουμε την R6G μέχρι και τη συγκέντρωση  $10^{-12}$  M ή αν πρόκειται για κάποια άλλη ουσία που ανιχνεύουμε, πιθανώς κάποια μόλυνση. Αν και η R6G έχει πολύ χαρακτηριστικό φάσμα Raman, η έλλειψη μέρους του σε πολλές μετρήσεις μας οδηγεί στο να έχουμε αυτή την αμφιβολία, καθώς υπάρχει πληθώρα άλλων ουσιών που παρουσιάζουν κάποιες κορυφές στα φάσματά τους, πολύ κοντά στις κορυφές της R6G.

Να προστεθεί στα προηγούμενα πως, όπως είδαμε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, ο τρόπος κατασκευής των δειγμάτων PMMA, παράγει επιφάνειες που δεν παρουσιάζουν μεγάλη ομοιομορφία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα hotspots να μην είναι ομοιόμορφα μοιρασμένα στο κάθε δείγμα, ούτε να είναι όλα ίδιας ποιότητας. Έτσι πιθανώς στο δείγμα με τη συγκέντρωση  $10^{-12}$  M πραγματοποιήσαμε τη μέτρηση σε ισχυρό hotspot, για αυτό τον λόγο βλέπουμε τέτοια ενίσχυση. Ανάλογα με την ποιότητα του κάθε hotspot μπορεί να υπάρχουν μικρές ανωμαλίες στις εντάσεις της κάθε συγκέντρωσης, όπως αυτή που είδαμε στις εντάσεις των συγκεντρώσεων  $10^{-10}$  και  $10^{-11}$  M.

Για να προχωρήσουμε αυτή την ανάλυση πρέπει να εντοπίσουμε τις κοινές κορυφές που μπορούμε να παρατηρήσουμε σε κάθε, ή σχεδόν κάθε, φάσμα και να βρούμε τη κανονικοποιημένη τους ένταση, σε κάθε ένα από αυτά. Εάν οι κορυφές αυτές είναι πράγματι κορυφές της R6G, τότε η κανονικοποιημένη τους ένταση θα πρέπει να μειώνεται σε κάθε φάσμα, αναλογικά με τη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας. Σε περίπτωση που παρατηρήσουμε κάποια άλλη συμπεριφορά, θα πρέπει να έχουμε σοβαρές υποψίες, πως η κορυφή που παρατηρούμε έχει προκληθεί από κάποιον άλλο παράγοντα.

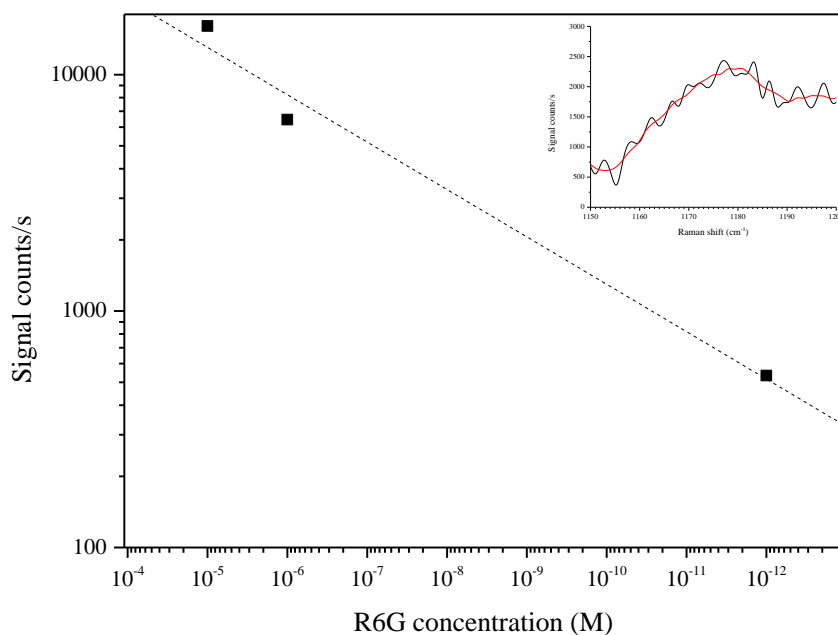
Ξεκινάμε λοιπόν αυτή την ανάλυση αρχικά για το δείγμα το οποίο εκτραχύνθηκε για χρόνο 3min χρησιμοποιώντας πλάσμα  $O_2$ . Η κορυφή που παρατηρούμε να εμφανίζεται σε όλα σχεδόν τα φάσματα είναι αυτή στους  $933\text{ cm}^{-1}$ . Κατασκευάζουμε λοιπόν ένα διάγραμμα το οποίο έχει στον οριζόντιο άξονα τις συγκεντρώσεις της R6G και στον κάθετο άξονα τον αριθμό των counts/sec. Το διάγραμμα αυτό παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.9.



Εικόνα 4.9: Ένταση της κορυφής  $933\text{cm}^{-1}$  για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις R6G για το δείγμα PMMA plate 3min O2 plasma etching 70nm Ag, LASER 532nm. Στο ένθετο βλέπουμε το φάσμα της κορυφής για συγκέντρωση  $10^{-12}\text{M}$  R6G.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από την Εικόνα 4.9, ο αριθμός των counts/sec δεν μειώνεται αναλογικά με τον ρυθμό που μειώνεται η συγκέντρωση, αλλά έχει μια πιο ανώμαλη συμπεριφορά, κατά την οποία ανεβοκατεβαίνει με τη μείωση της συγκέντρωσης, κοντά στη περιοχή των 1000counts/s. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα πως η εν λόγω κορυφή, δεν είναι η βέλτιστη για την εύρεση της συγκέντρωσης της R6G.

Θα πρέπει λοιπόν να αναζητήσουμε κάποια άλλη κορυφή, ή οποία να έχει την επιθυμητή συμπεριφορά. Η κορυφή που θεωρούμε κατάλληλη για αυτή την ανάλυση είναι η κορυφή στα  $1186\text{cm}^{-1}$ . Το πρόβλημα με τη συγκεκριμένη κορυφή είναι πως μπορούμε να την εντοπίσουμε μόνο στις συγκεντρώσεις  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  και  $10^{-12}\text{M}$ . Το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.10.



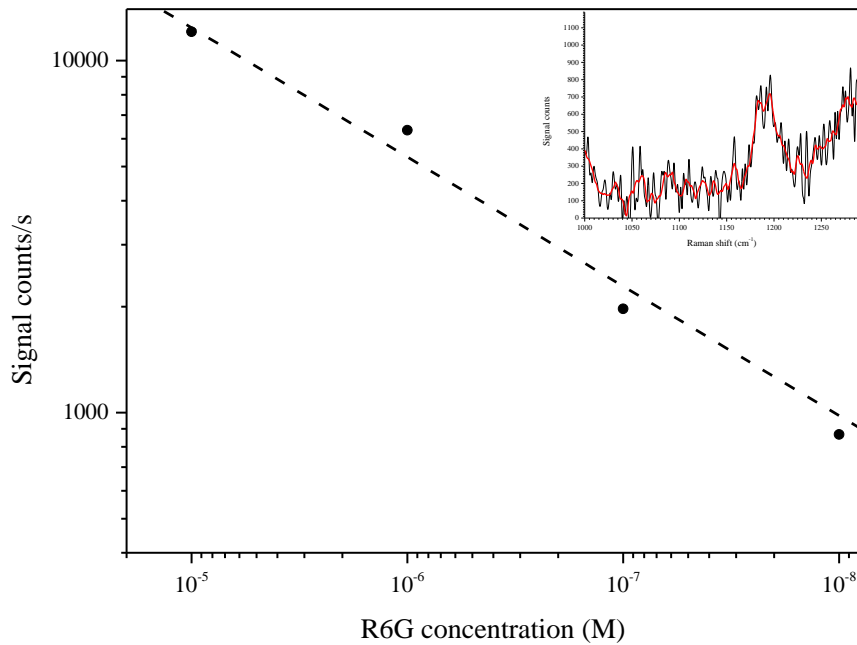
Εικόνα 4.10: Ένταση της κορυφής  $1186\text{cm}^{-1}$  για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις R6G για το δείγμα PMMA plate 3min O<sub>2</sub> plasma etching 70nm Ag, LASER 532nm. Στο ένθετο βλέπουμε το φάσμα της κορυφής για συκέντρωση  $10^{-12}\text{M}$  R6G.

Με την κορυφή να βρίσκεται στα όρια του σφάλματος για τη συκέντρωση  $10^{-12}\text{M}$  και το γεγονός πως απουσιάζει από όλες τις προηγούμενες συγκεντρώσεις πλην των  $10^{-5}$  και  $10^{-6}$ , καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως η εν λόγω κορυφή μπορεί να παρατηρηθεί με ακρίβεια μέχρι και τη συκέντρωση  $10^{-6}\text{M}$ . Καθώς η κορυφή στους 933 κυματάρθμους δεν είναι αξιόπιστη, η συκέντρωση  $10^{-6}\text{M}$  αποτελεί και το όριο ανίχνευσης της R6G, για το εν λόγω δείγμα.

Προχωρώντας θα επαναλάβουμε την ανάλυση για τα δείγματα στα οποία πραγματοποιήθηκε εκτράχυνση με πλάσμα O<sub>2</sub>, για χρόνο 6min. Οι κορυφές που επιλέγουμε προς ανάλυση είναι οι  $1186\text{cm}^{-1}$  και  $1360\text{cm}^{-1}$ .

Ξεκινώντας με της κορυφή που βρίσκεται στους  $1186\text{cm}^{-1}$ , το διάγραμμα του σήματος/δευτερόλεπτο προς τη συκέντρωση παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.11.

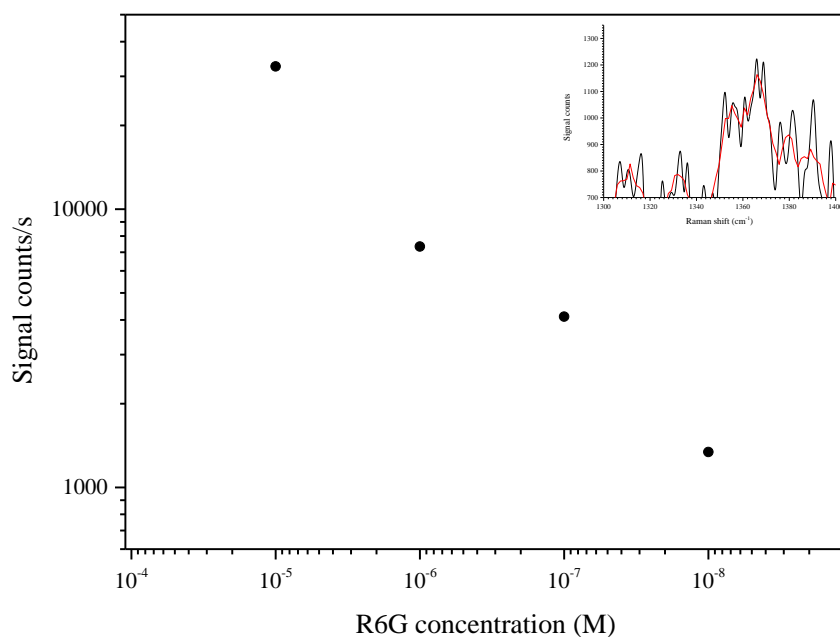




Εικόνα 4.11: Ένταση της κορυφής  $1186\text{cm}^{-1}$  για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις R6G για το δείγμα PMMA plate 6min O2 plasma etching 70nm Ag, LASER 532nm. Στο ένθετο βλέπουμε το φάσμα της κορυφής για συγκέντρωση  $10^{-8}\text{M}$  R6G.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από το παραπάνω διάγραμμα, η σχετική ένταση του σήματος για την εν λόγω κορυφή μειώνεται αναλογικά με τη συγκέντρωση, μέχρι και τη συγκέντρωση  $10^{-8}\text{M}$ .

Στην Εικόνα 4.12 παρουσιάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα για την κορυφή που βρίσκεται στους  $1360\text{cm}^{-1}$ .



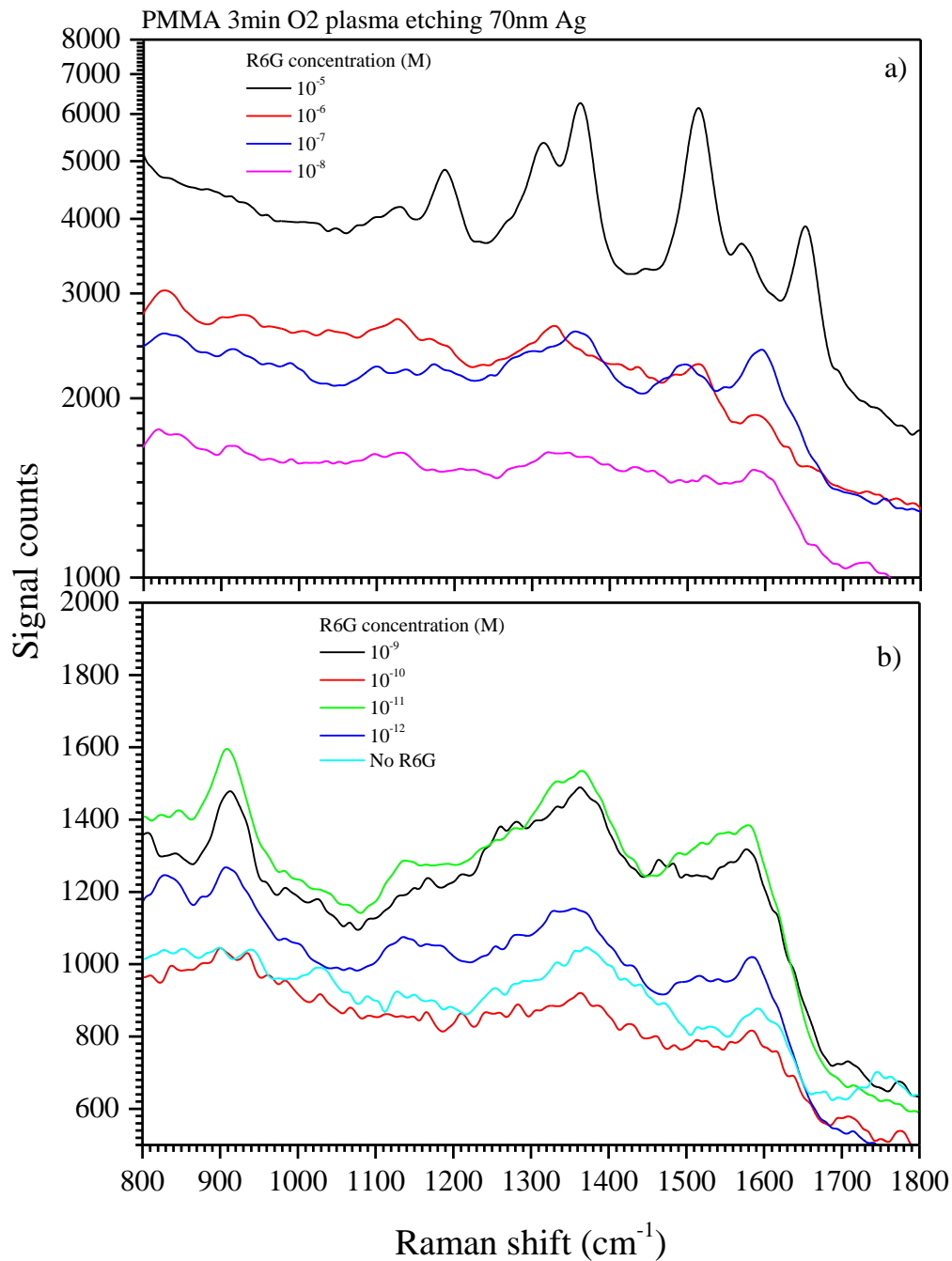
Εικόνα 4.12: Ένταση της κορυφής  $1360\text{cm}^{-1}$  για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις R6G για το δείγμα PMMA plate 6min O2 plasma etching 70nm Ag, LASER 532nm. Στο ένθετο βλέπουμε το φάσμα της κορυφής για συκέντρωση  $10^{-8}\text{M}$  R6G.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από την εικόνα η ένταση του σήματος της κορυφής  $1360\text{cm}^{-1}$  πέφτει αναλογικά με τη πτώση της συκέντρωσης της R6G. Παρόλα αυτά η κορυφή αυτή βρίσκεται μέσα στην περιοχή του άνθρακα και δεν μπορούμε να είμαστε σίγουροι αν πρόκειται πράγματι για R6G.

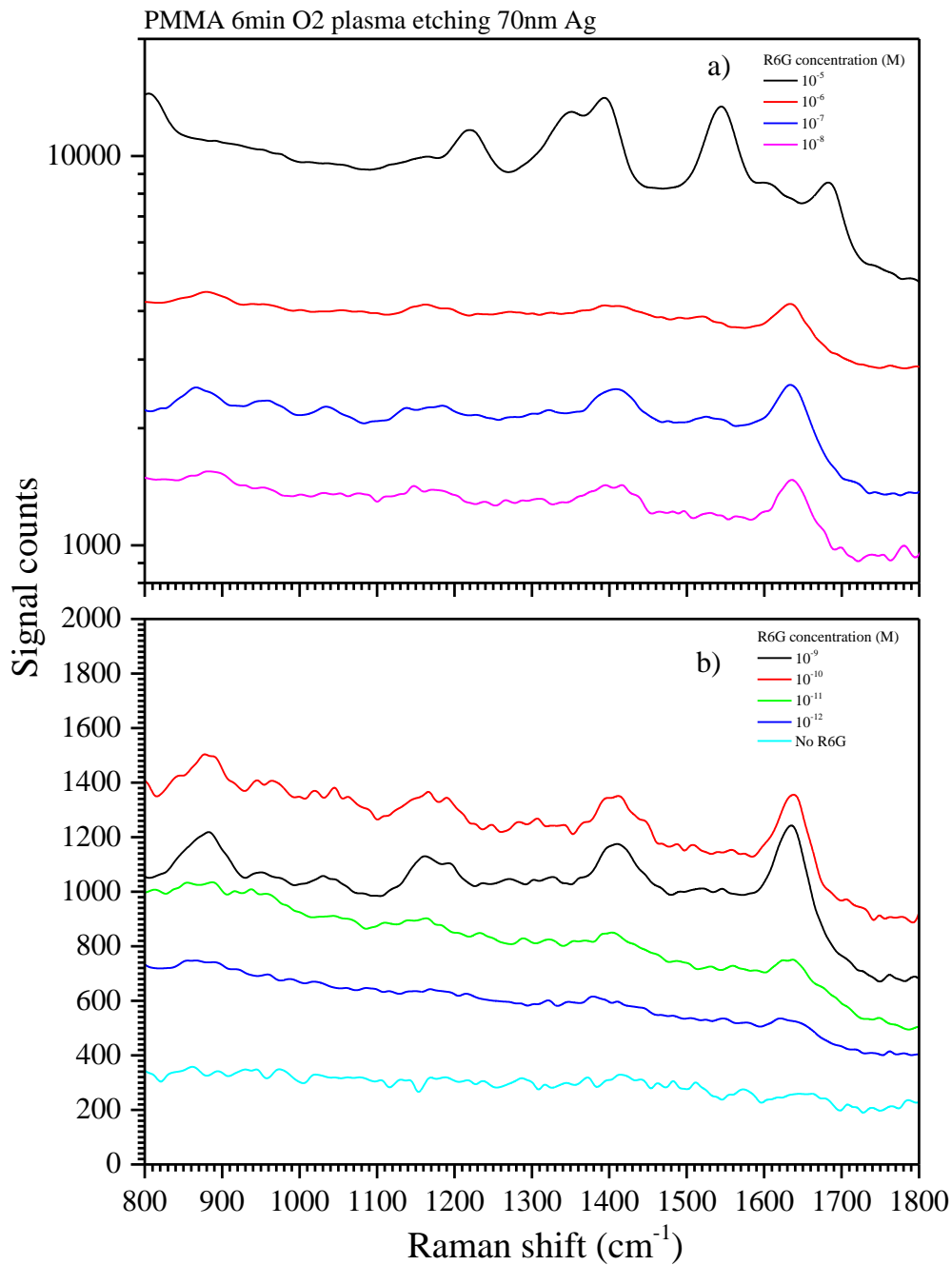
Επιλέγουμε λοιπόν να συνεχίσουμε την ανάλυση μας εξετάζοντας την κορυφή στους  $1186\text{cm}^{-1}$ . Αυτή μας υποδεικνύει πως το όριο ανίχνευσης της R6G, για το δείγμα με εκτράχυνση 6min, με χρήση πλάσματος O<sub>2</sub>, είναι  $10^{-11}\text{M}$ . Το όριο αυτό είναι πολύ χαμηλό και μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερο σε σχέση με το δείγμα με εκτράχυνση 3min με χρήση πλάσματος O<sub>2</sub>.

Όπως είδαμε παραπάνω, πραγματοποιήσαμε φασματοσκοπία Raman με πράσινο LASER, σε δείγματα PMMA, εκτραχυμένα με πλάσμα O<sub>2</sub> για χρονικό διάστημα 3 και 6 λεπτών και επικαλυμμένα με Ag πάχους 70nm. Στα ίδια αυτά δείγματα πραγματοποιήσαμε φασματοσκοπία Raman και με κόκκινο LASER (635nm), αλλά αυτή τη φορά με την αυτοσχέδια διάταξη. Η διάταξη αυτή παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα σε σχέση με τις εμπορικές. Το σημαντικότερο από αυτά και αυτό που μας επηρεάζει στις μετρήσεις μας, είναι πως το φασματόμετρο που χρησιμοποιούμε για να λάβουμε το σήμα Raman, έχει χαμηλή διακριτική ικανότητα, με αποτέλεσμα να μην μπορούμε να διαχωρίσουμε τις κοντινές στενές κορυφές που παρατηρούσαμε με το πράσινο LASER. Σε αυτή τη περίπτωση, παρατηρούμε πιο φαρδιές κορυφές, γύρω από τη περιοχή που αναμέναμε.

Οι συγκεντρώσεις του διαλύματος R6G στο οποίο πραγματοποιήσαμε μετρήσεις επί των δειγμάτων κυμάνθηκαν από  $10^{-5}M$  μέχρι  $10^{-12}M$ . Πραγματοποιήσαμε επίσης μετρήσεις και χωρίς R6G. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ίδιες συνθήκες. Έτσι μπορέσαμε τις τοποθετήσουμε σε κοινά διαγράμματα, για τις δύο διαφορετικές τραχύτητες. Αυτά μπορούμε να τα δούμε στην Εικόνας 4.13 για τα δείγματα με τραχύτητα 3 min και στην Εικόνας 4.14 για τα δείγματα με τραχύτητα 6 min.



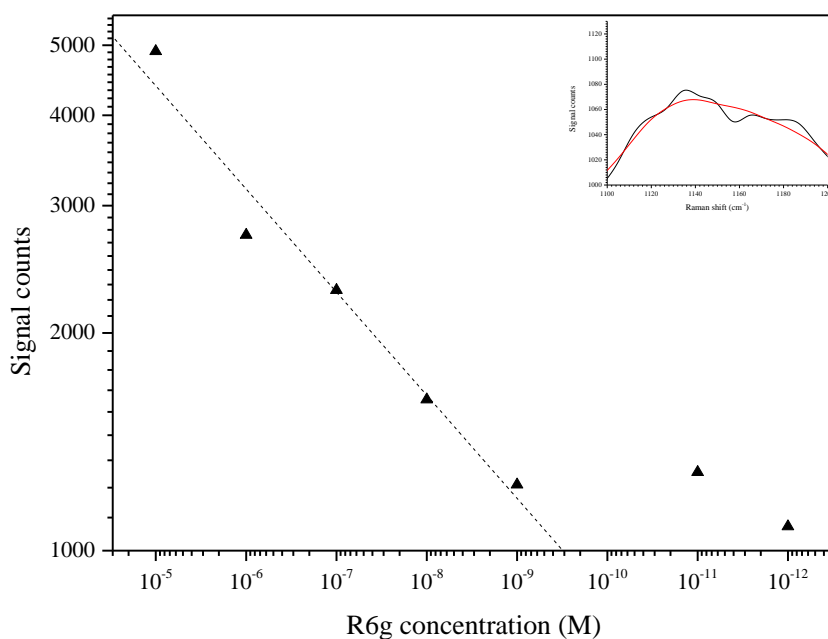
Εικόνα 4.13: Φάσμα Raman R6G συγκέντρωσης  $10^{-5} - 10^{-8}M$  (σε log plot) (a) και  $10^{-9} - 10^{-12}M$  (b) επί των δειγμάτων PMMA plate 3min O2 plasma etching 70nm Ag, LASER 635nm



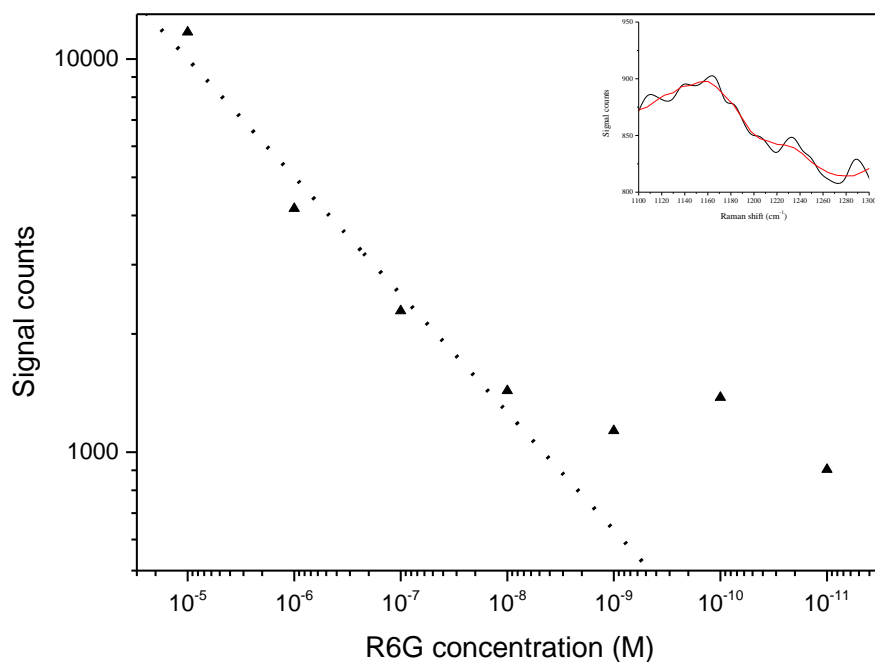
Εικόνα 4.14: Φάσμα Raman R6G συγκέντρωσης  $10^{-5} - 10^{-8} \text{M}$  (σε log plot) (a) και  $10^{-9} - 10^{-12} \text{M}$  (b) επί των δειγμάτων PMMA plate 6min O2 plasma etching 70nm Ag, LASER 635nm

Για τα παραπάνω φάσματα επαναλάβαμε την ίδια ανάλυση που κάναμε και για τα φάσματα με πράσινο LASER. Βρήκαμε δηλαδή κοινές κορυφές και κατασκευάσαμε διαγράμματα της έντασης των κορυφών συναρτήσει της συγκέντρωσης της R6G.

Όπως έχει προαναφερθεί τα παραπάνω φάσματα λήφθηκαν με χρήση της αυτοσχέδιας διάταξης Raman. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην έχουμε καλή διακριτική ικανότητα. Οι κορυφές λοιπόν που βλέπουμε πιθανώς να αποκλίνουν κατά μερικούς κυματάρθμους συγκριτικά με τις κορυφές που αναμέναμε από τη βιβλιογραφία. Επίσης γνωρίζοντας το μοτίβο που παράγουν οι μολύνσεις με C, προσπαθήσαμε να αποφύγουμε εκείνη τη περιοχή καθώς δεν θα ήμασαν σίγουροι αν υπάρχει πράγματι κάποια κορυφή. Μετά από αυτές τις παρατηρήσεις η βέλτιστη κορυφή που μπορέσαμε να χρησιμοποιήσουμε ήταν αυτή στους  $1186\text{ cm}^{-1}$ , η οποία παρουσιάζει και μία μικρή απόκλιση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις Εικόνες 4.15 και 4.16 αντίστοιχα.



Εικόνα 4.15: α) Ένταση της κορυφής  $\approx 1200\text{cm}^{-1}$  για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις R6G για το δείγμα PMMA plate 3min O2 plasma etching 70nm Ag, LASER 635nm. Στο ένθετο βλέπουμε το φάσμα της κορυφής για συγκέντρωση  $10^{-12}\text{M}$  R6G.



Εικόνα 4.16: Ένταση της κορυφής  $\approx 1180\text{cm}^{-1}$  για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις R6G για το δείγμα PMMA plate 6min O2 plasma etching 70nm Ag, LASER 635nm. Στο ένθετο βλέπουμε το φάσμα της κορυφής για συγκέντρωση  $10^{-11}\text{M}$  R6G.

Παρατηρώντας τις παραπάνω εικόνες καταλαβαίνουμε πως η ένταση της εν λόγω κορυφής μειώνεται ανάλογα με τη μείωση της συγκέντρωσης της R6G, οπότε μπορούμε να συμπεράνουμε πως πράγματι ανιχνεύουμε R6G. Οι συγκεντρώσεις που έχουμε συμπεριλάβει είναι μέχρι το όριο  $10^{-12}\text{M}$  για το δείγμα με χρόνο εκτράχυνσης 3min και  $10^{-11}\text{M}$ , για το δείγμα με χρόνο εκτράχυνσης 6min. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα πως για το κόκκινο LASER, τα όρια ανίχνευσης της R6G και για τις δύο επιφάνειες είναι οι συγκεντρώση  $10^{-12}\text{M}$  και  $10^{-11}\text{M}$  αντίστοιχα. Για μεγαλύτερη σιγουριά θα πρέπει στο μέλλον να επαναλάβουμε μετρήσεις και σε κάποιο άλλο όργανο που διαθέτει κόκκινο LASER.

Για το δείγμα με εκτράχυνση 6min παρατηρούμε ότι ενώ στην αρχή ο λογάριθμος του σήματος μειώνεται γραμμικά με το λογάριθμο της συγκέντρωσης, αλλάζει συμπεριφορά μετά τη συγκέντρωση  $10^{-9}\text{M}$ . Για συγκεντρώσεις μέχρι  $10^{-8}\text{M}$  βλέπουμε ότι το σήμα μειώνεται γραμμικά. Για μικρότερες συγκεντρώσεις η μείωση του σήματος δεν είναι τόσο απότομη και αυτό είναι λογικό καθώς όσο μειώνεται το διάλυμα τόσο λιγότερα μόρια R6G είναι διαθέσιμα προς ανίχνευση [83].

## 4.2 Φασματοσκοπία σε υποστρώματα PMMA με επίστρωση Χρυσού

Πέρα από τα δείγματα που αναφέρθηκαν παραπάνω, κατασκευάστηκαν πολυμερικά δείγματα και με επίστρωση Au. Η διαδικασία κατασκευής των υποστρωμάτων ήταν η ίδια με αυτή που αναφέρθηκε για τα δείγματα με επικάλυψη Ag. Η μόνη διαφορά στα δείγματα ήταν το μέταλλο της επίστρωσης.

Η επικάλυψη με Au έγινε με δύο διαφορετικές μεθόδους. Η πρώτη από αυτές ήταν η μέθοδος e-beam evaporation και η δεύτερη η μέθοδος RF Sputtering. Και οι δύο μέθοδοι πραγματοποιήθηκαν σε εργαστήρια του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος. Δοκιμάστηκαν επίσης διαφορετικά πάχη επικάλυψης.

Στα δείγματα με επικάλυψη Au πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Raman, για R6G με συγκέντρωση  $10^{-6}M$ , με πράσινο LASER (532nm). Δυστυχώς δεν καταφέραμε να ανιχνεύσουμε την ουσία σε κανένα από αυτά.

## 4.3 Φασματοσκοπία μεταλλικών (Al) υποστρωμάτων

Τα μεταλλικά δείγματα που χρησιμοποιήσαμε αποτελούνταν από πλακίδια Al, ή φιλμ Al επιστρωμένο σε υπόστρωμα Si. Στα δείγματα αυτά δημιουργήθηκε φιλμ βοημήτη, με τη διαδικασία που περιγράφηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Προτού προχωρήσουμε στην ανάλυση αυτών των δειγμάτων πρέπει να αναφέρουμε ότι η επιτυχία τους ήταν πολύ μικρότερη σε σχέση με τα πολυμερή δείγματα και χρήζουν μεγάλης βελτίωσης.

Τα πρώτα δείγματα αυτής της κατηγορίας που κατασκευάσαμε αποτελούνταν από πλάκες Al οι οποίες είχαν τοποθετηθεί σε νερό σε σημείο βρασμού, ώστε να γίνει η βοημητοποίηση. Τέτοιας μορφής δείγματα κατασκευάσαμε με 3 παραλλαγές. Η πρώτη από αυτές συμπεριλαμβάνει τη διαδικασία καθαρισμού των δειγμάτων με τοποθέτησή τους σε υδατικό διάλυμα  $0.1mol/l NaOH$  για 25 min. Η δεύτερη παραλλαγή συμπεριλαμβάνει καθαρισμό των δειγμάτων με την ίδια μέθοδο, πριν όμως από τη διαδικασία της βοημητοποίησης. Η τρίτη κατηγορία δεν συμπεριλαμβάνει καθόλου καθαρισμό. Τα δείγματα αυτά στη συνέχεια τα επιχρυσώσαμε με Au, μέσω της διαδικασίας e-beam evaporation. Για την ακρίβεια τοποθετήσαμε αρχικά ένα λεπτό φιλμ Ti 5nm, ώστε να είναι ισχυρότεροι οι δεσμοί με τον Au και πάνω από αυτό τοποθετήσαμε φιλμ Au πάχους 15nm. Οι συνθήκες της διαδικασίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7:

Πίεση εξάχνωσης Ti	Πάχος Ti	Ρυθμός εναπόθεσης Ti	Πίεση εξάχνωσης Au	Πάχος Au	Ρυθμός εξάχνωσης Au
$6 \times 10^{-7}$ mbar	50 Å	1.3 Å/s	$4 \times 10^{-6}$ mbar	150 Å	0.4-1.1 Å/s

Πίνακας 4.7: Συνθήκες εναπόθεσης φιλμ Au επί των δειγμάτων Al, με τη μέθοδο e-beam evaporation

Στα δείγματα αυτά τοποθετήθηκαν σταγόνες διαλύματος R6G συγκέντρωσης  $10^{-6}$ M και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Raman επί αυτών με τη χρήση και της αυτοσχέδιας διάταξης Raman, αλλά και του οργάνου Olympus BX43. Για τις μετρήσεις μας χρησιμοποιήσαμε μια πληθώρα συνθηκών στην προσπάθεια να βρούμε τις κατάλληλες οι οποίες θα μας δώσουν το επιθυμητό αποτύπωμα Raman της R6G, χωρίς όμως κάποια επιτυχία. Είτε το LASER θα ήταν τόσο ασθενές που δεν μπορούσαμε να δούμε κανένα απολύτως σήμα ή για ισχυρότερο LASER το φαινόμενο του φθορισμού μας απαγόρευε να ξεχωρίσουμε κάποια κορυφή Raman. Χωρίς να έχουμε καταφέρει λοιπόν να ανιχνεύσουμε κάποιο αποτύπωμα της ουσίας, είναι περιττό να συμπεριλάβουμε στην ανάλυσή μας κάποιο φάσμα Raman από αυτά που συλλέξαμε.

Παρά τις αποτυχημένες προσπάθειες προς την παρατήρηση του φαινομένου SERS στα δείγματα Al, συνεχίσαμε να προσπαθούμε να το εντοπίσουμε με τον κατάλληλο τρόπο. Σε αυτή τη προσπάθεια αποφασίσαμε να στείλουμε κάποια δείγματα σε συνεργαζόμενη ομάδα στο , η οποία έχει μεγάλη εμπειρία στη φασματοσκοπία Raman και το φαινόμενο SERS, καθώς και τη κατασκευή κατάλληλων υποστρωμάτων για τη παρατήρηση του φαινομένου. Τα δείγματα που στείλαμε ήταν δύο ειδών. Το πρώτο είδος ήταν πλακίδια Al τα οποία είχαν τοποθετηθεί σε βραστό νερό, για να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της βοημιτοποίησης. Το δεύτερο είδος ήταν πλακίδια που τοποθετήθηκαν σε βραστό νερό για τον ίδιο χρόνο, με τη διαφορά ότι προηγουμένως είχαν τοποθετηθεί σε υδατικό διάλυμα NaOH 0.1 mol/l, για να καθαριστούν.

Μετά από μελέτη των δειγμάτων που στείλαμε λάβαμε από αυτούς μια ανάλυση για τα συγκεκριμένα δείγματα στην οποία αναφέρονται τα εξής:

Αρχικά η ομάδα του Ινστιτούτου Josef Stefan επικάλυψε τα δείγματα με Au πάχους 100nm και επιχείρησε να πραγματοποιήσει σε αυτά μετρήσεις Raman. Οι μετρήσεις αυτές δεν είχαν καλά αποτελέσματα και αφού πραγματοποιήθηκε μικροσκοπία SEM στα δείγματα, παρατηρήθηκε πως υπήρχαν πολλές μολύνσεις σε αυτά, οργανικές και ανόργανες. Για να καθαριστούν τα δείγματα, τοποθετήθηκαν σε θάλαμο πλάσματος, όπου καθαρίστηκαν με πλάσμα H χαμηλής πίεσης. Αφού πραγματοποιήθηκε ξανά μικροσκοπία SEM στα δείγματα, παρατηρήθηκε ότι οι μολύνσεις είχαν απομακρυνθεί σε μεγάλο βαθμό. Στη συνέχεια τα δείγματα αυτά εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα αιθανόλης, το οποίο περιείχε ουσία Crystal Violet (CV) σε συγκέντρωση  $10^{-6}$ M. Τότε ήταν δυνατή η παρατήρηση του αποτυπώματος Raman του CV, οδηγώντας μας στο συμπέρασμα ότι ο καθαρισμός είχε καθοριστικό ρόλο.

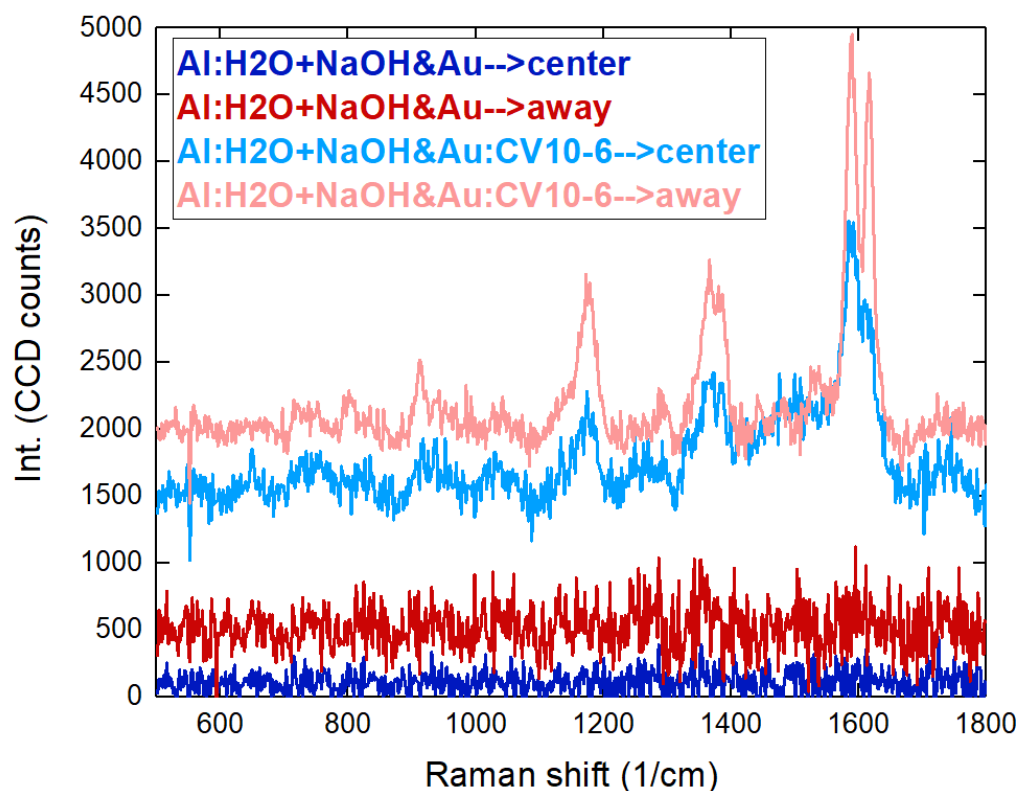
Στον Πίνακα 4.8 παρουσιάζονται οι συνθήκες καθαρισμού των δειγμάτων με πλάσμα H και στην Εικόνα 4.17 τα φάσματα Raman για την εκάστοτε περίπτωση. Κάποια από τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο κέντρο του θαλάμου πλάσματος, ενώ κάποια άλλα σε



απόσταση 10cmπιο μακριά από αυτό. Έτσι η κάθε μέτρηση έχει τον χαρακτηρισμό centerη away. Επίσης λήφθηκαν φάσματα χωρίς CV ως φάσματα αναφοράς.

Ισχύς πλάσματος	Χρόνος καθαρισμού	Ροή αερίου
100W	1min	100sccm

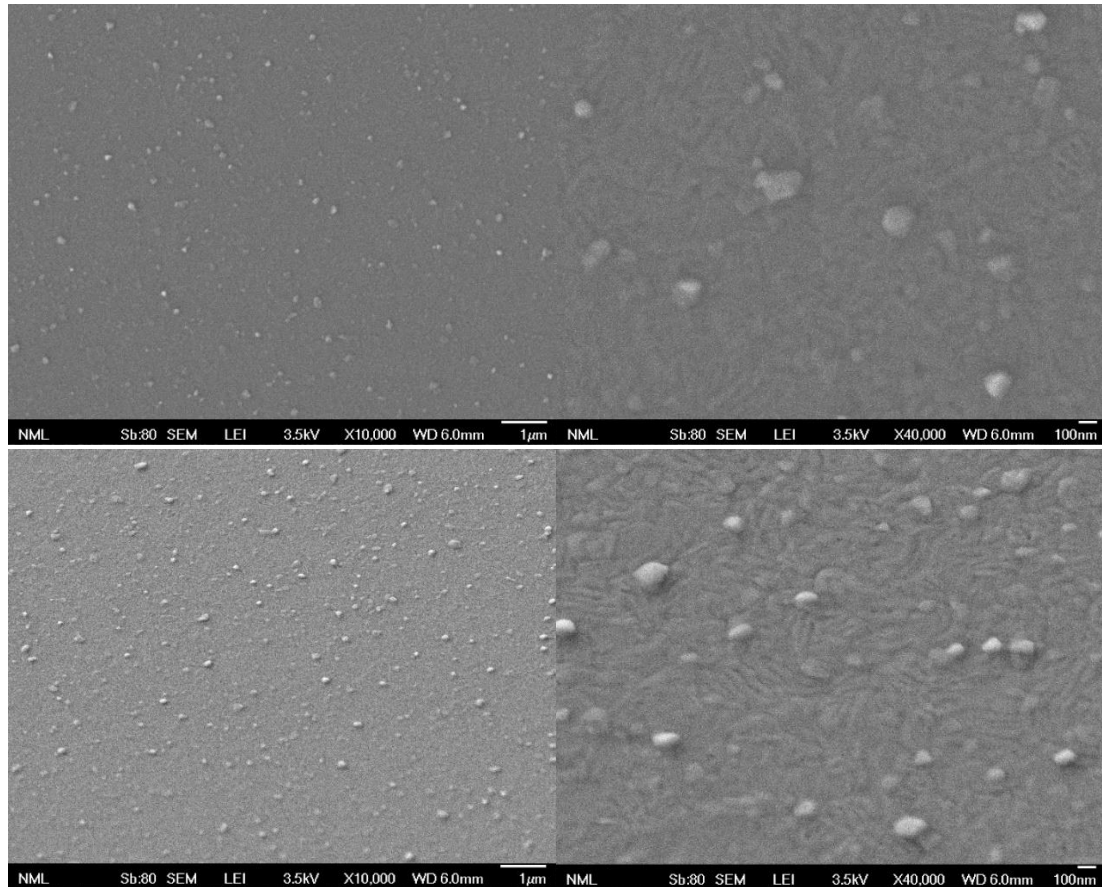
Πίνακας 4.8: Συνθήκες καθαρισμού των δειγμάτων Al, με πλάσμα H



Εικόνα 4.17: Φάσματα Raman CV με συγκέντρωση  $10^{-6}M$  επί των δειγμάτων Al, πριν και μετά τον καθαρισμό τους με πλάσμα H

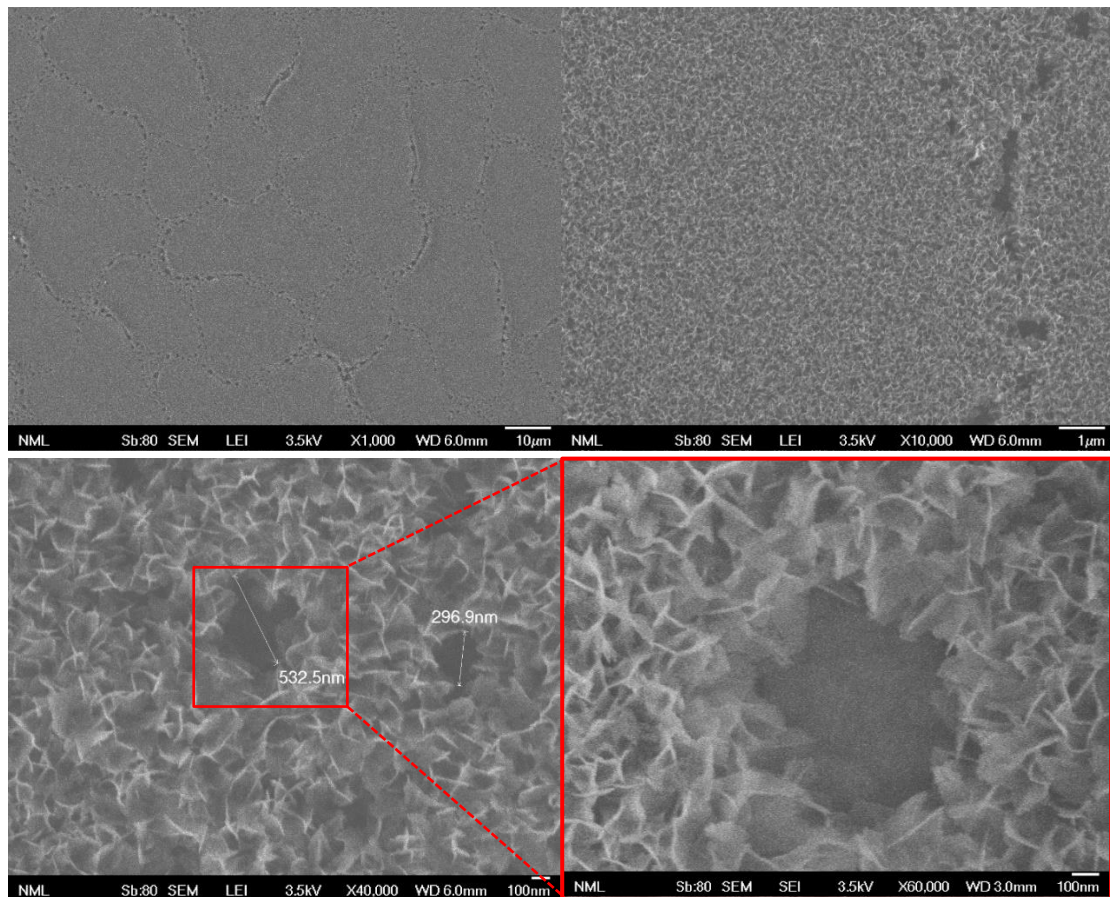
Έπειτα από αυτό είχαμε επικεντρωθεί στα πολυμερή δείγματα, τα οποία έδιναν καλύτερα αποτελέσματα. Παράλληλα όμως ο Υ.Δ. Παναγιώτης Σαρκίρης ασχολήθηκε με την προσπάθεια εξάλειψης των ατελειών σε παρόμοιες επιφάνειες. Αξίζει να αναφέρουμε κάποια σημεία σχετικά με τη δουλειά του.

Αρχικά επιχείρησε να κατασκευάσει επιφάνειες οι οποίες να αποτελούνται από φιλμ Al εναποτιθέμενο σε υπόστρωμα Si με τη μέθοδο της εξάχνωσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.18. Οι εικόνες παρήχθησαν με τη χρήση SEM.



Εικόνα 4.18: Φιλμ Al εναποτιθέμενο σε υπόστρωμα Si με τη μέθοδο της εξάχνωσης

Στη συνέχεια επιχείρησε να πραγματοποιήσει τη διαδικασία της βομητοποίησης βυθίζοντας τα δείγματα σε νερό, το οποίο δεν βρισκόταν σε βρασμό, αλλά σε 90°C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.19:

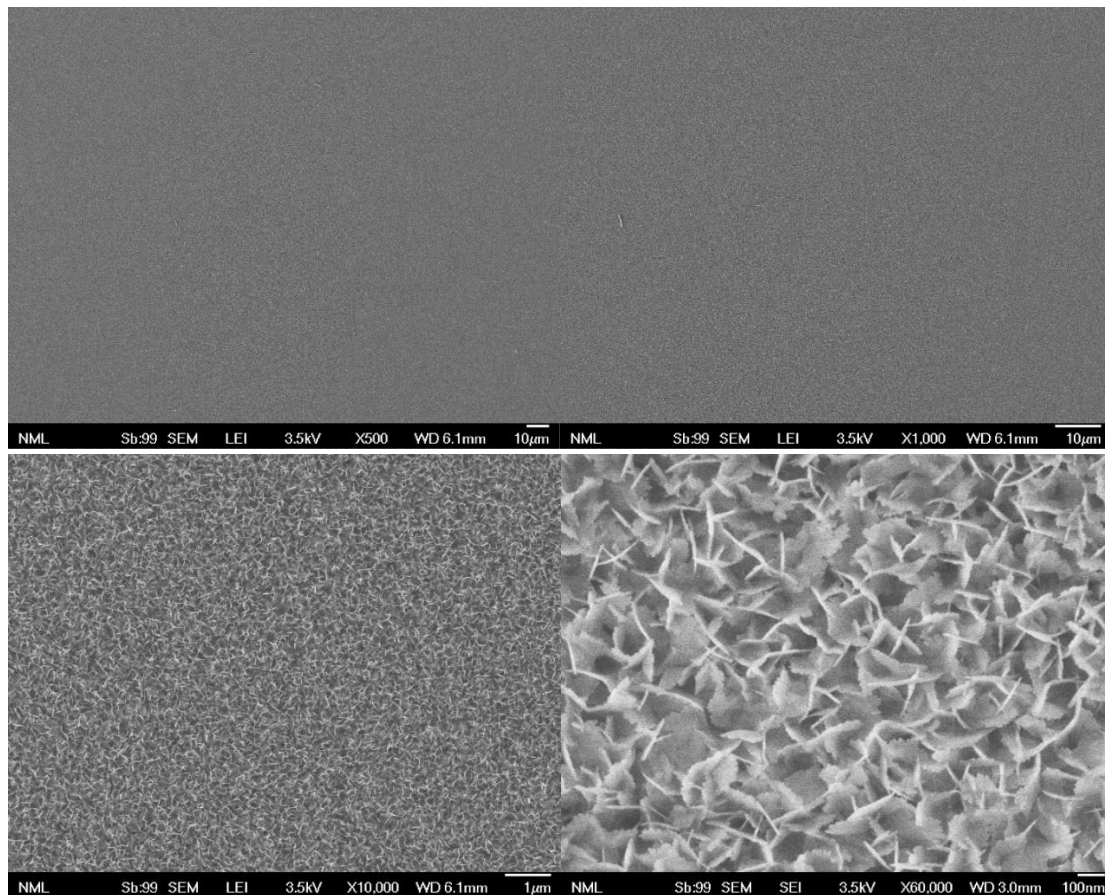


Εικόνα 4.19: Βοημητοποίηση σε δείγματα αποτελούμενα από φιλμ Al εναποτιθέμενο σε υπόστρωμα Si με τη μέθοδο της εξάχνωσης, με βύθιση των δειγμάτων νερό θερμοκρασίας 90°C

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τις παραπάνω εικόνες η μέθοδος της εξάχνωσης δημιουργεί ένα ομοιόμορφο φιλμ στο υπόστρωμα Si, το οποίο εμπεριέχει σημαντικά λιγότερες ατέλειες σε σχέση με τα πλακίδια Al.

Η βοημητοποίηση επίσης έχει επιτευχθεί με μεγάλη επιτυχία με μόνο πρόβλημα πως παρουσιάζονται κάποιες ρωγμές στην επιφάνεια λόγω του διαφορετικού ρυθμού διαστολής του Al σε σχέση με το Si. Δεν παρατηρούνται άλλου είδους ατέλειες. Για να αντιμετωπίσει αυτό το πρόβλημα ο Υ.Δ. Παναγιώτης Σαρκίρης, τοποθέτησε νέα δείγματα σε λουτρό απεσταγμένου νερού, του οποίου ύψωνε σταδιακά τη θερμοκρασία μέχρι τους 82°C, με ρυθμό 2.5°C/min. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.20:





Εικόνα 4.20: Βοημητοποίηση σε δείγματα αποτελούμενα από φιλμ Al εναποτιθέμενο σε υπόστρωμα Si με τη μέθοδο της εξαχνωσης, με βύθιση των δειγμάτων νερό θερμοκρασίας 82°C

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε τα αποτελέσματα είναι πολύ καλύτερα, ως προς την ομοιομορφία, καθώς δεν παρατηρείται καμία ρωγμή στην επιφάνεια. Η βοημητοποίηση είναι επίσης επιτυχής. Σε δείγματα σαν αυτά που κατασκεύασε ο Υ.Δ. Παναγιώτης Σαρκίρης, δεν επιχειρήσαμε μετρήσεις Raman για καμία ουσία.

#### 4.4 Σύγκριση των δειγμάτων με πρότυπα δείγματα

Όπως είδαμε στην Ενότητα 2.5, τα εμπορικά δείγματα που εξετάστηκαν παρουσίασαν  $LOD > 10^{-7}M$ .

Τα πολυμερικά δείγματα που κατασκευάσαμε με επίστρωση Ag, παρουσιάζουν όλα πολύ χαμηλότερο όριο ανίχνευσης από αυτό. Ειδικότερα για συγκέντρωση  $10^{-6}M$ , για τα δείγματα με μεγάλη τραχύτητα και  $10^{-7}M$  για τα δείγματα με μικρή τραχύτητα, είναι εμφανείς όλες οι κορυφές της R6G, με αποτέλεσμα να έχουμε ένα ακριβές φασματικό αποτύπωμα.

Στα μεταλλικά δείγματα λάβαμε ακριβές φασματικό αποτύπωμα του CV για συγκέντρωση  $10^{-6}M$ .

Καταλαβαίνουμε λοιπόν από τα παραπάνω πως για συγκεντρώσεις ίσες με το LOD των εμπορικών υποστρωμάτων, μπορούμε να ανιχνεύσουμε με μεγάλη ακρίβεια τις ουσίες που μελετήσαμε. Για χαμηλότερες από αυτές, πάλι μπορούμε να ανιχνεύσουμε κάποιες από τις κορυφές τους. Συμπεραίνουμε πως τα δείγματα που κατασκευάστηκαν με επικάλυψη Ag ήταν επιτυχή για την ανίχνευση R6G και CV.

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup> Αποτελέσματα και μελλοντικές προοπτικές

### 5.1 Αποτελέσματα μετρήσεων Raman και LOD των διαφορετικών δειγμάτων

Στην παρούσα εργασία κατασκευάσαμε υποστρώματα δύο ειδών (πλακίδια PMMA εκτραχυμένα με πλάσμα O<sub>2</sub> και επιμεταλλωμένα με Ag και πλακίδια Al εκτραχυμένα με θερμική επεξεργασία και επιμεταλλωμένα με Au). Παρατηρήσαμε ότι λειτουργούν σαν υποσχόμενα υποστρώματα SERS με μεγάλη ευαισθησία.

Παρατίθενται στον Πίνακα 5.1 τα όρια ανίχνευσης της φασματοσκοπίας Raman, που μετρήθηκαν για κάθε δείγμα, ουσία και μήκος κύματος ακτινοβολίας.

Δείγμα	Ουσία	LOD 532nm	LOD 635nm
PMMA plate + 60s O <sub>2</sub> plasma roughening + 40nm Ag	R6G	1x10 <sup>-7</sup> M	
PMMA plate + 60s O <sub>2</sub> plasma roughening + 70nm Ag	R6G	1x10 <sup>-7</sup> M	
PMMA plate + 60s O <sub>2</sub> plasma roughening + 100nm Ag	R6G	1x10 <sup>-7</sup> M	
PMMA plate + 60s O <sub>2</sub> plasma roughening + 130nm Ag	R6G	1x10 <sup>-7</sup> M	
PMMA plate + 3min O <sub>2</sub> plasma roughening + 70nm Ag	R6G	1x10 <sup>-12</sup> M	1x10 <sup>-12</sup> M
PMMA plate + 6min O <sub>2</sub> plasma roughening + 70nm Ag	R6G	1x10 <sup>-8</sup> M	1x10 <sup>-11</sup> M
Al plate + H <sub>2</sub> O treatment + NaOH cleansing + 100nm Au	CV	1x10 <sup>-6</sup> M	

Πίνακας 5.1: LOD των δειγμάτων που μελετήθηκαν, για κάθε μήκος κύματος ακτινοβολίας και κάθε ουσία

Αναφορικά με τον Πίνακα 5.1 πρέπει να επισημάνουμε ότι, για τα δείγματα Al δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για CV χαμηλότερης συγκέντρωσης μετά τον καθαρισμό τους, επομένως με νεότερα πειράματα πιθανώς να μειώσουμε ακόμα περισσότερο το LOD που μετράμε.

Συνολικά τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά, ειδικότερα όταν τα συγκρίνουμε με τις εμπορικές επιφάνειες SERS. Όπως καταλαβαίνουμε από την ανάλυση που έγινε στο Κεφάλαιο 4, υπάρχουν περιθώρια για βελτίωση των υποστρωμάτων.

## 5.2 Προοπτικές προς τη βελτιστοποίηση των υποστρωμάτων PMMA

Αναφορικά με τα υποστρώματα PMMA μπορούμε να πούμε τα εξής. Το σημαντικότερο πρόβλημα που αντιμετωπίσαμε στα συγκεκριμένα δείγματα, ήταν η μόλυνση των δειγμάτων με C, που είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία του παρασιτικού σήματος. Το παρασιτικό αυτό σήμα έκανε τον εντοπισμό των κορυφών της R6G αρκετά δύσκολο. Ως εκ τούτου ο σημαντικότερος μελλοντικός στόχος είναι η ελαχιστοποίηση ή και εξάλειψη τέτοιου είδους σημάτων, έτσι ώστε να μπορούμε να λαμβάνουμε καθαρό το σήμα της ουσίας που επιχειρούμε να ανιχνεύσουμε. Για να εξαιρεθούμε οι μολύνσεις υπάρχουν κάποιες ενέργειες που μπορούμε να επιχειρήσουμε.

Οι μολύνσεις με C προέρχονται από δύο παράγοντες. Ο πρώτος είναι το περιβάλλον στο οποίο φυλάσσονται τα δείγματα και ο δεύτερος οι συνθήκες και το περιβάλλον των διεργασιών κατά τη κατασκευή του.

Όσον αφορά το περιβάλλον φύλαξης καταλαβαίνουμε πως όσο καθαρότερο είναι τόσο ασθενέστερη θα είναι η μόλυνση. Για να το επιτύχουμε αυτό μπορούμε αρχικά να φυλάσσουμε τα δείγματα σε περιβάλλον κενού. Εάν αυτό δεν είναι εφικτό, λόγω κόστους θα πρέπει οι μετρήσεις να γίνονται πολύ σύντομα μετά την κατασκευή του εκάστοτε δείγματος, ώστε να μην έχει επαφή με την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Τέλος κατά τη διαδικασία της μέτρησης και μεταφοράς θα πρέπει να είμαστε εξαιρετικά προσεκτικοί και να έχουμε πάντα υπόψιν μας ότι όσο πραγματοποιούμε περισσότερες μετρήσεις σε ένα δεδομένο δείγμα, τόσο αυτό μολύνεται περισσότερο.

Σχετικά με τις διεργασίες κατασκευής του κάθε δείγματος τα πράγματα είναι λίγο πιο σύνθετα. Η δημιουργία των ενώσεων Ag-C ευνοούνται από τις υψηλές θερμοκρασίες, άρα καταλαβαίνουμε πως για να ελαχιστοποιήσουμε τέτοιου είδους ενώσεις θα πρέπει η θερμοκρασία που αναπτύσσεται κατά κάθε ξεχωριστή διεργασία να ελαχιστοποιηθεί. Η ελαχιστοποίηση της θερμοκρασίας με τη σειρά της μπορεί να επιτευχθεί με διαφοροποίηση των συνθηκών της κάθε διεργασίας. Η διαφοροποίηση όμως αυτή με τη σειρά της έχει επιπτώσεις στην τελική μορφολογία των δειγμάτων. Για να επιτύχουμε λοιπόν όμοια μορφολογία με αυτή που πραγματοποιήθηκε σε αυτή την εργασία, με διαφορετικές συνθήκες, θα πρέπει να πραγματοποιηθούν πολλά πειράματα, χωρίς να γνωρίζουμε αν τα αποτελέσματα θα είναι ποτέ ίδια.

## 5.3 Προοπτικές προς τη βελτιστοποίηση των υποστρωμάτων AI

Τα μεταλλικά (AI) δείγματα δεν είχαν την ίδια επιτυχία με τα δείγματα PMMA. Χρησιμοποιώντας τα δείγματα AI δεν ανιχνεύθηκε R6G, αλλά μόνο CV σε συγκέντρωση  $10^{-6}$  M. Παρόλα αυτά η μορφολογία τους, όπως μπορούμε να δούμε από τις εικόνες SEM, είναι πολλά υποσχόμενη.

Τα δείγματα αυτά φαίνονται να είναι πολύ ευαίσθητα κατά τη διαδικασία κατασκευής τους, με τη θερμοκρασία του λουτρού νερού και τον χρόνο εμβάπτισής τους να έχει καθοριστικό ρόλο στην τελική μορφολογία των επιφανειών. Επομένως, για τη βελτιστοποίηση των επιφανειών και του ορίου ανίχνευσης που παρουσιάζουν, απαιτείται η βελτιστοποίηση αυτών των δύο παραμέτρων. Τα βήματα προς αυτή τη κατεύθυνση έχουν ήδη ξεκινήσει, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, από τον Υ.Δ. Παναγιώτη Σαρκίρη.

#### **5.4 Μελλοντικές προοπτικές ως προς την ανίχνευση εκρηκτικών ουσιών**

Οι ουσίες που επιλέξαμε προς ανίχνευση, αποτελούν κοινούς δείκτες, οι οποίοι δεν παρουσιάζουν κάποιο ενδιαφέρον στην ανίχνευση τους. Η επιλογή τους έγινε με βάση τα χαρακτηριστικά σήματα Raman που παρουσιάζουν, ώστε να επιβεβαιώσουμε την επιτυχία που έχουν οι επιφάνειες που χρησιμοποιήσαμε στο φαινόμενο SERS.

Αφού βελτιστοποιήσουμε τα δύο αυτά είδη των δειγμάτων μένει να αξιολογήσουμε την επιτυχία τους στην ανίχνευση εκρηκτικών και τοξικών ουσιών. Σημαντικός παράγοντας για να θεωρηθούν επιτυχή τα δείγματα μας είναι να παρουσιάζουν πολύ χαμηλό όριο ανίχνευσης, καθώς τέτοιου είδους ουσίες είναι επιβλαβείς και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Τέλος μένει να επιτύχουμε να ανιχνεύσουμε τέτοιες ουσίες και στον αέρα και όχι μόνο σε υδατικό διάλυμα, όπως επιχειρήσαμε σε αυτή την εργασία. Αυτό γιατί η χρήση τους σε πραγματικές συσκευές ανίχνευσης απαιτεί την ανίχνευση στον αέρα, καθώς εκεί βρίσκονται τα ίχνη των επιβλαβών ουσιών.



## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Moram, S. S. B., Byram, C., Shibu, S. N., Chilukamarri, B. M., & Soma, V. R. (2018). Ag/Au Nanoparticle-Loaded Paper-Based Versatile Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates for Multiple Explosives Detection. *ACS Omega*, 3(7), 8190–8201.
- [2] Mun, C., Linh, V. T. N., Kwon, J.-D., Jung, H. S., Kim, D.-H., & Park, S.-G. (2019). Highly Sensitive and Selective Nanogap-Enhanced SERS Sensing Platform. *Nanomaterials*, 9(4), 619.
- [3] Satya Bharati, M. S., Chandu, B., & Rao, S. V. (2019). Explosives sensing using Ag–Cu alloy nanoparticles synthesized by femtosecond laser ablation and irradiation. *RSC Advances*, 9(3), 1517–1525.
- [4] Caldwell, J. D., Glembocki, O., Bezares, F. J., Bassim, N. D., Rendell, R. W., Feygelson, M., ... Hosten, C. (2011). Plasmonic Nanopillar Arrays for Large-Area, High-Enhancement Surface-Enhanced Raman Scattering Sensors. *ACS Nano*, 5(5), 4046–4055.
- [5] Kiraly, B., Yang, S., & Huang, T. J. (2013). Multifunctional porous silicon nanopillar arrays: antireflection, superhydrophobicity, photoluminescence, and surface-enhanced Raman scattering. *Nanotechnology*, 24(24), 245704.
- [6] Park, S.-G., Mun, C., Xiao, X., Braun, A., Kim, S., Giannini, V., ... Kim, D.-H. (2017). Surface Energy-Controlled SERS Substrates for Molecular Concentration at Plasmonic Nanogaps. *Advanced Functional Materials*, 27(41), 1703376.
- [7] Xu, L., Liu, H., Zhou, H., & Hong, M. (2021). One-step fabrication of metal nanoparticles on polymer film by femtosecond LIPAA method for SERS detection. *Talanta*, 228, 122204. doi:10.1016/j.talanta.2021.122204
- [8] Chung, A. J., Huh, Y. S., & Erickson, D. (2011). Large area flexible SERS active substrates using engineered nanostructures. *Nanoscale*, 3(7), 2903.
- [9] Schmidt, M. S., Hübner, J., & Boisen, A. (2011). Large Area Fabrication of Leaning Silicon Nanopillars for Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *Advanced Materials*, 24(10), OP11–OP18.
- [10] McQuillan, A. J. (2009). The discovery of surface-enhanced Raman scattering. *Notes and Records of the Royal Society*, 63(1), 105–109.
- [11] Nguyen, H., Park, J., Kang, S., & Kim, M. (2015). Surface Plasmon Resonance: A Versatile Technique for Biosensor Applications. *Sensors*, 15(5), 10481–10510.
- [12] R.W. Wood (1902) XLII. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 4:21, 396-402.
- [13] E. Kretschmann, H. Raether, Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light, *Z. Naturforsch.* 23A (1968)2135–2136.

- [14] A. Otto, Excitation of surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection, *Z. Physik* 216 (1968) 398–410.
- [15] Homola, J., Yee, S. S., & Gauglitz, G. (1999). Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 54(1-2), 3–15.
- [16] Xi X and Liang C (2021) Perspective of Future SERS Clinical Application Based on Current Status of Raman Spectroscopy Clinical Trials. *Front. Chem.* 9:665841.
- [17] Kroto, H. (2009). Old Spectroscopists Forget a Lot but They do Remember Their Lines. *Frontiers of Molecular Spectroscopy*, 1–12.
- [18] Herrmann, R., & Onkelinx, C. (1986). Quantities and units in clinical chemistry: Nebulizer and flame properties in flame emission and absorption spectrometry (Recommendations 1986). *Pure and Applied Chemistry*, 58(12), 1737–1742.
- [19] Mochalov, L. et. al. (2020). Optical emission spectroscopy of lead sulfide films plasma deposition. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118629.
- [20] Gardiner, D.J. (1989). *Practical Raman spectroscopy*. Springer-Verlag. ISBN 978-0-387-50254-0.
- [21] Huang, Z. et. al. (2013). Quantitative Determination of Citric Acid in Seminal Plasma by Using Raman Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 67(7), 757–760.
- [22] Takalo J. et. el. (2015). Separating counterfeit and genuine euro banknotes using time-resolved Raman spectroscopy. *ResearchGate*.
- [23] Fleischmann, M., Hendra, P. J., & McQuillan, A. J. (1974). Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26(2), 163–166.
- [24] Jeanmaire, D. L., & Van Duyne, R. P. (1977). Surface raman spectroelectrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 84(1), 1–20.
- [25] Albrecht, M. G., & Creighton, J. A. (1977). Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 99(15), 5215–5217.
- [26] S. Zeng; Baillargeat, Dominique; Ho, Ho-Pui; Yong, Ken-Tye (2014). Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications. *Chemical Society Reviews*. 43 (10): 3426–3452.
- [27] Valerio Flavio Gili. All-dielectric nonlinear nanophotonics. *Material chemistry*. Université SorbonneParis Cité, 2018. English. NNT : 2018USPCD012. tel-02329466.
- [28] Zeng, S. et. al. (2013). Size dependence of Au NP-enhanced surface plasmon resonance based on differential phase measurement. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 1128–1133.
- [29] Gupta, B. D., Pathak, A., & Semwal, V. (2019). Carbon-Based Nanomaterials for Plasmonic Sensors: A Review. *Sensors*, 19(16), 3536.

- [30] Amendola, V., Pilot, R., Frascioni, M., Maragò, O. M., & Iatì, M. A. (2017). Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(20), 203002.
- [31] Sharma, B., Frontiera, R. R., Henry, A.-I., Ringe, E., & Van Duyne, R. P. (2012). SERS: Materials, applications, and the future. *Materials Today*, 15(1-2), 16–25.
- [32] Yang, S., Dai, X., Stogin, B. B., & Wong, T.-S. (2015). Ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering detection in common fluids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(2), 268–273
- [33] Amendola, V.; Meneghetti, M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11, 3805–3821.
- [34] Amendola, V.; Meneghetti, M. What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 3027–3046.
- [35] López-Lorente, Á.I. Recent developments on gold nanostructures for surface enhanced Raman spectroscopy: Particle shape, substrates and analytical applications. A review. *Anal. Chim. Acta* 2021, 1168, 338474.
- [36] Kahl, M.; Voges, E.; Kostrewa, S.; Viets, C.; Hill, W. Periodically structured metallic substrates for SERS. *Sens. Actuators B Chem.* 1998, 51, 285–291.
- [37] Šakalys, R.; Kho, K.W.; Keyes, T.E. A reproducible, low cost microfluidic microcavity array SERS platform prepared by soft lithography from a 2 photon 3D printed template. *Sens. Actuators B Chem.* 2021, 340, 129970.
- [38] Ham, J.; Yun, B.J.; Koh, W.-G. SERS-based biosensing platform using shape-coded hydrogel microparticles incorporating silver nanoparticles. *Sens. Actuators B Chem.* 2021, 341, 129989.
- [39] Yarakı, M.T.; Tan, Y.N. Metal nanoparticles-enhanced biosensors: Synthesis, design and applications in fluorescence enhancement and surface-enhanced Raman scattering. *Chem. Asian J.* 2020, 15, 3180–3208.
- [40] Song, J.; Duan, B.; Wang, C.; Zhou, J.; Pu, L.; Fang, Z.; Wang, P.; Lim, T.T.; Duan, H. SERS-encoded nanogapped plasmonic nanoparticles: Growth of metallic nanoshell by templating redox-active polymer brushes. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 6838–6841.
- [41] Amendola, V.; Scaramuzza, S.; Litti, L.; Meneghetti, M.; Zuccolotto, G.; Rosato, A.; Nicolato, E.; Marzola, P.; Fracasso, G.; Anselmi, C.; et al. Magneto-plasmonic Au-Fe alloy nanoparticles designed for multimodal SERS-MRI-CT imaging. *Small* 2014, 10, 2476–2486.
- [42] Feng, J.; Wu, X.; Ma, W.; Kuang, H.; Xu, L.; Xu, C. A SERS active bimetallic core-satellite nanostructure for the ultrasensitive detection of Mucin-1. *Chem. Commun.* 2015, 51, 14761–14763.

- [43] Wu, L.-A.; Li, W.-E.; Lin, D.-Z.; Chen, Y.-F. Three-dimensional SERS substrates formed with plasmonic core-satellite nanostructures. *Sci. Rep.* 2017, 7, 13066.
- [44] Liebig, F.; Henning, R.; Sarhan, R.M.; Prietzel, C.; Bargheer, M.; Koetz, J. A new route to gold nanoflowers. *Nanotechnology* 2018, 29, 185603.
- [45] Patel, A.S.; Juneja, S.; Kanaujia, P.K.; Maurya, V.; Prakash, G.V.; Chakraborti, A.; Bhattacharya, J. Gold nanoflowers as efficient hosts for SERS based sensing and bio-imaging. *Nano-Struc. Nano-Objects* 2018, 16, 329–336.
- [46] He, S.; Chua, J.; Tan, E.K.M.; Kah, J.C.Y. Optimizing the SERS enhancement of a facile gold nanostar immobilized paper-based SERS substrate. *RSC Adv.* 2017, 7, 16264–16272.
- [47] Indrasekara, A.S.D.S.; Meyers, S.; Shubeita, S.; Feldman, L.C.; Gustafsson, T.; Fabris, L. Gold nanostar substrates for SERS-based chemical sensing in the femtomolar regime. *Nanoscale* 2014, 6, 8891–8899.
- [48] Hatab, N.A.; Rouleau, C.M.; Retterer, S.T.; Eres, G.; Hatzinger, P.B.; Gu, B. An integrated portable Raman sensor with nanofabricated gold bowtie array substrates for energetics detection. *Analyst* 2011, 136, 1697–1702.
- [49] Zhang, J.; Irannejad, M.; Cui, B. Bowtie nanoantenna with single-digit nanometer gap for surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Plasmonics* 2015, 10, 831–837.
- [50] Dong, J.; Zhao, X.; Gao, W.; Han, Q.; Qi, J.; Wang, Y.; Guo, S.; Sun, M. Nanoscale vertical arrays of gold nanorods by self-assembly: Physical mechanism and application. *Nanoscale Res. Lett.* 2019, 14, 118.
- [51] Ponlamuangdee, K.; Hornyak, G.L.; Bora, T.; Bamrungsap, S. Graphene oxide/gold nanorod plasmonic paper—A simple and cost-effective SERS substrate for anticancer drug analysis. *New J. Chem.* 2020, 44, 14087–14094.
- [52] Wang, X.; Bai, X.; Pang, Z.; Zhu, J.; Wu, Y.; Yang, H.; Qi, Y.; Wen, X. Surface-enhanced Raman scattering by composite structure of gold nanocube-PMMA-gold film. *Opt. Mater. Express* 2019, 9, 1872–1881.
- [53] Lin, S.; Lin, X.; Shang, Y.; Han, S.; Hasi, W.; Wang, L. Self-assembly of faceted gold nanocrystals for surface-enhanced Raman scattering application. *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 24714–24722.
- [54] Lee, D.; Yoon, S. Gold nanocube–nanosphere dimers: Preparation, plasmon coupling, and surface-enhanced Raman scattering. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 7873–7882.
- [55] Joseph, V.; Matschulat, A.; Polte, J.; Rolf, S.; Emmerling, F.; Kneipp, J. SERS enhancement of gold nanospheres of defined size: SERS enhancement of gold nanospheres of defined size. *J. Raman Spectrosc.* 2011, 42, 1736–1742.
- [56] Lee, W.; Lee, S.Y.; Briber, R.M.; Rabin, O. Self-assembled SERS substrates with tunable surface plasmon resonances. *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21, 3424–3429.

- [57] Félidj, N.; Aubard, J.; Lévi, G.; Krenn, J.R.; Salerno, M.; Schider, G.; Lamprecht, B.; Leitner, A.; Aussenegg, F.R. Controlling the optical response of regular arrays of gold particles for surface-enhanced Raman scattering. *Phys. Rev. B Condens. Matter* 2002, 65, 075419.
- [58] Hossain, M.K. Nanoassembly of gold nanoparticles: An active substrate for size-dependent surface-enhanced Raman scattering. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2020, 242, 118759.
- [59] Weber, V.; Feis, A.; Gellini, C.; Pilot, R.; Salvi, P.R.; Signorini, R. Far- and near-field properties of gold nanoshells studied by photoacoustic and surface-enhanced Raman spectroscopies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 21190–21197.
- [60] Jeong, S.; Kim, M.-W.; Jo, Y.-R.; Kim, N.-Y.; Kang, D.; Lee, S.Y.; Yim, S.-Y.; Kim, B.-J.; Kim, J.H. Hollow porous gold nanoshells with controlled nanojunctions for highly tunable plasmon resonances and intense field enhancements for surface-enhanced Raman scattering. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 44458–44465.
- [61] Park, T.-H.; Jang, D.-J. Laser-induced fabrication of porous gold nanoshells. *Nanoscale* 2018, 10, 20108–20112.
- [62] Yang, J.-M.; Jin, L.; Pan, Z.-Q.; Zhou, Y.; Liu, H.-L.; Ji, L.-N.; Xia, X.-H.; Wang, K. Surface-enhanced Raman scattering probing the translocation of DNA and amino acid through plasmonic nanopores. *Anal. Chem.* 2019, 91, 6275–6280.
- [63] Kim, W.H.; Lee, J.U.; Song, S.; Kim, S.; Choi, Y.J.; Sim, S.J. A label-free, ultra-highly sensitive and multiplexed SERS nanoplasmonic biosensor for miRNA detection using a head-flocked gold nanopillar. *Analyst* 2019, 144, 1768–1776.
- [64] Wei, X.; Su, S.; Guo, Y.; Jiang, X.; Zhong, Y.; Su, Y.; Fan, C.; Lee, S.-T.; He, Y. A molecular beacon-based signal-off surface-enhanced Raman scattering strategy for highly sensitive, reproducible, and multiplexed DNA detection. *Small* 2013, 9, 2493–2499.
- [65] Ye, S.; Wang, M.; Wang, Z.; Zhang, N.; Luo, X. A DNA-linker-DNA bifunctional probe for simultaneous SERS detection of miRNAs via symmetric signal amplification. *Chem. Commun.* 2018, 54, 7786–7789.
- [66] Dardir, K.; Wang, H.; Martin, B.E.; Atzampou, M.; Brooke, C.B.; Fabris, L. SERS nanoprobe for intracellular monitoring of viral mutations. *J. Phys. Chem. C* 2020, 124, 3211–3217.
- [67] Fazio, B.; D'Andrea, C.; Foti, A.; Messina, E.; Irrera, A.; Donato, M.G.; Villari, V.; Micali, N.; Maragò, O.M.; Gucciardi, P.G. SERS detection of Biomolecules at Physiological pH via aggregation of Gold Nanorods mediated by Optical Forces and Plasmonic Heating. *Sci. Rep.* 2016, 6, 26952.
- [68] Brulé, T.; Bouhelier, A.; Dereux, A.; Finot, E. Discrimination between single protein conformations using dynamic SERS. *ACS Sens.* 2016, 1, 676–680.
- [69] Zengin, A.; Tamer, U.; Caykara, T. A SERS-based sandwich assay for ultrasensitive and selective detection of Alzheimer's tau protein. *Biomacromolecules* 2013, 14, 3001–3009.

- [70] Bando, K.; Smith, N.I.; Ando, J.; Fujita, K.; Kawata, S. Analysis of dynamic SERS spectra measured with a nanoparticle during intracellular transportation in 3D. *J. Opt.* 2015, 17, 114023.
- [71] Liu, Q.; Wang, J.; Wang, B.; Li, Z.; Huang, H.; Li, C.; Yu, X.; Chu, P.K. Paper-based plasmonic platform for sensitive, noninvasive, and rapid cancer screening. *Biosens. Bioelectron.* 2014, 54, 128–134.
- [72] Wu, X.; Xia, Y.; Huang, Y.; Li, J.; Ruan, H.; Chen, T.; Luo, L.; Shen, Z.; Wu, A. Improved SERS-active nanoparticles with various shapes for CTC detection without enrichment process with supersensitivity and high specificity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 19928–19938.
- [73] Bodelón, G.; Montes-García, V.; Fernández-López, C.; Pastoriza-Santos, I.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L.M. Au@pNIPAM SERS tags for multiplex immunophenotyping cellular receptors and imaging tumor cells. *Small* 2015, 11, 4149–4157.
- [74] Willner, M.R.; McMillan, K.S.; Graham, D.; Vikesland, P.J.; Zagnoni, M. Surface-enhanced Raman scattering based microfluidics for single-cell analysis. *Anal. Chem.* 2018, 90, 12004–12010.
- [75] Plou, J.; García, I.; Charconnet, M.; Astobiza, I.; García-Astrain, C.; Matricardi, C.; Mihi, A.; Carracedo, A.; Liz-Marzán, L.M. Multiplex SERS detection of metabolic alterations in tumor extracellular media. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30, 1910335.
- [76] Managò, S.; Zito, G.; Rogato, A.; Casalino, M.; Esposito, E.; De Luca, A.C.; De Tommasi, E. Bioderived three-dimensional hierarchical nanostructures as efficient surface-enhanced Raman scattering substrates for cell membrane probing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 12406–12416.
- [77] De Luca, A.C.; Reader-Harris, P.; Mazilu, M.; Mariggìò, S.; Corda, D.; Di Falco, A. Reproducible surface-enhanced Raman quantification of biomarkers in multicomponent mixtures. *ACS Nano* 2014, 8, 2575–2583.
- [78] Tian, Y.-F.; Ning, C.-F.; He, F.; Yin, B.-C.; Ye, B.-C. Highly sensitive detection of exosomes by SERS using gold nanostar@Raman reporter@nanoshell structures modified with a bivalent cholesterol-labeled DNA anchor. *Analyst* 2018, 143, 4915–4922.
- [79] Managò, S.; Tramontano, C.; Cave, D.D.; Chianese, G.; Zito, G.; De Stefano, L.; Terracciano, M.; Lonardo, E.; De Luca, A.C.; Rea, I. SERS quantification of Galunisertib delivery in colorectal cancer cells by plasmonic-assisted diatomite nanoparticles. *Small* 2021, 17, e2101711.
- [80] Das, G.M.; Managò, S.; Mangini, M.; De Luca, A.C. Biosensing Using SERS Active Gold Nanostructures. *Nanomaterials* 2021, 11, 2679.
- [81] Almeahmadi, L.M.; Curley, S.M.; Tokranova, N.A.; Tenenbaum, S.A.; Lednev, I.K. Surface enhanced Raman spectroscopy for single molecule protein detection. *Sci. Rep.* 2019, 9, 12356.

- [82] Calderon, N. Z., Ampuero, J. L., La Rosa-Toro, A., & Pujada, B. R. (2018). Influence of substrate temperature on the properties of Ag-C films produced by DC Magnetron Sputtering. *Journal of Physics: Conference Series*, 1143, 012027
- [83] Shvalya V., Filipiil, G., Zava, Za, J., Abdulhalim, I. and Cvelbar, U., Surface-enhanced Raman spectroscopy for chemical and biological sensing using nanoplasmonics: The relevance of interparticle spacing and surface morphology. *Appl. Phys. Rev.* **2020**, 7, 031307
- [84] Wackerbarth, H., Gundrum, L., Salb, C., Christou, K., & Viöl, W. (2010). Challenge of false alarms in nitroaromatic explosive detection—a detection device based on surface-enhanced Raman spectroscopy. *Applied Optics*, 49(23), 4367
- [85] Kneipp, K., Wang, Y., Dasari, R. R., Feld, M. S., Gilbert, B. D., Janni, J., & Steinfeld, J. I. (1995). Near-infrared surface-enhanced Raman scattering of trinitrotoluene on colloidal gold and silver. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 51(12), 2171–2175
- [86] Hatab, N. A., Eres, G., Hatzinger, P. B., & Gu, B. (2010). Detection and analysis of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) in environmental samples by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(10), 1131–1136
- [87] Botti, S., Carpanese, M., Cantarini, L., Giubileo, G., Lazic, V., Jovicevic, S., ... Puiu, A. (2010). Trace detection of explosive compounds by different laser-based techniques at the ENEA Laboratories. *Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, and Explosives (CBRNE) Sensing XI*
- [88] Fang, X., & Ahmad, S. R. (2009). Detection of explosive vapour using surface-enhanced Raman spectroscopy. *Applied Physics B*, 97(3), 723–726
- [89] Wang, F., Widejko, R. G., Yang, Z., Nguyen, K. T., Chen, H., Fernando, L. P., ... Anker, J. N. (2012). Surface-Enhanced Raman Scattering Detection of pH with Silica-Encapsulated 4-Mercaptobenzoic Acid-Functionalized Silver Nanoparticles. *Analytical Chemistry*, 84(18), 8013–8019
- [90] Pilot, Signorini, Durante, Orian, Bhamidipati, & Fabris. (2019). A Review on Surface-Enhanced Raman Scattering. *Biosensors*, 9(2), 57
- [91] Kahl, M., Voges, E., Kostrewa, S., Viets, C., & Hill, W. (1998). Periodically structured metallic substrates for SERS. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 51(1-3), 285–291
- [92] Cerf, A., Molnár, G., & Vieu, C. (2009). Novel Approach for the Assembly of Highly Efficient SERS Substrates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(11), 2544–2550
- [93] Wu, K., Nguyen, L. Q., Rindzevicius, T., Keller, S. S., & Boisen, A. (2019). Wafer-Scale Polymer-Based Transparent Nanocorals with Excellent Nanoplasmonic Photothermal Stability for High-Power and Superfast SERS Imaging. *Advanced Optical Materials*, 1901413
- [94] Zang et al. (2021). Facile fabrication of Au nanoworms covered polyethylene terephthalate (PET) film: Towards flexible SERS substrates. *Materials Letters*, 294, 129643

- [95] Azziz, A.; Safar, W.; Xiang, Y.; Edely, M.; de la Chapelle, M.L. Sensing performances of commercial SERS substrates. *J. Mol. Struct.* 2022, 12, 1248
- [96] Liu, X., Zhao, L., Shen, H., Xu, H., & Lu, L. (2011). Ordered gold nanoparticle arrays as surface-enhanced Raman spectroscopy substrates for label-free detection of nitroexplosives. *Talanta*, 83(3), 1023–1029
- [97] Zhou, H., Zhang, Z., Jiang, C., Guan, G., Zhang, K., Mei, Q., ... Wang, S. (2011). Trinitrotoluene Explosive Lights up Ultrahigh Raman Scattering of Nonresonant Molecule on a Top-Closed Silver Nanotube Array. *Analytical Chemistry*, 83(18), 6913–6917
- [98] C.J. McHugh, et al., Selective functionalisation of TNT for sensitive detection by SERRS, *Chem. Commun.* 6 (2002) 580-581.
- [99] Huang, D., Cui, J., & Chen, X. (2014). A morpholinium surfactant crystallization induced formation of Au nanoparticle sheet-like assemblies with uniform SERS activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 456, 100–107
- [100] Mao, A., Jin, X., Gu, X., Wei, X., & Yang, G. (2012). Rapid, green synthesis and surface-enhanced Raman scattering effect of single-crystal silver nanocubes. *Journal of Molecular Structure*, 1021, 158–161