



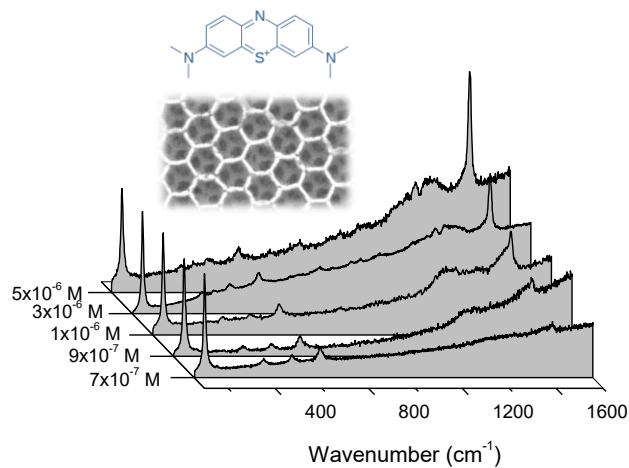
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών

— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

Διπλωματική Εργασία ΠΜΣ  
Ειδίκευσης στη Φυσική των Υλικών

## Ενίσχυση σκέδασης Raman σε φωτονικούς κρυστάλλους $\text{TiO}_2$ τροποποιημένους με νανοκολλοειδή οξειδίου γραφενίου



Παπαδάκης Δημήτριος

Επιβλέπων Καθηγητής: Βλάσης Λυκοδήμος

Αθήνα 2019

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

---

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών του Τμήματος Φυσικής του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, στον Τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή Βλάση Λυκοδήμου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω καταρχάς τον κ. Λυκοδήμο για τη καθοδήγησή του, την αφοσίωση και τον ενθουσιασμό του για την κατανόηση φυσικών μηχανισμών, αλλά κυρίως για την ποιότητα της συνεργασίας μας. Ένα πραγματικά μεγάλο μέρος της εργασίας οφείλεται στη βοήθεια και στήριξη των υποψήφιων διδασκόντων Αλεξία Τουμαζάτου και Αγγελική Διαμαντοπούλου. Η εξοικείωση με τον εργαστηριακό εξοπλισμό καθώς και η συνεργασία μας στη διεξαγωγή των πειραμάτων και οι καθημερινές συζητήσεις περί αυτών, διαμόρφωσαν σε μεγάλο βαθμό τη πορεία της εργασίας. Ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Δ. Παλλέ για την βοήθεια στις μετρήσεις micro-Raman που πραγματοποιήθηκαν στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών και τον Δρ. Η. Σακέλλη για τις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας που πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δ». Τέλος, ευχαριστώ πολύ τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, Καθηγητή Ν. Στεφάνου και Επίκουρο Καθηγητή Ε. Συσκάκη για τις συμβουλές και την καθοδήγησή τους κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μαθημάτων.

# Περιεχόμενα

Περιεχόμενα.....	3
Περίληψη.....	5
Abstract .....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1-Εισαγωγή .....	7
1.1 Φαινόμενο SERS-Βασικές αρχές.....	7
1.2 SERS σε μέταλλα.....	7
1.3 SERS σε ημιαγωγούς.....	10
1.3.1 Φωτονικοί κρύσταλλοι.....	12
1.3.2 Νανοϋλικά γραφενίου ως υπόστρωμα SERS.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – Πειραματικές Μέθοδοι.....	16
2.1 Σύνθεση φωτονικών κρυστάλλων $TiO_2$ .....	16
2.1.1 Εναπόθεση πολυμερικής μήτρας.....	16
2.1.2 Οπτικές ιδιότητες οπαλίων .....	17
2.1.3 Σύνθεση φωτονικών υμενίων $TiO_2$ .....	18
2.1.4 Επιφανειακή τροποποίηση με νανοφύλλα GO .....	19
2.1.5 Εναπόθεση μεσοπορωδών υμενίων $TiO_2$ .....	19
2.2 Μορφολογία, δομικές και οπτικές ιδιότητες .....	20
2.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	20
2.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης .....	21
2.2.3 Οπτική φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού.....	22
2.2.4 Φασματοσκοπία micro-Raman.....	25
2.3 Προσρόφηση-αλληλεπίδραση αναλύτη-υποστρώματος.....	26
2.3.1 Υπόστρωμα $TiO_2$ .....	26
2.3.2 Αναλύτης - Κυανό του μεθυλενίου .....	29
2.3.3 Αλληλεπίδραση αναλύτη – $TiO_2$ .....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – Αποτελέσματα και Συζήτηση .....	33
3.1 Μορφολογία φωτονικών κρυστάλλων $TiO_2$ .....	33
3.2 Δομικές ιδιότητες.....	34
3.3 Οπτικές Ιδιότητες.....	36

3.4 SERS σε φωτονικούς κρυστάλλους nanoGO-TiO <sub>2</sub> .....	39
3.4.1 Θερμική αναγωγή των φωτονικών κρυστάλλων GO-TiO <sub>2</sub> .....	45
3.4.2 Ελάχιστη εντοπίσιμη συγκέντρωση MB .....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – Συμπεράσματα και προοπτικές .....	48
Βιβλιογραφία.....	49

## Περίληψη

Το φαινόμενο επιφανειακής ενίσχυσης της σκέδασης Raman (Surface Enhanced Raman Scattering–SERS) αποτελεί μία ιδιαίτερα ευαίσθητη αναλυτική μέθοδο που δίνει τη δυνατότητα ανίχνευσης και απεικόνισης οργανικών ουσιών έως το επίπεδο ενός απλού μορίου. Παρά τον υψηλό παράγοντα ενίσχυσης που επιτυγχάνεται μέσω του εντοπισμένου επιφανειακού πλάσμονικού συντονισμού νανοδομημένων μετάλλων, τα αντίστοιχα υποστρώματα SERS χαρακτηρίζονται από υψηλό κόστος, μικρή σταθερότητα, χαμηλή βιοσυμβατότητα και αδυναμία επαναχρησιμοποίησης. Η ανάπτυξη διηλεκτρικών υποστρωμάτων SERS ημιαγωγών με κατάλληλα διαμορφωμένα μορφολογικά χαρακτηριστικά και ηλεκτρονικές ιδιότητες προσελκύει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια ως μια υποσχόμενη εναλλακτική προσέγγιση σε σχέση με τα συμβατικά μεταλλικά υποστρώματα, ιδιαίτερα σε εφαρμογές όπου δεν απαιτείται υψηλή ευαισθησία.

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η εφαρμογή επιφανειακά τροποποιημένων φωτονικών κρυστάλλων  $\text{TiO}_2$  με νανοκολλοειδή γραφενίου ( $\text{nanogo}$ ) ως αποδοτικά υποστρώματα SERS απουσία πλάσμονικής ενίσχυσης. Μελετήθηκαν φωτονικοί κρύσταλλοι  $\text{TiO}_2$  με τη μορφολογία αντιστρόφου οπαλίου τριών διαφορετικών διαμέτρων με φωτονικά χάσματα 435, 502, και 646 nm για την ανίχνευση του πρότυπου αναλύτη κυανού του μεθυλενίου με διέγερση laser στα 488, 514, 633 και 785 nm. Την καλύτερη απόδοση παρουσίασε ο φωτονικός κρύσταλλος με χάσμα στα 435 nm για τα laser μήκους κύματος 488 και 514 nm λόγω του συντονισμού της συχνότητας διέγερσης με την περιοχή αργών φωτονίων, όπου η αργή διάδοση του προσπίπτοντος φωτός έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πολλαπλών ανακλάσεων στα νανοκρυσταλλικά τοιχώματα τιτανίας στα οποία βρίσκονται προσροφημένα τα μόρια αναλύτη και την αύξηση του σήματος Raman. Επιπρόσθετη συνεισφορά παρατηρήθηκε μέσω της χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του αναλύτη και υποστρώματος  $\text{TiO}_2$ . Επιφανειακή τροποποίηση των φωτονικών κρυστάλλων  $\text{TiO}_2$  με νανοφύλλα GO είχε ως αποτέλεσμα τη δραστική αύξηση της απόδοσης SERS κατά μια τάξη μεγέθους υποδεικνύοντας σημαντική συνέργεια μεταξύ GO και φωτονικών κρυστάλλων  $\text{TiO}_2$ . Η ενίσχυση αυτή μπορεί να συσχετιστεί με την αυξημένη προσρόφηση μορίων του αναλύτη μέσω επιφανειακών ομάδων οξυγόνου και της σύζευξης π-π στην επιφάνεια του υποστρώματος αλλά και μέσω της διεπιφανειακής μεταφοράς φορτίου μεταξύ GO και του συστήματος αναλύτη- $\text{TiO}_2$ . Συνδυάζοντας τους παραπάνω μηχανισμούς ενίσχυσης, η ελάχιστη συγκέντρωση MB που εντοπίστηκε ήταν  $7 \times 10^{-7}$  M στα 514 nm, από τις χαμηλότερες που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία στην ανίχνευση SERS του κυανού του μεθυλενίου με διηλεκτρικά υποστρώματα. Η τροποποίηση φωτονικών κρυστάλλων  $\text{TiO}_2$  με κατάλληλα νανοϋλικά, όπως το οξείδιο του γραφενίου, ανοίγει σημαντικές προοπτικές για την ανάπτυξη αποδοτικών, ανακυκλώσιμων, φιλικών προς το περιβάλλον υποστρωμάτων SERS χαμηλού κόστους, με δυνατότητα αυτό-καθαρισμού μέσω του μηχανισμού της φωτοκατάλυσης.

## Abstract

Surface enhanced Raman scattering (SERS) has been established as a highly sensitive analytical technique with unprecedented resolution in the identification of minute amounts of analytes reaching the level of single molecule detection and imaging. Despite the marked progress in the field, fabrication of low cost, recyclable and biocompatible SERS substrates based on the local field and radiation enhancement generated by the localized surface plasmon resonance (LSPR) of coinage metals has been a key challenge for the implementation of practical SERS applications. The development of dielectric nanostructures with suitably modified morphology and electronic properties has been attracting particular research interest as a promising means to alleviate the major shortcomings of conventional metallic SERS substrates, especially in applications where ultrasensitive detection is not a prerequisite.

In this work, surface modified TiO<sub>2</sub> photonic crystals by graphene oxide nanocolloids (nanoGO) were explored as efficient, plasmon-free SERS substrates. TiO<sub>2</sub> photonic crystals in the form of inverse opals for three different diameters with photonic gaps (stop bands) of 435, 502, και 646 nm were applied for the detection of methylene blue as model analyte at variable laser excitations of 488, 514, 633 και 785 nm. The best performance was observed for the photonic crystal with 435 stop band at 488 and 514 nm due to the close match of the laser excitation with the slow photon spectral region. In that case, slow light propagation results in multiple light scattering at the nanocrystalline titania walls, where the analyte molecules are adsorbed, leading to the effective extension of the path length of incident photons and the Raman amplification. Additional contribution was identified by the chemical interaction of the analyte molecules with the semiconducting substrate. Surface functionalization of the TiO<sub>2</sub> photonic crystals with nanoGO sheets resulted in a marked increase of the SERS performance by one order of magnitude indicative of significant synergy. This enhancement can be related to the increased adsorption of the analyte molecules by means of surface oxygen groups and  $\pi$ - $\pi$  interactions on the substrate and the interfacial charge transfer between GO and the analyte-TiO<sub>2</sub> system. Optimal combination of these mechanisms resulted in a limit of detection reaching  $7 \times 10^{-7}$  M at 514 nm, one of the lowest reported in the literature for SERS detection of MB on dielectric substrates, paving the way for the development of efficient self-cleaning dielectric SERS by means of their photocatalytic properties.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1-Εισαγωγή

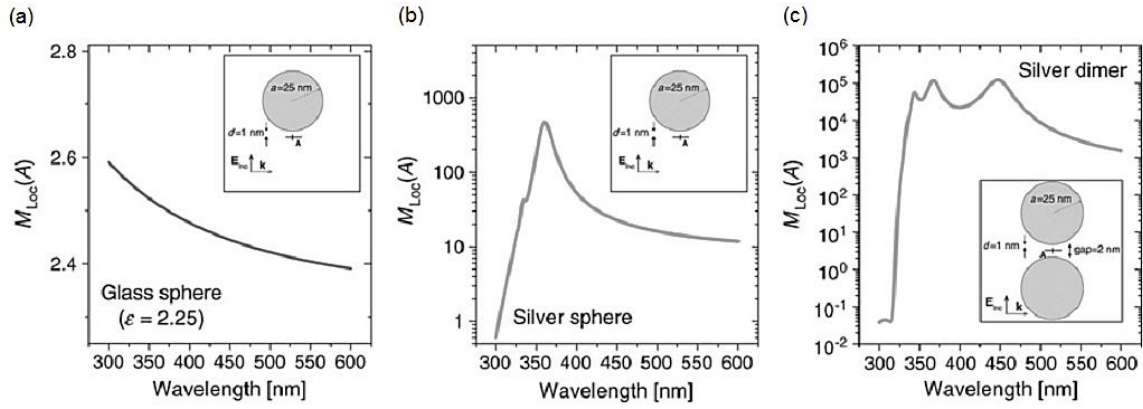
## 1.1 Φαινόμενο SERS-Βασικές αρχές

Το φαινόμενο επιφανειακής ενίσχυσης της σκέδασης Raman (Surface Enhanced Raman Scattering–SERS) αποτελεί μία ιδιαίτερα ευαίσθητη τεχνική που μπορεί να ενισχύσει την εγγενώς ασθενή σκέδαση Raman κατά πολλές τάξεις μεγέθους δίνοντας τη δυνατότητα φασματοσκοπικής ανίχνευσης ουσιών φαρμακευτικού και βιολογικού ενδιαφέροντος που προσεγγίζει τα όρια ανίχνευσης και ενός απλού μορίου (single molecule detection) [1,2]. Στη συμβατική φασματοσκοπία Raman, η ένταση της μη-ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από ένα μόριο είναι ανάλογη της ισχύος και της συχνότητας ( $I \sim \omega^4$ ) της ακτινοβολίας διέγερσης καθώς και της ενεργούς διατομής σκέδασης Raman που καθορίζεται από την πολωσιμότητα του μορίου. Στην περίπτωση της επιφανειακά ενισχυμένης σκέδασης Raman έχει παρατηρηθεί ενίσχυση πολλών τάξεων μεγέθους του σήματος Raman από οργανικά μόρια που βρίσκονται σε επαφή με μεταλλικά νανοσωματίδια, κυρίως αργύρου (Ag) και χρυσού (Au) υπό μορφή κolloειδών διαλυμάτων είτε υπό την μορφή νανοδομημένων επιφανειών. Η ενίσχυση του σήματος Raman ποσοτικοποιείται μέσω ενός παράγοντα ενίσχυσης (Enhancement Factor, EF) που γενικά αποδίδεται σε δύο διακριτούς μηχανισμούς ή και το συνδυασμό τους [2].

- Ηλεκτρομαγνητικός μηχανισμός: Θεωρείται η κυριότερη συνεισφορά στην ενίσχυση του σήματος Raman από μεταλλικά νανοσωματίδια. Είναι αποτέλεσμα της μεταβολής του τοπικού και του σκεδαζόμενου ηλεκτρομαγνητικού (H/M) πεδίου από την παρουσία του μεταλλικού υποστρώματος SERS. Η τελική ενίσχυση συνήθως αποτελείται σε δύο πολλαπλασιαζόμενες ενισχύσεις, μία που αφορά στο τοπικό H/M πεδίο και μία στο επανεκπεμπόμενο H/M πεδίο λόγω της σκέδασης Raman, οδηγώντας σε πολύ υψηλούς EF μέχρι και 11 τάξεις μεγέθους.
- Χημικός μηχανισμός: Εκτός της ηλεκτρομαγνητικής συνεισφοράς, η άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ μορίων του αναλύτη και του υποστρώματος μπορούν να συνεισφέρουν στο φαινόμενο SERS. Ο κυρίαρχος μηχανισμός χημικής ενίσχυσης βασίζεται στη μεταφορά φορτίου που μπορεί να ενισχύσει την πολωσιμότητα του μορίου και όπου απαιτείται η προσρόφηση του μορίου ή/και ο σχηματισμός χημικών δεσμών (χημειορρόφηση) στην επιφάνεια του υποστρώματος.

## 1.2 SERS σε μέταλλα

Ο κυριότερος μηχανισμός ενίσχυσης του σήματος Raman μπορεί να αποδοθεί στη διέγερση του εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονικού συντονισμού (localized surface plasmon resonance–LSPR) του νανοδομημένου μεταλλικού υποστρώματος από την προσπίπτουσα ακτινοβολία, που ενισχύει τοπικά το ηλεκτρικό πεδίο διέγερσης του αναλύτη. Η ενίσχυση μέσω του μηχανισμού αυτού επηρεάζεται άμεσα από τη συχνότητα των LSPR και της διεγείρουσας ακτινοβολίας, και απαιτεί σωστή επιλογή του υλικού-μετάλλου που χρησιμοποιείται για διαφορετικές συχνότητες διέγερσης Raman.



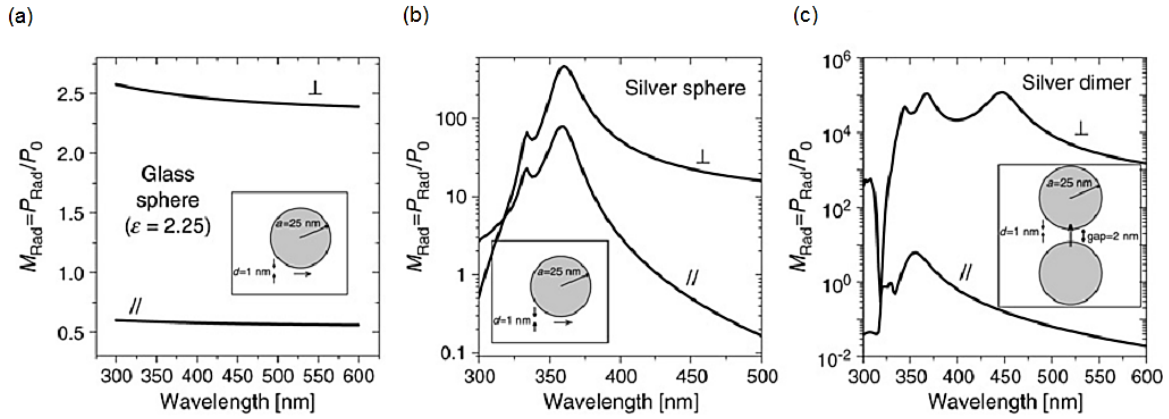
**Σχήμα 1.1:** Εξάρτηση του παράγοντα ενίσχυσης τοπικού πεδίου  $M_{loc}$  από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε απόσταση  $d=1$  nm από την επιφάνεια σφαιρών διαμέτρου 50 nm (a) γυαλιού, (b) αργύρου και (3) διμερούς σφαιρών Ag σε απόσταση 2 nm [2].

Το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο επηρεάζεται έντονα υπό τη παρουσία μεταλλικών αντικειμένων. Η συμπεριφορά αυτή ενισχύεται σημαντικά όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει μήκος κύματος που προσεγγίζει τη συχνότητα των εντοπισμένων επιφανειακών πλασμονίων LSPR. Άρα, το τοπικό πεδίο στη θέση του μορίου  $\mathbf{E}_{loc}$  μπορεί να είναι πολύ διαφορετικό σε διεύθυνση και μέτρο σε σχέση με το προσπίπτον πεδίο  $\mathbf{E}_{inc}$ . Στη περίπτωση του SERS, η ένταση του τοπικού πεδίου  $|\mathbf{E}_{loc}|$ , μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του προσπίπτοντος  $|\mathbf{E}_{inc}|$ , ειδικά σε ορισμένες θέσεις, τα λεγόμενα «hot-spots» που εμφανίζονται στο χώρο μεταξύ δύο ή περισσότερων μεταλλικών νανοσωματιδίων που βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους. Το τοπικό πεδίο επάγει μια διπολική ροπή (δίπολο Raman)  $\mathbf{P}_R = \alpha_R \mathbf{E}_{loc}(\omega_L)$ , του οποίου η ένταση είναι ενισχυμένη κατά ένα παράγοντα  $|\mathbf{E}_{loc}(\omega_L)|/|\mathbf{E}_{inc}|$ . Αν αυτό το δίπολο εξέπεμπε στο κενό (χωρίς τη παρουσία μετάλλου), τότε η συνολικά εκπεμπόμενη ενέργεια θα ήταν ενισχυμένη κατά ένα παράγοντα :

$$M_{Loc}(\omega_L) = \frac{|\mathbf{E}_{Loc}(\omega_L)|^2}{|\mathbf{E}_{Inc}|^2}$$

Αυτός ο παράγοντας ονομάζεται παράγοντας ενίσχυσης Raman τοπικού πεδίου και συνδέεται με τη διέγερση ενός διπόλου Raman. Στο σχήμα 1.1 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά παραδείγματα της τροποποίησης της έντασης του τοπικού πεδίου  $M_{loc}$  ως συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε απόσταση  $d=1$  nm από την επιφάνεια σφαιρών γυαλιού και αργύρου (Ag) διαμέτρου 50 nm καθώς και ενός διμερούς σφαιρών Ag που απέχουν 2 nm. Παρατηρείται έντονη ενίσχυση του τοπικού πεδίου για το υπόστρωμα Ag, με κορυφή που αντιστοιχεί στο μήκος κύματος πλασμονικής διέγερσης, ενώ ακόμη ισχυρότερη ενίσχυση ( $\sim 10^5$ ) παρατηρείται στο χώρο μεταξύ των δύο μεταλλικών σφαιρών που είναι ενδεικτική ενός hot-spot.





**Σχήμα 1.2:** Παραδείγματα τροποποίησης της διπολικής εκπομπής στον αέρα σε απόσταση  $d=1$  nm από την επιφάνεια σφαιρών διαμέτρου 50 nm (a) γυαλιού, (b) αργύρου και (3) διμερούς σφαιρών Ag σε απόσταση 2 nm. Το σύμβολο ( $\perp$ ) αφορά δίπολο κάθετο, ενώ το ( $\parallel$ ) δίπολο παράλληλο στην επιφάνεια [2].

Η παραπάνω ανάλυση έγινε θεωρώντας ότι το δίπολο Raman εκπέμπει στον κενό χώρο. Όμως, η παρουσία μεταλλικού υποστρώματος επηρεάζει και την εκπομπή ακτινοβολίας από το ίδιο δίπολο με τρόπο παρόμοιο με αυτό της ενίσχυσης του τοπικού H/M πεδίου. Η ενίσχυση ή μη του εκπεμπόμενου πεδίου εξαρτάται από τη γεωμετρία του υποστρώματος, τις οπτικές του ιδιότητες, τη θέση και το προσανατολισμό του διπόλου, καθώς και από την συχνότητά του. Οι παραπάνω συνθήκες οδηγούν στην ενίσχυση του σήματος κατά ένα παράγοντα  $M^d_{rad}(\omega_R)$ , σε σχέση με το σήμα Raman που θα εξέπεμπε το δίπολο στο κενό. Αυτός ο παράγοντας ενίσχυσης σχετίζεται με το στάδιο επανεκπομπής της ακτινοβολίας στη διαδικασία Raman. Στο σχήμα 1.2 παρουσιάζεται η εξάρτηση του τελικού σήματος Raman από τον προσανατολισμό του διπόλου σε σχέση με το υπόστρωμα, συναρτήσει του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας [2]. Ως υποστρώματα χρησιμοποιούνται τα ίδια με αυτά του σχήματος 1.1, ώστε να είναι δυνατή η άμεση σύγκριση των παραγόντων ενίσχυσης.

Λαμβάνοντας υπόψη τους δύο κύριους μηχανισμούς ηλεκτρομαγνητικής ενίσχυσης, μπορούμε να εκφράσουμε τον συνολικό παράγοντα ενίσχυσης ως το γινόμενο τους:  $M_{Loc}(\omega_L)M^d_{rad}(\omega_R)$ . Μπορούμε να κάνουμε μια εκτίμηση αυτού του παράγοντα ενίσχυσης κάνοντας τις παρακάτω παραδοχές :

- Για να αποφευχθεί ο υπολογισμός της ενίσχυσης μέσω της εκπομπής του διπόλου που περιλαμβάνει υπολογισμούς για κάθε δυνατή θέση και προσανατολισμό, θεωρούμε ότι  $M_{Loc}(\omega) = M^d_{rad}(\omega)$ . Η έκφραση αυτή είναι γνωστή ως προσέγγιση  $|E|^4$  προσφέροντας τη δυνατότητα ενός απλού υπολογισμού για τον παράγοντα ενίσχυσης σε ένα μόριο μέσω του τοπικού πεδίου, στη συχνότητα διέγερσης και τη συχνότητα εκπομπής Raman.

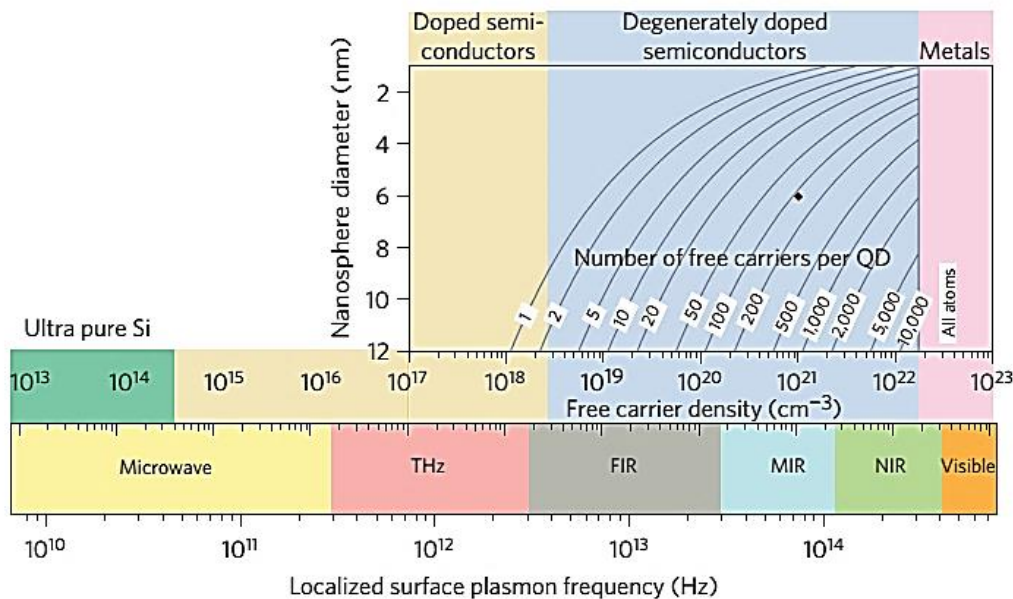
- Σε πολλές περιπτώσεις, η μετατόπιση της συχνότητας Raman είναι αμελητέα, άρα μπορεί να θεωρηθεί ότι  $\omega_R \approx \omega_L$ , οδηγώντας στην πιο γνωστή έκφραση για την ενίσχυση SERS :

$$EF \approx \frac{|E_{Loc}(\omega_L)|^4}{|E_{Inc}|^4}$$

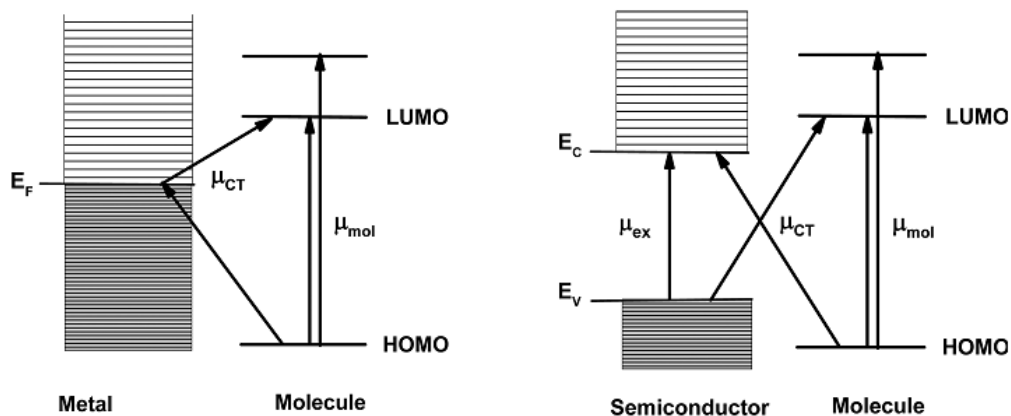
Παρά τα προφανή προτερήματα από τη χρήση μετάλλων ως υποστρώματα SERS (υψηλός παράγοντας ενίσχυσης, ανεξάρτητος από τον αναλύτη-χρωστική), τα μεταλλικά υποστρώματα χαρακτηρίζονται από *μεγάλο κόστος, μικρή χημική σταθερότητα, χαμηλή βιοσυμβατότητα και αδυναμία επαναχρησιμοποίησης* [3].

### 1.3 SERS σε ημιαγωγούς

Ως εναλλακτική επιλογή στα μεταλλικά υποστρώματα SERS μπορούν να χρησιμοποιηθούν ημιαγωγοί, οι οποίοι όμως μέχρι σήμερα εμφανίζουν πολύ χαμηλότερους παράγοντες ενίσχυσης σε σχέση με τα μέταλλα [4]. Στα υποστρώματα SERS ημιαγωγών δεν είναι δυνατή η διέγερση επιφανειακών πλασμονίων στο ορατό λόγω της μικρής συγκέντρωσης φορέων αγωγιμότητας ( $10^{16}$ - $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$ ) που προκαλεί την εμφάνιση LSPR στη φασματική περιοχή των THz, ενώ μόνο στην περίπτωση ισχυρά εμπλουτισμένων ημιαγωγών και κβαντικών τελειών ( $10^{22}$   $\text{cm}^{-3}$ ) προσεγγίζει το εγγύς υπέρυθρο (near IR) [5].

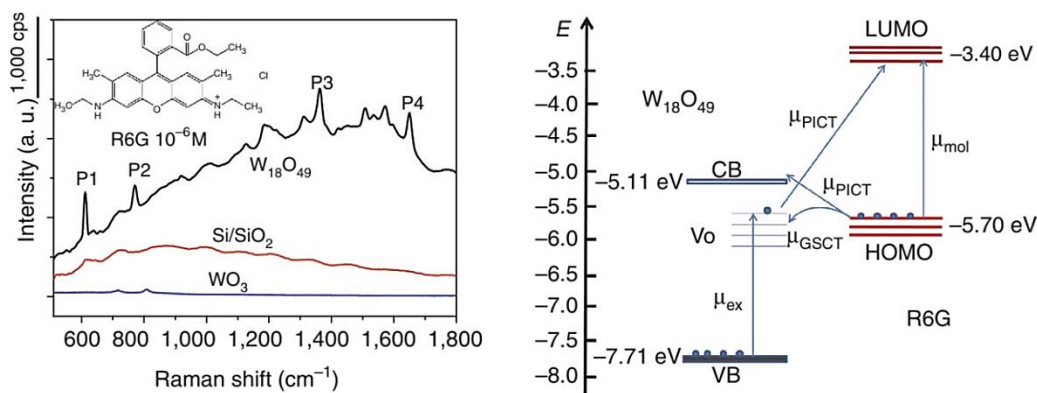


**Σχήμα 1.3:** Η μεταβολή της συχνότητας εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονικού συντονισμού με τη συγκέντρωση φορέων αγωγιμότητας σε ημιαγωγούς και μέταλλα [5].



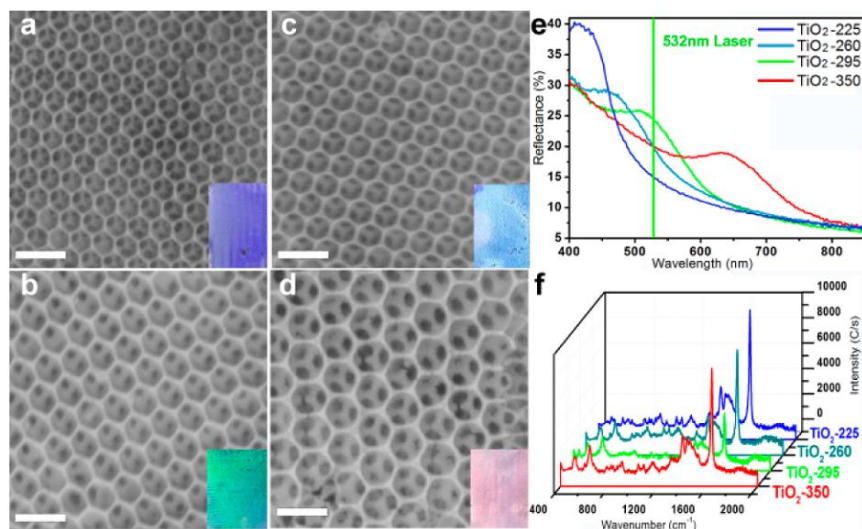
**Σχήμα 1.4:** Αναπαράσταση του βασικού μηχανισμού μεταφοράς φορτίου (charge transfer-CT) για μεταλλικό (αριστερά) και ημιαγωγικό (δεξιά) υπόστρωμα SERS [6].

Κύριος μηχανισμός ενίσχυσης στα υποστρώματα SERS ημιαγωγών είναι ο χημικός και ιδιαίτερα η ενίσχυση μέσω μεταφοράς φορτίου (charge transfer) σε συνδυασμό με τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις του μορίου (HOMO-LUMO,  $\mu_{mol}$ ) και του ημιαγωγού (ζώνη σθένους  $E_V$  – ζώνη αγωγιμότητας  $E_C$ ,  $\mu_{ex}$ ) (Σχήμα 1.4) [6]. Η μεταφορά φορτίου πραγματοποιείται από τον αναλύτη στο υπόστρωμα ή αντίστροφα, όπου οι ενεργειακές ζώνες του ημιαγωγού χρησιμοποιούνται ως ενδιάμεσες για τη διέγερση του αναλύτη ενισχύοντας με άμεσο τρόπο το σήμα. Αντίστοιχα, κατά την αποδιέγερση του αναλύτη οι ζώνες αυτές μπορούν να απορροφήσουν την ακτινοβολία φθορισμού, ενισχύοντας με έμμεσο τρόπο το σήμα Raman. Ο μηχανισμός αυτός ενώ εμφανίζεται και στα μεταλλικά υποστρώματα SERS, κυριαρχεί στους ημιαγωγούς όπου δεν είναι δυνατή η παραγωγή εντοπισμένων επιφανειακών πλασμονίων. Εκτός από τη ζώνες αγωγιμότητας και σθένους του ημιαγωγού, η παρουσία ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό του χάσμα λόγω ατελειών και επιφανειακών φαινομένων, μπορεί να ενισχύσει περαιτέρω το σήμα Raman (Σχήμα 1.5) ή ακόμα και να γίνουν ενεργές ταλαντώσεις του μορίου μέσω της μεταβολής του τανυστή πολωσιμότητας λόγω του σχηματισμού νέων χημικών δεσμών στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Επιπλέον ενίσχυση της σκέδασης Raman επιτυγχάνεται μέσω της διαμόρφωσης της μορφολογίας και των επιφανειακών χαρακτηριστικών του ημιαγωγικού υποστρώματος SERS με στόχο να ενισχυθεί το τοπικό H/M πεδίο και η αλληλεπίδραση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με τον αναλύτη. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν νανοδομημένα μεσοπορώδη υλικά οξειδίων μετάλλων που συνδυάζουν τη μεταφορά φορτίου με τη μεγάλη ειδική επιφάνεια και την ενίσχυση του τοπικού πεδίου [7,8] καθώς και σφαίρες με μορφολογία πυρήνα-φλοιού  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  με πυρήνα υλικό μικρού δείκτη διάθλασης (πυριτία) και περίβλημα μεγάλου δείκτη διάθλασης (τιτανία) [9]. Στην περίπτωση αυτή προκύπτει μια δομή η οποία επιτρέπει στην προσπίπτουσα ακτινοβολία να επανεστιαστεί μετά από εσωτερικές ανακλάσεις στην επιφάνεια της σφαίρας, ενισχύοντας το τοπικό πεδίο διέγερσης Raman.



**Σχήμα 1.5:** Φάσματα Raman ροδαμίνης 6G (Rh6G) σε υποστρώματα  $WO_3$ ,  $Si/SiO_2$  και μη στοιχειομετρικού οξειδίου  $W_{18}O_{49}$  (αριστερά) και ο προτεινόμενος φωτοεπαγόμενος μηχανισμός μεταφοράς φορτίου (photoinduced charger transfer-PICT) μέσω εντοπισμένων ενεργειακών καταστάσεων λόγω κενών οξυγόνου [10].

Μια ιδιαίτερα υποσχόμενη δομή που προτάθηκε πρόσφατα αποτελούν οι φωτονικοί κρύσταλλοι, όπου επιτεύχθηκε σημαντική ενίσχυση της σκέδασης Raman μέσω της ρύθμισης της περιοχής αργών φωτονίων με την ενέργεια διέγερσης σε υμένα αντιστρόφων οπαλίων  $TiO_2$  (Σχήμα 1.6) [3].



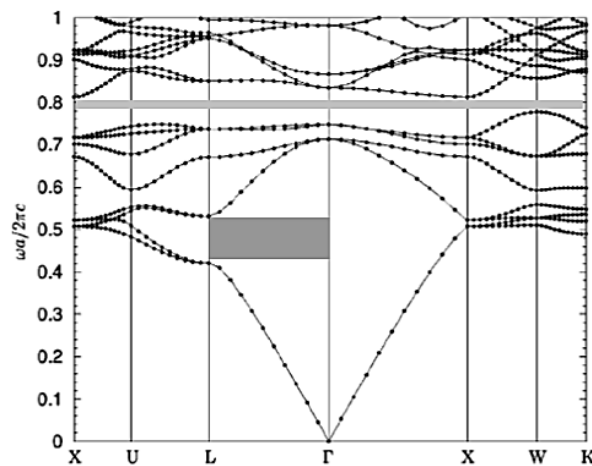
**Σχήμα 1.6:** (a)-(d) Εικόνες SEM υμενίων αντιστρόφων οπαλίων  $TiO_2$  διαφορετικής διαμέτρου και τα αντίστοιχα φάσματα (e) ανακλαστικότητας και (f) Raman προσροφημένου κυανού του μεθυλενίου MB συγκέντρωσης  $10^{-5} M$  [3].

### 1.3.1 Φωτονικοί κρύσταλλοι

Η ιδέα ελέγχου της ροής του φωτός από την περιοδική δόμηση ενός υλικού προτάθηκε ανεξάρτητα από τους John και Yablouonitch το 1987 [11,12]. Τα υλικά αυτά γνωστά ως φωτονικοί κρύσταλλοι, είναι δομές μακροσκοπικών διαστάσεων που αποτελούνται από δυο διαφορετικά διηλεκτρικά υλικά, περιοδικά διατεταγμένα στο χώρο. Όταν η

διηλεκτρική σταθερά των δύο υλικών διαφέρει σημαντικά και εφόσον η απορρόφηση των υλικών αυτών είναι ελάχιστη, τότε οι διαδοχικές διαθλάσεις και ανακλάσεις που υφίσταται το φως από όλες τις διαχωριστικές επιφάνειες, δημιουργούν συγκεκριμένες ενεργειακές ζώνες στις οποίες διαδίδεται το φως. Εμφανίζονται δηλαδή φωτονικά χάσματα στη διέλευση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων εμποδίζοντας τη διάδοση του φωτός σε συγκεκριμένες κατευθύνσεις και συγκεκριμένες συχνότητες. Στην περίπτωση που η διάδοση του φωτός δεν είναι δυνατή προς οποιαδήποτε κατεύθυνση, εντός των συχνοτήτων του φωτονικού χάσματος, η απαγορευμένη αυτή περιοχή καλείται ολικό φωτονικό χάσμα. Η ύπαρξη φωτονικού χάσματος σε τρεις διαστάσεις αποτελεί για τα φωτόνια ότι είναι το χάσμα ενεργειακών ζωνών στους ημιαγωγούς για τα ηλεκτρόνια.

Οι φωτονικές ιδιότητες περιγράφονται από ένα διάγραμμα φωτονικών ζωνών, όπως ακριβώς οι ηλεκτρονικές ιδιότητες περιγράφονται από ένα διάγραμμα ηλεκτρονικών ενεργειακών ζωνών. Ως μακροσκοπικό ηλεκτρομαγνητικό φαινόμενο, η διάδοση του φωτός σε φωτονικό κρύσταλλο διέπεται από τις μακροσκοπικές εξισώσεις του Maxwell, σε συνδυασμό με το θεώρημα Bloch-Floquet. Το θεώρημα αυτό δείχνει ότι οι ιδιοκαταστάσεις του H/M πεδίου σε φωτονικό κρύσταλλο που παρουσιάζει διακριτή συμμετρία μετατόπισης ως προς τη διηλεκτρική σταθερά μπορούν να επιλεγούν έτσι ώστε να έχουν τη μορφή ενός επίπεδου κύματος πολλαπλασιασμένου με μία συνάρτηση με την περιοδικότητα του πλέγματος Bravais, και αυτές οι λύσεις σχεδιάζονται σε ένα διάγραμμα φωτονικών ζωνών (Σχήμα 1.7) [11].



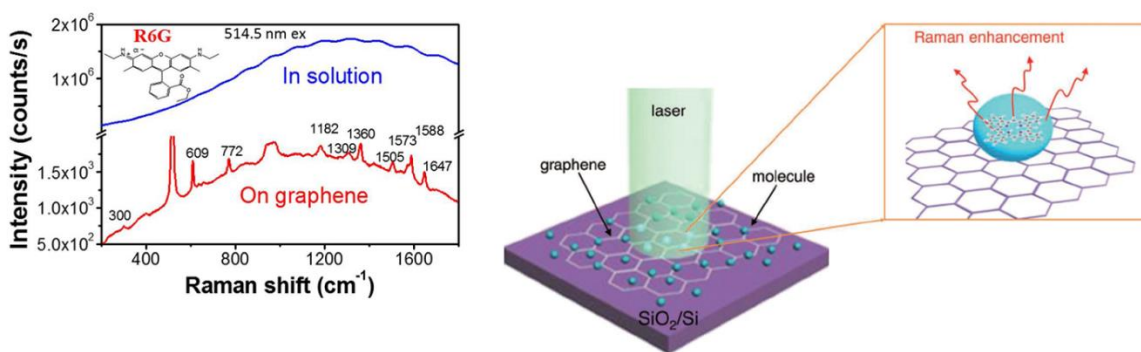
**Σχήμα 1.7:** Τυπικό διάγραμμα διασποράς ενός φωτονικού κρυστάλλου fcc που δείχνει τη σχέση διασποράς μεταξύ της ενέργειας του φωτός και του κυματανύσματος. Η σκιασμένη με αχνό γκρι περιοχή αντιστοιχεί στο ολικό φωτονικό χάσμα και η σκούρα γκρι περιοχή αντιστοιχεί σε ένα μερικό χάσμα αυτής της δομής [11].

Με τις φωτονικές ζώνες να γίνονται επίπεδες καθώς οι καταστάσεις Bloch εκλείπουν κοντά στο ενεργειακό χάσμα, το φως διαδίδεται με μειωμένη ταχύτητα ομάδας αφού το  $d\omega/dk$  πλησιάζει θεωρητικά το μηδέν και συνεπώς αυξάνει ο ενεργός δείκτης διάθλασης. Το φαινόμενο αυτό αυξάνει αποτελεσματικά το μήκος της οπτικής διαδρομής (δείκτης διάθλασης  $\times$  απόσταση) του φωτός και την αλληλεπίδραση του με την ύλη. Έτσι,

θεωρητικά, η επιλογή διέγερσης Raman με ακτινοβολία μήκους κύματος που συμπίπτει με την περιοχή αργών φωτονίων, ενισχύει την αλληλεπίδραση του αναλύτη με την ακτινοβολία, άρα και το τελικό σήμα.

### 1.3.2 Νανοϋλικά γραφενίου ως υπόστρωμα SERS

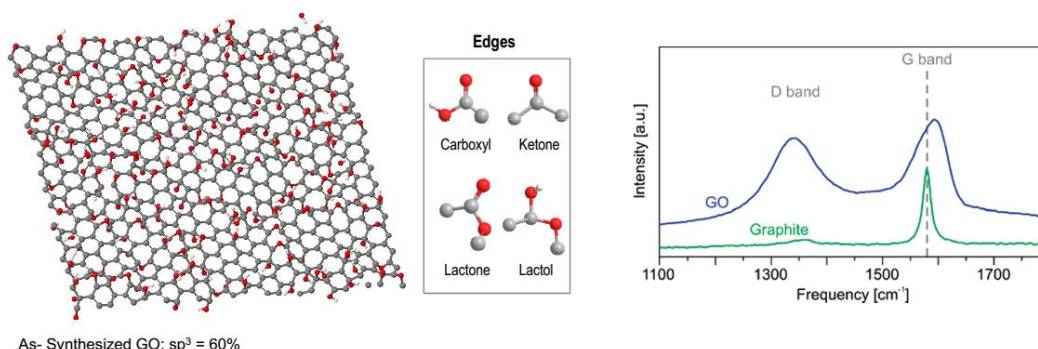
Το γραφένιο και τα παράγωγά του έχουν επίσης επιδείξει σημαντική ικανότητα μείωσης του ισχυρού φθορισμού των χρωστικών που αποτελεί τον κύριο ανασταλτικό παράγοντα παρατήρησης του φάσματος Raman σε συνθήκες συντονισμού, όπου λόγω της μετάβασης μεταξύ ηλεκτρονικών ενεργειακών καταστάσεων η σκέδαση Raman μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά. Καθώς η ενεργός διατομή εκπομπής μέσω φθορισμού ( $\sim 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) είναι πολύ μεγαλύτερη από την ενεργό διατομή συντονισμού Raman ( $\sim 10^{-27} \text{ cm}^2$ ), η ένταση του φθορισμού είναι πολύ μεγαλύτερη της έντασης Raman [13]. Η εναπόθεση των οργανικών χρωστικών όπως η ροδαμίνη 6G (R6G) σε υπόστρωμα γραφενίου είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του φθορισμού επιτρέποντας τον εντοπισμό της χρωστικής ανάλογα με το φαινόμενο SERS, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8. Η συμπεριφορά αυτή έχει επιβεβαιωθεί με την επιλεκτική ενίσχυση δονήσεων πολλών οργανικών μορίων και έχει συσχετιστεί κύρια με το χημικό μηχανισμό, απουσία πλασμονικής ενίσχυσης, και ιδιαίτερα με την αλληλεπίδραση π-π μεταξύ των ηλεκτρονίων  $p_z$  των αρωματικών οργανικών μορίων και των ηλεκτρονίων  $p_z$  των  $sp^2$  υβριδικών τροχιακών των δισδιάστατων φύλλων γραφενίου καθώς και τον προσανατολισμό των προσροφημένων μορίων και τη σχετική θέση της ενέργειας Fermi με τα ενεργειακά επίπεδα HOMO-LUMO του αναλύτη [14].



**Σχήμα 1.8:** Φάσμα Raman της χρωστικής R6G σε διάλυμα και προσροφημένη στο γραφένιο (αριστερά), χαρακτηριστικό της ιδιότητας μείωσης του φθορισμού γραφενικών υποστρωμάτων γραφενίου λόγω της αλληλεπίδρασης αναλύτη-γραφενίου [14].

Σημαντική ενίσχυση έχει παρατηρηθεί και σε παράγωγα του γραφενίου, όπως το οξείδιο του γραφενίου (GO) το οποίο αποτελείται από φύλλα γραφενίου με επιφανειακές ομάδες οξυγόνου τυχαία κατανεμημένες σε κάθε επίπεδο [15], οι οποίες προκαλούν την παρουσία μικτού υβριδισμού  $sp^2/sp^3$  και μια ιδιαίτερα ετερογενή ηλεκτρονική δομή που περιλαμβάνει αγωγίμες και μονωτικές περιοχές  $sp^2$  και  $sp^3$ , αντίστοιχα. Σύμφωνα με το επικρατέστερο δομικό μοντέλο των Lerf-Klinowski [16] το GO αποτελείται από

δισδιάστατα στρώματα-φύλλα πάχους της τάξης 1 nm και πλευρικές διαστάσεις μερικών μm που αλληλεπιδρούν ασθενώς μεταξύ τους, ενώ το οξυγόνο εμφανίζεται με τη μορφή εποξειδίων εντός των φύλλων και υδροξυλίων και καρβοξυλίων στις άκρες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.9. Οι χαρακτηριστικές κορυφές G (~1580  $\text{cm}^{-1}$ ), η οποία προέρχεται από την εφαιπτομενική ταλάντωση των ατόμων άνθρακα και η ζώνη D στα 1347  $\text{cm}^{-1}$  (514 nm) η οποία ενεργοποιείται από ατέλειες, του φάσματος Raman του γραφενίου/γραφίτη εμφανίζουν σημαντική μετατόπιση και διεύρυνση λόγω της ανομοιογενούς δομής του GO που περιέχει σημαντικό ποσοστό υβριδικών τροχιακών  $sp^3$  [17].



**Σχήμα 1.9:** Αναπαράσταση της δομής του γραφιτικού οξειδίου (GO) (αριστερά) [15] και σύγκριση του φάσματος Raman του γραφιτικού οξειδίου και του γραφίτη στα 514 nm (δεξιά) [17].

Αξιοποιώντας τη δομή του γραφενίου και των παραγώγων του έχει αναπτυχθεί σημαντική έρευνα με εφαρμογή την επιφανειακή ενίσχυση Raman με την ονομασία GERS (Graphene Enhanced Raman Spectroscopy) [14]. Περαιτέρω ενίσχυση της σκέδασης Raman μέσω GERS αναφέρθηκε μέσω της διασποράς των φύλλων γραφενίου σε μεσοπορώδη υμένα  $\text{TiO}_2$  που αποδόθηκε στο αυξημένο πορώδες του υποστρώματος και τη μεταφορά φορτίου μεταξύ γραφενίου και  $\text{TiO}_2$  [18]. Πρόσφατα αναφέρθηκε η επιφανειακή τροποποίηση μακρό-μεσοπορωδών φωτονικών κρυστάλλων με νανοκολλοειδή γραφενίου που παρουσίασε ιδιαίτερα ισχυρή φωτοκαταλυτική δράση. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στο λειτουργικό συνδυασμό της ενισχυμένης συλλογής φωτός μέσω αργών φωτονίων, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και μοριακής διάχυσης των φωτονικών κρυστάλλων με τη μεγάλη προσροφητική ικανότητα του GO λόγω των επιφανειακών ομάδων οξυγόνου και της διεπιφανειακής μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ GO και  $\text{TiO}_2$  που οδηγεί στη μείωση της επανασύνδεσης φωτοεπαγόμενων φορέων [19]. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η εφαρμογή τέτοιων σύνθετων φωτονικών υμενίων nanoGO- $\text{TiO}_2$  με στόχο την ανάπτυξη αποδοτικών υποστρωμάτων SERS, απουσία πλασμονικής ενίσχυσης, μέσω της συνέργειας αργών φωτονίων των φωτονικών κρυστάλλων και της προσροφητικής ικανότητας του οξειδίου του γραφενίου ενισχύοντας ταυτόχρονα το τοπικό H/M πεδίο αλλά και τη χημική αλληλεπίδραση του αναλύτη με το υπόστρωμα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – Πειραματικές Μέθοδοι

### 2.1 Σύνθεση φωτονικών κρυστάλλων $\text{TiO}_2$

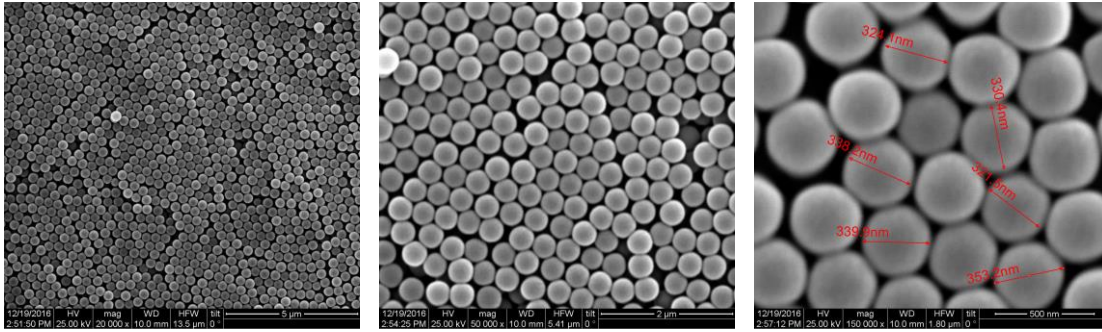
Η σύνθεση των φωτονικών κρυστάλλων  $\text{TiO}_2$  πραγματοποιήθηκε με βάση τη μέθοδο αυτό-οργάνωσης, η οποία διεξάγεται γενικά σε τρία διαδοχικά βήματα: i) σύνθεση κολλοειδούς κρυσταλλικού υποστρώματος (μήτρας) που αποτελείται από μονοδιεσπαρμένες πολυμερικές σφαίρες από κολλοειδή εναιωρήματα ii) πλήρωση της πολυμερικής μήτρας στην υγρή φάση με πρόδρομο ανόργανο διάλυμα τιτανίας, και iii) απομάκρυνση του κολλοειδούς υποστρώματος μέσω θερμικής κατεργασίας που οδηγεί στην κρυστάλλωση του ανόργανου σκελετού και το σχηματισμό της αντίστροφης πορώδους δομής νανοκρυσταλλικού  $\text{TiO}_2$  [20].

#### 2.1.1 Εναπόθεση πολυμερικής μήτρας

Αρχικά παρασκευάστηκαν υμένα φωτονικών κρυστάλλων με τη μορφολογία του οπαλίου με βάση τη μέθοδο αυτό-οργάνωσης κολλοειδών πολυμερικών σφαιρών μεταβλητής διαμέτρου. Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική κάθετης εναπόθεσης υδατικού εναιωρήματος νανοσφαιρών σε γυάλινα υποστρώματα, όπου η ελεγχόμενη εξάτμιση του διαλύτη σε συνδυασμό με τις τριχοειδείς δυνάμεις στη διεπιφάνεια υποστρώματος-διαλύτη-αέρα προκαλούν την αυτό-οργάνωση των σφαιριδίων σε πυκνή διάταξη οπαλίου στην περιοχή του μηνίσκου. Με την εξάτμιση του διαλύτη ο μηνίσκος κινείται προς τα κάτω και η δομή αναπτύσσεται προς την ίδια κατεύθυνση. Θερμοδυναμικά προτιμητέα είναι η εδροκεντρωμένη (*fcc*) δομή (ποσοστό κατάληψης χώρου 0.74), σε διαδοχικά στρώματα (111) της οποίας αυτό-οργανώνονται τα σωματίδια.

Παρασκευάστηκαν 8 ml υδατικού εναιωρήματος συγκέντρωσης 0.1% w/v με την αραιώση υδατικών εναιωρημάτων σφαιρών πολυμεθυλομεθακρυλικού γυαλιού [Poly(methyl methacrylate)-PMMA] δύο διαφορετικών διαμέτρων: 330 nm αρχικής συγκέντρωσης στερεού 2.5% (w/v) (Polysciences Inc.) με <5% CV, όπου CV (coefficient of variance) είναι ο λόγος της διαμέτρου προς την τυπική απόκλιση των τιμών της, 406 nm (microParticles GmbH) με συγκέντρωση στερεού 5 % (w/v) και 2.3% CV καθώς και πολυστυρενίου (PS) διαμέτρου 510 nm με αρχική συγκέντρωση 2.6% (w/v) (Polybead® Polystyrene Microspheres, 5% CV ) με υπερκάθαρο νερού Milli-Q (type II). Το υδατικό εναιώρημα ομογενοποιήθηκε σε λουτρό υπερήχων για την αποτροπή σχηματισμού συσσωματωμάτων. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε γυάλινη αντικειμενοφόρος πλάκα μικροσκοπίου, η οποία καθαρίστηκε αρχικά με το επιφανειοδραστικό Hellmanex και στη συνέχεια στους υπερήχους με διαδοχική εμβάπτιση σε ακετόνη και αιθανόλη. Το υπόστρωμα τοποθετήθηκε σχεδόν κάθετα στο εναιώρημα των σφαιρών και στη συνέχεια σε ξηραντήρα στους 50 °C έως ότου εξατμιστεί όλο το νερό του εναιωρήματος. Ρυθμίζοντας το ρυθμό εξάτμισης σε σχέση με τις τριχοειδείς δυνάμεις στη διεπιφάνεια υποστρώματος- διαλύτη-αέρα, πραγματοποιείται επιτυχώς η εναπόθεση μίας ομοιόμορφης πολυμερικής μήτρας νανοσφαιριδίων με τη μορφή του οπαλίου.





**Σχήμα 2.1** Εικόνες SEM υμενίων PMMA που εναποτέθηκαν από υδατικό εναιώρημα νανοσφαιρών συγκέντρωσης 0.1% w/v με ονομαστική διάμετρο 330 nm.

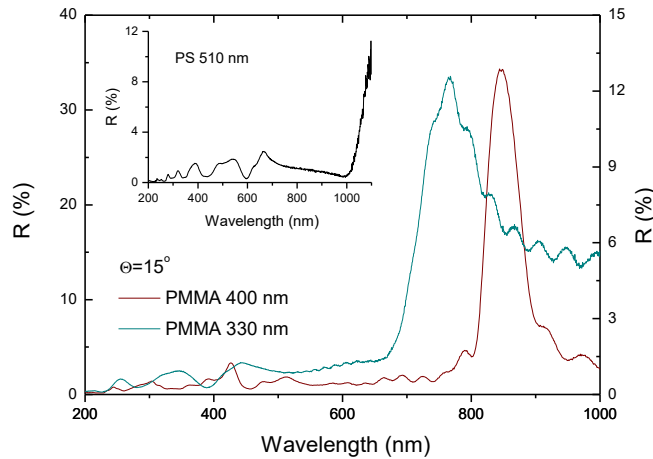
Η μορφολογία των πολυμερικών υμενίων μελετήθηκε μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζονται χαρακτηριστικές εικόνες SEM σε διαφορετικές μεγεθύνσεις του φωτονικού υμενίου που εναποτέθηκε από υδατικό εναιώρημα σφαιρών PMMA συγκέντρωσης 0.1% w/v με ονομαστική διάμετρο 330 nm. Διαπιστώνεται ότι οι σφαίρες αυτοοργανώνονται σε διαδοχικά στρώματα πυκνής διάταξης, χαρακτηριστικά του πλεγματοειδούς επιπέδου (111) της εδροκεντρωμένη κυβικής δομής, με διάμετρο πολύ κοντά στην ονομαστική τιμή του εναιωρημάτος. Παρά την εμφάνιση ρωγμών και άλλων σημειακών πλεγματοειδών ατελειών, όπως κενά, διακρίνονται καλά διατεταγμένες περιοχές μεγέθους αρκετών μικρομέτρων.

### 2.1.2 Οπτικές ιδιότητες οπαλίων

Οι οπτικές ιδιότητες των πολυμερικών οπαλίων μελετήθηκαν πειραματικά με φασματοσκοπία κατοπτρικής ανακλαστικότητας υπεριώδους-ορατού υπό γωνία πρόσπτωσης  $\theta=15^\circ$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2. Τα φάσματα κατοπτρικής ανάκλασης  $R$  παρουσιάζουν ισχυρά τοπικά μέγιστα σε μήκη κύματος 765 και 847 nm για τα υμένια PMMA330 και 406 nm, αντίστοιχα (Πίνακας 2.1). Τα μέγιστα στα φάσματα κατοπτρικής ανάκλασης είναι χαρακτηριστικά της παρουσίας μερικών φωτονικών χασμάτων (*stop bands*) των δομών οπαλίου. Παράλληλα, παρατηρούνται περιοδικές διακυμάνσεις της κατοπτρικής ανάκλασης που είναι ενδεικτικές κροσσών συμβολής από τις ανακλάσεις στις διεπιφάνειες υμενίου-αέρα και υποδεικνύουν το ομοιογενές πάχος και την καλή ποιότητα των υμενίων [21]. Οι θέσεις των φωτονικών χασμάτων περιγράφονται από τον τροποποιημένο νόμο του Bragg [22]:

$$\lambda = 2d_{111}\sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2\theta},$$

όπου  $\theta$  είναι η γωνία πρόσπτωσης,  $d_{111} = a/\sqrt{3} = \sqrt{2/3}D$  η απόσταση των πλεγματοειδών επιπέδων (111) της δομής fcc,  $a$  η πλεγματοειδή σταθερά κυβικού πλέγματος και  $D$  η διάμετρος των εφαιπόμενων σφαιρών, η οποία στην περίπτωση του αντίστροφου οπαλίου αναφέρεται στο μέγεθος των πόρων,  $n_{eff}$  είναι ο ενεργός δείκτης διάθλασης, ο οποίος υπολογίζεται από τη σχέση  $n_{eff}^2 = n_{sphere}^2 f + n_{skeleton}^2(1 - f)$ , όπου  $n_{sphere}$  και  $n_{skeleton}$  οι δείκτες διάθλασης του υλικού των σφαιρών και του σκελετού του φωτονικού κρυστάλλου.



**Σχήμα 2.2** Φάσματα κατοπτρικής ανάκλασης (%R) πολυμερικών οπαλίων με διάμετρο σφαιρών 330 nm, 406 nm και 510 nm (ένθετο), με διακριτά τα φωτονικά χάσματα των οπαλίων διαμέτρου σφαίρας 330 και 406 nm στα 765 και 850 nm, αντίστοιχα.

Επιπλέον,  $f$  είναι ο παράγοντας πλήρωσης, ο οποίος για τη δομή *fcc* ισούται με 0.74 (πυκνή διάταξη) για οπάλιο και 0.26 για τέλεια πλήρωση της δομής του αντιστρόφου οπαλίου. Στον Πίνακα 2.1 αναγράφονται τα μήκη κύματος ( $\lambda_{exp}$ ) στα οποία εμφανίζονται τα φωτονικά χάσματα στα φάσματα κατοπτρικής ανάκλασης σε σύγκριση με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές  $\lambda_{\theta=15^\circ}$ , όπως αυτές υπολογίζονται από τον τροποποιημένο νόμο του Bragg για τις τιμές των διαμέτρων των σφαιρών PMMA και PS και τους αντιστοίχους δείκτες διάθλασης. Στην περίπτωση των οπαλίων μεγάλης διαμέτρου PS510 το φωτονικό χάσμα αναμένεται στην περιοχή του εγγύς υπέρυθρου (NIR), με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο εντοπισμός του με τη χρήση φασματοσκοπίας UV-Vis. Η συρρίκνωση της διαμέτρου των σφαιρών μετά τη θερμική επεξεργασία έχει ως αποτέλεσμα την μεταφορά του φωτονικού χάσματος σε μικρότερα μήκη κύματος, στην περιοχή του ορατού.

Υμένια	D (nm)	$n_{sphere}$ (500 nm)	$n_{eff}^2$	$\lambda_{\theta=15^\circ}$ (nm)	$\lambda_{πειρ}$ (15°) (nm)
PMMA330	330	1,49	1,90	730	765
PMMA406	406	1,49	1,90	885	847
PS510	510	1,59	2,13	1196	-

**Πίνακας 2.1:** Φωτονικά χάσματα των πολυμερικών οπαλίων με διάμετρο σφαιρών 330 nm, 406 nm και 510 nm, υπολογισμένα θεωρητικά και προσδιορισμένα πειραματικά.

### 2.1.3 Σύνθεση φωτονικών υμενίων $TiO_2$

Στην παρούσα εργασία, οι φωτονικοί κρύσταλλοι  $TiO_2$  με διαφορετικά φωτονικά χάσματα παρασκευάστηκαν με την πλήρωση των κενών της δομής *fcc* των πολυμερικών οπαλίων (PMMA330, PMMA406 και PS510) στην υγρή φάση με τη μέθοδο εναπόθεσης μέσω περιστροφής (*spin coating*) πρόδρομων διαλυμάτων τιτανίας. Σε αυτή την περίπτωση, ο σχηματισμός νανοκρυσταλλικού  $TiO_2$  πραγματοποιείται με τη μέθοδο λύματος-πηκτής

(sol-gel) μέσω της δημιουργίας ενός κολλοειδούς διαλύματος (sol) και της τελικής μετατροπής του σε πηκτή (gel) μέσω διαδοχικών αντιδράσεων υδρόλυσης-συμπύκνωσης. Μετά το σχηματισμό του πηκτώματος κατά την αντίδραση sol-gel που πραγματοποιείται εντός του πολυμερικού οπαλίου, το υμένιο θερμαίνεται ώστε να αποσυντεθεί η πολυμερική μήτρα και να παραμείνει ο ανόργανος σκελετός που θα κρυσταλλωθεί μέσω ανόπτησης στην επιθυμητή πολυμορφική φάση του  $\text{TiO}_2$  στην αντίστροφη περιοδική δομή (αντίστροφο οπάλιο).

Η σύνθεση του πρόδρομου διαλύματος τιτανίας έγινε με την εξής διαδικασία: 1 ml ακετυλακετόνης προστίθεται σε 45 ml αιθανόλης. Κατόπιν, στο διάλυμα προστίθενται σταδιακά 5.6 ml διαλύματος πρόδρομης ένωσης τετραϊσοπροποξειδίου του τιτανίου (titanium tetraisopropoxide-TTIP), γίνεται ανάδευση για μερικά λεπτά και προσθήκη 0.85 ml υδροχλωρικού οξέως και 4.6 ml απιονισμένου νερού για τη ρύθμιση του pH. Το διάλυμα αναδεύεται για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Η περιστροφική εναπόθεση έγινε με γωνιακή ταχύτητα 3000 rpm για 60 s (Ossila spin coater) και τα επιστρωμένα μέσω περιστροφής υμένια μεταφέρονται σε ξηραντήρα στους 75 °C για 24 hr και στη συνέχεια πυρώνονται στους 450 °C για 2 ώρες με ρυθμό θέρμανσης 1°C/min στον αέρα.

#### 2.1.4 Επιφανειακή τροποποίηση με νανοφύλλα GO

Τα φωτονικά υμένια  $\text{TiO}_2$  τροποποιήθηκαν επιφανειακά με νανοφύλλα οξειδίου γραφενίου (Sigma Aldrich). Η διαδικασία τροποποίησης των φωτονικών κρυστάλλων πραγματοποιήθηκε μέσω της εμφάνισης των υμενίων σε υδατικό νανοκολλοειδές φύλλων GO [23] συγκέντρωσης 2 mg/ml σε σταθερό pH=10, ρυθμιζόμενο με σταγόνες καυστικού νατρίου (NaOH), για 48 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί ξέπλυμα των φωτονικών κρυστάλλων με απιονισμένο νερό και στέγνωμα. Πριν από κάθε εμφάνιση πραγματοποιείται ανάδευση του εναιωρήματος nanoGO με χρήση υπερήχων, καθώς το nano-GO έχει τη τάση να δημιουργεί συσσωματώματα φύλλων GO, λόγω της δομής του. Τα φωτονικά υμένια τιτανίας προσρόφησαν τα νανοσκοπικά φύλλα GO με αποτέλεσμα το σχηματισμό επιφανειακά τροποποιημένων φωτονικών κρυστάλλων που αναφέρονται ως GO- $\text{TiO}_2$  [24].

#### 2.1.5 Εναπόθεση μεσοπορωδών υμενίων $\text{TiO}_2$

Για τη σύγκριση των οπτικών ιδιοτήτων των αντιστρόφων οπαλίων  $\text{TiO}_2$  αλλά και κυρίως την επαλήθευση της επίδρασης της φωτονικής δομής στην ενίσχυση της σκέδασης Raman παρασκευάστηκαν μεσοπορώδη υμένια  $\text{TiO}_2$  μέσω της περιστροφικής εναπόθεσης πάστας νανοκρυσταλλικής τιτανίας Aeroxide® P25 (Evonik) και θερμική κατεργασία. Τα μεσοπορώδη υμένια P25 εμφανίζουν υψηλή προσροφητική ικανότητα λόγω της πορώδους δομής τους αλλά και πολύ υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση και γι' αυτό χρησιμοποιούνται ευρέως ως πρότυπο μέτρο σύγκρισης για νέους φωτοκαταλύτες νανοδομημένης τιτανίας. Η περιστροφική εναπόθεση έγινε με γωνιακή ταχύτητα 1000 rpm για 60 s σε αντικειμενοφόρες πλάκες μικροσκοπίου, οι οποίες πριν την χρήση καθαρίζονται σε λουτρό αιθανόλης-ακετόνης με τη βοήθεια υπερήχων. Τα υμένια θερμάνθηκαν αρχικά στους 120°C για 15 min, ώστε να απομακρυνθεί η ποσότητα του νερού. Ακολουθεί θερμική κατεργασία από τους 120°C στους 450°C όπου παραμένουν για 30 λεπτά ώστε να γίνει καύση των οργανικών.

## 2.2 Μορφολογία, δομικές και οπτικές ιδιότητες

### 2.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Το μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) καθιστά δυνατή την απεικόνιση της επιφάνειας του εξεταζόμενου δείγματος, σαρώνοντας τη με μία δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας επιτυγχάνοντας μεγέθυνση έως  $1000000\times$ , όταν ένα οπτικό μικροσκόπιο προσεγγίζει  $2000\times$ . Αυτό εξηγείται καθώς τα ηλεκτρόνια της δέσμης έχουν μήκος κύματος  $10^4$  φορές μικρότερο από το ορατό φως. Τα ηλεκτρόνια της δέσμης παράγονται θερμιονικά στην θερμαινόμενη κάθοδο και επιταχύνονται μέσω μιας διαφοράς δυναμικού. Η δέσμη των ηλεκτρονίων κατευθύνεται και εστιάζεται με τη χρήση ηλεκτρονικών φακών για το σχηματισμό της εικόνας. Οι φακοί αποτελούνται από πηνία για παραγωγή μαγνητικού πεδίου και κατευθύνουν τη δέσμη των ηλεκτρονίων μέσω της δύναμης Lorentz. Τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα άτομα του δείγματος παράγοντας κάποιο σήμα (δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ακτίνες X, ηλεκτρόνια Auger) από το οποίο μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία της επιφάνειας του και τη σύστασή του. Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης αλληλεπιδρούν με το δείγμα, χάνουν ενέργεια από σκεδάσεις και απορροφήσεις καθώς εισχωρούν στο εσωτερικό του, σε βάθος  $100\text{ nm}$  ως  $5\ \mu\text{m}$ . Το βάθος διείσδυσης εξαρτάται από την ενέργεια της δέσμης και την πυκνότητα (ατομικό αριθμό) του υλικού.

Τα είδη των αλληλεπιδράσεων που παρατηρούνται είναι ελαστική σκέδαση (σκέδαση Rutherford), ανελαστική σκέδαση που έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων από το δείγμα και εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (ορατή και ακτίνες X) από τις διεγέρσεις και τις αποδιεγέρσεις των ατόμων του δείγματος. Τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και η ακτινοβολία μπορούν να μετρηθούν με τη χρήση κατάλληλων ανιχνευτών. Η κηλίδα μίας οθόνης CRT σαρώνει την οθόνη σε συγχρονισμό με τη δέσμη των ηλεκτρονίων και η φωτεινότητα της διαμορφώνεται με το ενισχυμένο σήμα του ανιχνευτή. Από την κατανομή της έντασης των σημάτων και κυρίως από τον αριθμό των δευτερογενών ηλεκτρονίων, μπορεί να κατασκευαστεί μια εικόνα της επιφάνειας του δείγματος.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε στο ΕΚΕΦΕ «Δ» είναι το μοντέλο SEM FEI Quanta 200 (Σχήμα 2.3), εφοδιασμένο με στοιχειακό αναλυτή. Η στήλη του μικροσκοπίου είναι εφοδιασμένη με ένα νήμα βολφραμίου, στο οποίο αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού  $25\text{ kV}$ . Η απόσταση δείγματος – πηνίου (working distance – WD) ορίζεται στα  $10.9\text{ mm}$ . Τέλος, η διάμετρος της δέσμης επί του δείγματος (spot size) ορίζεται ίση με 5, δηλαδή στο 5% της αρχικής διαμέτρου της δέσμης. Αυτές οι πληροφορίες αποτυπώνονται στο κάτω μέρος των λαμβανόμενων εικόνων, μαζί με την τάξη μεγέθυνσης της εικόνας του δείγματος.



**Σχήμα 2.3:** Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM FEI Quanta 200.

### 2.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), αποτελεί ένα εργαλείο για την ανάλυση της μικροδομής δειγμάτων σε υψηλή χωρική ανάλυση [25]. Σε μία μέτρηση TEM μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (100-300 keV) εκπέμπεται πάνω από ένα λεπτό κομμάτι του δείγματος και η εικόνα διαμορφώνεται κάτω από το δείγμα. Σε αντίθεση με μία εικόνα SEM, μια εικόνα TEM περιέχει τρισδιάστατη πληροφορία για αυτό το λεπτό κομμάτι του δείγματος. Οι διαφορές στην αντίθεση της εικόνας είναι αποτέλεσμα της σύνθετης αλληλεπίδρασης του δείγματος με την ακτινοβολία. Η αντίθεση είναι επίσης ευαίσθητη σε μικρές αλλαγές των χημικών, δομικών και τοπογραφικών ιδιοτήτων του δείγματος. Αυτή η ιδιότητα χρησιμοποιείται συχνά για τον εντοπισμό κρυσταλλικών ατελειών και διεπιφανειακών στρωμάτων. Σημαντικό πλεονέκτημα της μικροσκοπίας TEM είναι η υψηλή διακριτική ικανότητα σε σχέση με τη SEM που οφείλεται στο μικρότερο μήκος κύματος της ακτίνας ηλεκτρονίων ( $\approx 0,0025$  nm στα 200 keV). Καθώς η δέσμη ηλεκτρονίων διέρχεται από το δείγμα συμβαίνουν διάφορες αλληλεπιδράσεις που αποδίδουν δευτερεύοντα ηλεκτρόνια, ελαστικά και ανελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ακτίνες X και ηλεκτρόνια Auger. Τα περισσότερα από τα δευτερογενή και ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, καθώς και κάποια από τα ανελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται για να δημιουργήσουν την εικόνα. Τέλος, είναι εφικτή και η δημιουργία ειδώλου από ηλεκτρόνια με συγκεκριμένες κινητικές ενέργειες (Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy-EFTEM). Με την τεχνική αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί στοιχειακή ανάλυση ενός δείγματος [26]. Ειδικότερα, ανάλογα με το στοιχείο πάνω στο οποίο σκεδάζονται ανελαστικά, τα ηλεκτρόνια χάνουν διαφορετική ποσότητα ενέργειας. Αποκλείοντας ή επιτρέποντας, στα ηλεκτρόνια με συγκεκριμένο εύρος ενεργειών να συνεισφέρουν στην εικόνα, απεικονίζεται κάθε φορά διαφορετικό στοιχείο του εξεταζόμενου υλικού.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της δομής των φωτονικών κρυστάλλων ήταν το μοντέλο Philips CM20 TEM της εταιρείας FEI. Το μικροσκόπιο αυτό διαθέτει ένα ηλεκτρονικό κανόνι για την παραγωγή των ηλεκτρονίων, τα οποία επιταχύνονται με τάση 200 kV υπό συνθήκες κενού. Η δέσμη εστιάζεται από

δύο συμπυκνωτές φακούς και διέρχεται μέσα από το δείγμα. Με τη χρήση ενός διαφράγματος μπορούν να επιλεγούν ποια ηλεκτρόνια θα συμμετείχαν στο σχηματισμό εικόνας και ποια όχι.

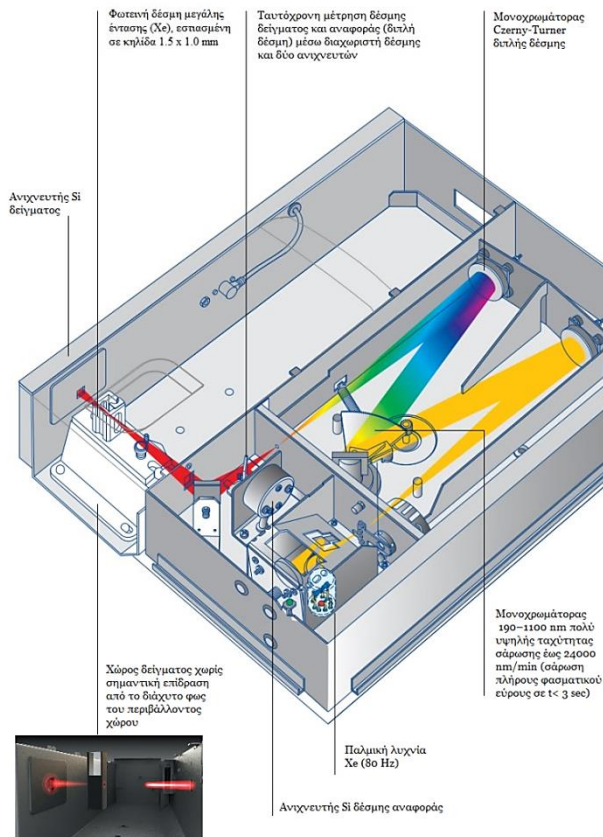
### 2.2.3 Οπτική φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού

Η οπτική φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-vis) αποτελεί τη βασική μέθοδο για τον προσδιορισμό των οπτικών ιδιοτήτων των φωτονικών υμενίων αλλά και της προσρόφησης της χρωστικής ουσίας στα φωτονικά υποστρώματα για τα πειράματα σκέδασης Raman. Στην παρούσα εργασία, μετρήσεις απορρόφησης, κατοπτρικής και διάχυτης ανακλαστικότητας πραγματοποιήθηκαν με το φασματόμετρο Agilent Cary 60 UV-vis (Σχήμα 2.4) με την προσθήκη διαφορετικών εξαρτημάτων.

Το φασματόμετρο αποτελείται από μία παλμική λυχνία Xe (80 Hz), μονοχρωμάτορα Czerny-Turner διπλής δέσμης που καλύπτει την περιοχή 190–1100 nm με φασματική ανάλυση  $\leq 1.5$  nm, ολογραφικό φράγμα περίθλασης 1200 γραμμές/mm, δύο φωτοδιόδους πυριτίου ως ανιχνευτές για ταυτόχρονη μέτρηση της δέσμης δείγματος και δέσμης αναφοράς μέσω διαχωριστή δέσμης καθώς και ταχύτητα σάρωσης έως 24000 nm/min και μέγιστο ρυθμό 80 data points/sec. Το Σχήμα 2.5 απεικονίζει το οπτικό σύστημα του φασματομέτρου. Η δέσμη φωτός εκπέμπεται παλμικά από τη λυχνία Xe (μεγάλη διάρκεια ζωής, αποφυγή επίδρασης του φωτός από τον περιβάλλοντα χώρο). Ύστερα από την ανάκλασή της σε κατοπτρική επιφάνεια προσπίπτει στο φράγμα περίθλασης στο οποίο πραγματοποιείται ο διασκεδασμός του φωτός προς όλες τις κατευθύνσεις. Το φράγμα έχει ένα μηχανοποιημένο πλέγμα που επιλέγει ένα κατάλληλο μήκος κύματος από το λευκό φως που εκπέμπεται από τη λυχνία. Το εύρος του μήκους κύματος για τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής είναι 190-1100 nm. Ένα τμήμα της δέσμης ανακλάται από το διαχωριστή δέσμης και κατευθύνεται προς έναν ανιχνευτή αναφοράς που μετρά την ένταση αναφοράς ( $I_0$ ). Το άλλο τμήμα της δέσμης κατευθύνεται στο δείγμα όπου εστιάζεται σε κηλίδα 1.5 x 1.0 mm και στη συνέχεια στον ανιχνευτή που μετρά την ένταση του φασματικού φωτός ( $I$ ).



**Σχήμα 2.4:** Φασματοφωτόμετρο Agilent Cary 60 (αριστερά) και η σύνδεση του με τη διάταξη διάχυτης ανακλαστικότητας μέσω οπτικής ίνας (δεξιά).



**Σχήμα 2.5:** Οπτικό σύστημα φασματοφωτομέτρου Agilent Cary 60 UV-vis.

Μετρώντας τις τιμές έντασης των δύο δεσμών  $I_0$  και  $I$  σε διαφορετικά μήκη κύματος, μπορεί να υπολογιστεί η ποσοστιαία διαπερατότητα  $T\%$  που προκύπτει από το νόμο των Lambert – Beer:

$$T \% = \frac{I}{I_0} = 1 - \alpha$$

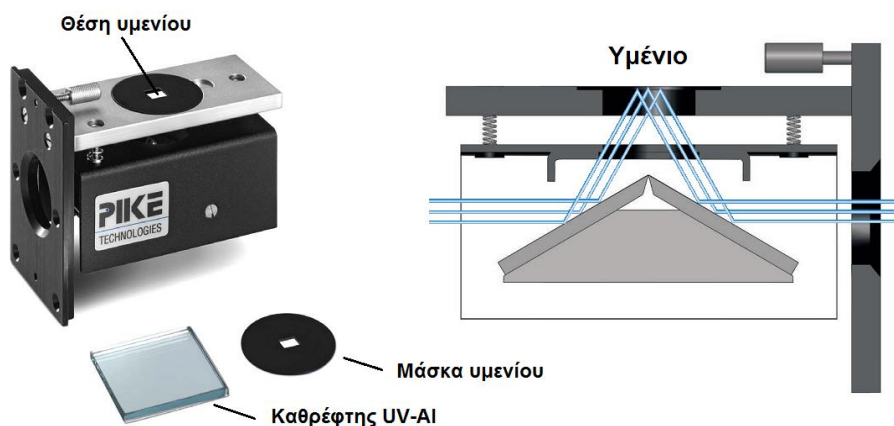
Η μετρούμενη οπτική απορρόφηση (absorbance) δίνεται ως  $Abs = -\log(1 - \alpha)$  και είναι ανάλογη της οπτικής πυκνότητας του υλικού, αλλά και της συγκέντρωσής του, σχέση που χρησιμοποιούμε στα πειράματά μας για να προσδιορίσουμε την ποσότητα της προσροφημένης χρωστικής στην επιφάνεια των φωτονικών υμενίων. Πιο συγκεκριμένα η σχέση που συνδέει τη συγκέντρωση με την οπτική απορρόφηση είναι:

$$Abs = \epsilon C L$$

όπου  $\epsilon$  είναι ο συντελεστής γραμμομοριακής απορρόφησης [ $M^{-1}cm^{-1}$ ],  $C$  η συγκέντρωση του διαλύματος [ $M \equiv mol/l$ ] και  $L$  το μήκος της οπτικής διαδρομής [cm]. Από τον τελευταίο τύπο διαπιστώνουμε ότι η οπτική απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του αναλύτη, τη μείωση της οποίας μπορούμε να προσδιορίσουμε φασματοφωτομετρικά.

### Μετρήσεις κατοπτρικής ανακλαστικότητας

Μετρήσεις κατοπτρικής ανάκλασης πραγματοποιήθηκαν με την ευθυγράμμιση του συστήματος κατοπτρικής ανάκλασης 15° (PIKE, UV-Vis 15Spec) στην πορεία της δέσμης Xe που έχει μονοχρωματισθεί από το φράγμα περίθλασης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6. Η ανακλώμενη δέσμη από την επιφάνεια του υμενίου, το οποίο τοποθετείται οριζόντια σε κατάλληλη μάσκα, οδηγείται στον ανιχνευτή του φασματόμετρου για τη λήψη του φάσματος κατοπτρικής ανάκλασης.



**Σχήμα 2.6:** Διάταξη μετρήσεων κατοπτρικής ανάκλασης με γωνία πρόσπτωσης 15°.

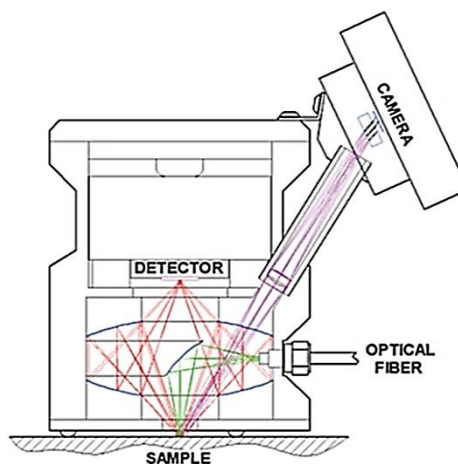
Η μέτρηση αναφοράς (υποβάθρου)  $I_0$  για τη βαθμονόμηση των φασμάτων κατοπτρικής ανάκλασης R% έγινε χρησιμοποιώντας καθρέπτη Al ενισχυμένης ανακλαστικότητας στο υπεριώδες.

### Σύστημα οπτικής ίνας διάχυτης ανακλαστικότητας (Barrelino)

Το Barrelino είναι μία συσκευή για την οπτική ανάλυση δειγμάτων/περιοχών μικρών διαστάσεων (τάξης 1 mm) με διάχυτη απόκριση χρησιμοποιώντας σύστημα οπτικής ίνας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.7.

Η μονοχρωματική δέσμη που εκπέμπεται από τη λυχνία Xe ανακλάται κατοπτρικά και εστιάζεται σε οπτική ίνα μήκους 1.5 m που συνδέεται στο οπτικό σύστημα, το οποίο περιλαμβάνει ελλειψοειδές κάτοπτρο συλλογής που την εστιάζει σε διάμετρο 1.5 mm στο επίπεδο του δείγματος (Σχήμα 2.7). Η διάχυτα ανακλώμενη δέσμη από το δείγμα μετά από πολλαπλές ανακλάσεις στα δύο ελλειψοειδή κάτοπτρα αξονικής συμμετρίας που περιβάλλουν τη συσκευή, εστιάζεται στην άνω εστία των κατόπτρων, όπου έχει τοποθετηθεί ανεξάρτητος ανιχνευτής, ο οποίος συνδέεται ηλεκτρονικά με το σύστημα καταγραφής του φασματόμετρου Cary 60 για φασματική ανάλυση της διάχυτης ανακλαστικότητας (η κατοπτρική ανάκλαση δεν καταγράφεται καθώς εμποδίζεται από το κάτοπτρο συλλογής της δέσμης που εισέρχεται από την οπτική ίνα).



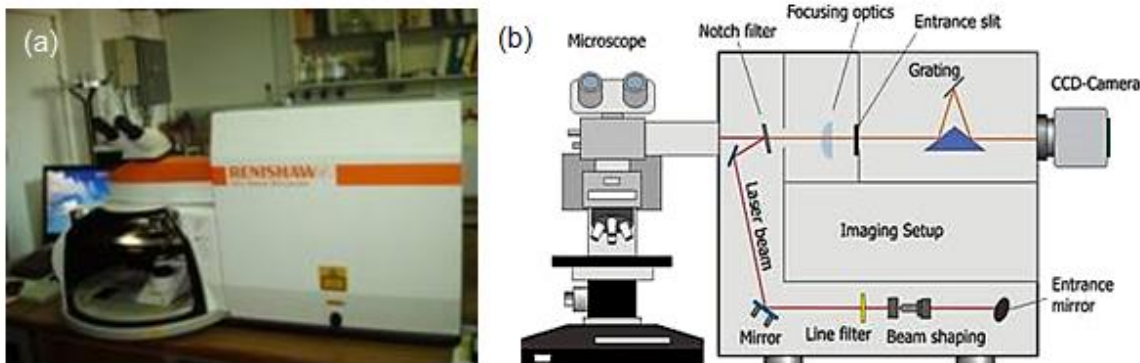


**Σχήμα 2.7:** Συσκευή (αριστερά) και οπτικό σύστημα (δεξιά) διάχυτης ανακλαστικότητας.

Η συσκευή διαθέτει ενσωματωμένη ψηφιακή κάμερα για τη μεγεθυμένη προβολή του δείγματος και την ακριβή επιλογή του σημείου δειγματοληψίας για ανάλυση. Για τη βαθμονόμηση των φασμάτων διάχυτης ανακλαστικότητας χρησιμοποιείται δισκίο αναφοράς (HALON) υψηλής διάχυτης ανακλαστικότητας DR~100%.

## 2.2.4 Φασματοσκοπία micro-Raman

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας micro-Raman πραγματοποιήθηκαν στο φασματόμετρο διασποράς Renishaw Invia-Reflex του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.8. Ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιήθηκε laser ιόντων Ar<sup>+</sup> που εκπέμπει σε μήκος κύματος 488 nm (μπλε) και 514.5 nm (πράσινο) καθώς και δίοδοι laser που εκπέμπουν σε μήκη κύματος 633 nm (κόκκινο) και 785 nm (εγγύς υπέρυθρο). Το φασματόμετρο διαθέτει δύο φράγματα περίθλασης, το ένα με 2400 και το άλλο με 1200 χαραγές/mm, που χρησιμοποιούνται για διέγερση στο μπλε-πράσινο και στο κόκκινο-εγγύς υπέρυθρο, αντίστοιχα. Η αποκοπή της σκέδασης Rayleigh γίνεται με κατάλληλα διηλεκτρικά φίλτρα για το κάθε μήκος κύματος με όριο αποκοπής περίπου στα 100 cm<sup>-1</sup>. Το σήμα Raman λαμβάνεται από έναν ανιχνευτή CCD, υψηλής ευαισθησίας και προβάλλεται σε οθόνη υπολογιστή. Η εστίαση της δέσμης laser στην επιφάνεια του δείγματος γίνεται με αντικειμενικούς φακούς ×5, ×20 και ×50 και ×100 της εταιρίας Leica DMLM. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ο φακός ×50 (NA = 0.75) εστιακής απόστασης 0.37 mm που εστιάζει τη δέσμη σε επιφάνεια διαμέτρου 1-2 μm. Στο Σχήμα 2.8(β) παρουσιάζεται σχηματικά η εστίαση της δέσμης laser στο δείγμα και η ανάλυσή της στο φασματόμετρο. Η δέσμη οδηγείται με κάτοπτρα (αλλάζουν αυτόματα με την αλλαγή του laser) στο φίλτρο αποκοπής, το οποίο την ανακλά πλήρως και την οδηγεί μέσω ενός μικροσκοπίου στο δείγμα. Το σκεδαζόμενο φως κατά 180° επιστρέφει στο φίλτρο. Η μη-ελαστικά σκεδαζόμενη συνιστώσα διέρχεται μέσα από δύο φίλτρα αποκοπής (πρωτεύον και δευτερεύον) και εστιάζεται με ένα φακό στην είσοδο (slit) του τμήματος του φασματόμετρου που κάνει το διασκεδασμό του φωτός. Η συνιστώσα Rayleigh ανακλάται εκ νέου.



**Σχήμα 2.8:** (a) Φασματόμετρο Renishaw Invia-Reflex του εργαστηρίου Raman του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών. (b) Σχηματική αναπαράσταση της εστίασης της δέσμης laser στο δείγμα και της ανάλυσής της στο φασματόμετρο Raman.

Στην είσοδο του φασματογράφου υπάρχει φακός που ρυθμίζει τη δέσμη ώστε μετά την ανάκλασή της σε ένα πρισματικό καθρέπτη να προσπίπτει παράλληλα στο φράγμα περίθλασης. Μετά την ανάλυσή της η δέσμη ανακλάται εκ νέου στην άλλη πλευρά του κατοπτρικού πρίσματος και εστιάζεται με έναν τελευταίο φακό στον ανιχνευτή (CCD). Το μήκος εστίασης του φακού αυτού είναι 250 mm (focal length). Το μέγεθος της σχισμής εισόδου και η πυκνότητα του φράγματος καθορίζει τη διακριτική ικανότητα του οργάνου. Τυπική τιμή για κανονική λειτουργία (normal) είναι 65 μm. Βέλτιστη διακριτική ικανότητα για τις μετρήσεις στο ορατό είναι  $1.8 \text{ cm}^{-1}$  και στο υπέρυθρο λίγο μεγαλύτερη.

Τα φάσματα ελήφθησαν με συνεχείς σαρώσεις στην περιοχή από τα  $100\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ . Για τη βαθμονόμηση της συχνότητας χρησιμοποιήθηκε το φάσμα δείγματος κρυσταλλικού πυριτίου (Si) που είναι ενσωματωμένο στο μικροσκόπιο του συστήματος. Η αφαίρεση του υποβάθρου λόγω φωτοφωταύγειας στο φάσμα Raman έγινε με πολυωνυμική προσαρμογή των φασμάτων μέσω του λογισμικού WIRE της Renishaw. Η ανάλυση των κορυφών του φάσματος Raman έγινε με το ίδιο πρόγραμμα, με χρήση μη γραμμικής προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων μια μικτή συνάρτηση σχήματος Lorentz/Gauss προσδιορίζοντας κατά αυτόν τον τρόπο τη θέση, το εύρος, το ύψος και την ολοκληρωμένη ένταση των κορυφών Raman.

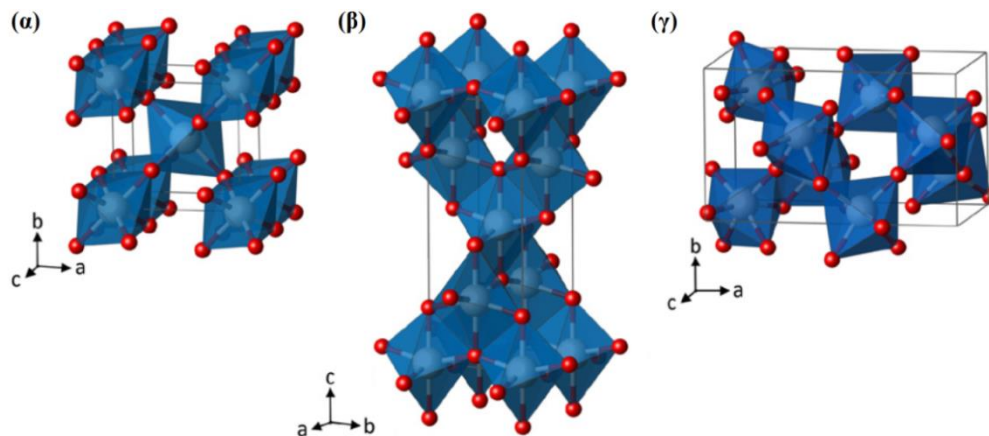
## 2.3 Προσρόφηση-αλληλεπίδραση αναλύτη-υποστρώματος

### 2.3.1 Υπόστρωμα $\text{TiO}_2$

Ως υπόστρωμα στις μετρήσεις Raman χρησιμοποιήθηκε το διοξείδιο του τιτανίου ή τιτανία ( $\text{TiO}_2$ ) που ανήκει στην οικογένεια των οξειδίων μεταβατικών μετάλλων. Είναι ένας ημιαγωγός μεγάλου ενεργειακού χάσματος ( $3\text{-}3.2 \text{ eV}$ ), έτσι ώστε για τη διέγερσή του απαιτείται ακτινοβολία στο εγγύς υπεριώδες (UVA:  $315\text{-}400 \text{ nm}$ ). Το διοξείδιο του τιτανίου θεωρείται ημιαγωγός τύπου-n εξαιτίας αποκλίσεων από τη στοιχειομετρική ένωση  $\text{TiO}_2$  που προκαλούν την εμφάνιση ιόντων  $\text{Ti}^{3+}$  είτε λόγω της παρουσίας κενών οξυγόνου ( $\text{TiO}_{2-x}$ ), είτε λόγω ενδοπλεγματικών ατελειών  $\text{Ti}^{3+}$  ( $\text{Ti}_{1+x}\text{O}_2$ ) [27]. Η παρουσία

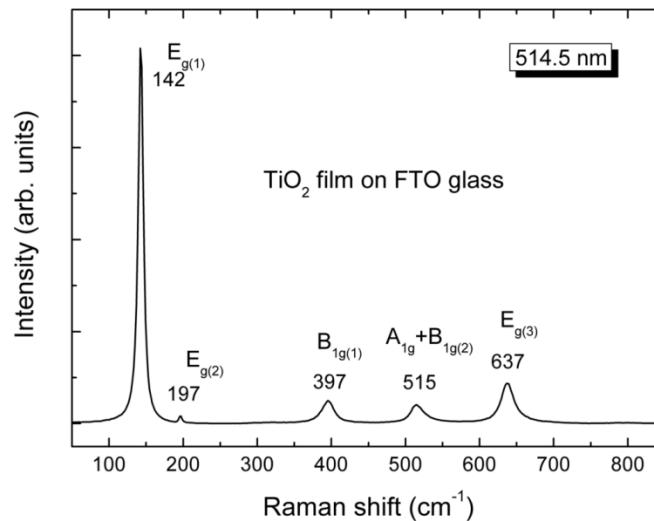
τέτοιων σημειακών ατελειών συντελεί στη δημιουργία ενεργειακών καταστάσεων εντός του χάσματος της τιτανίας, με ενέργειες 0.2-0.8 eV κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας [28] που λειτουργούν ως στάθμες δοτών και επηρεάζουν σημαντικά τις φωτοεπαγόμενες ιδιότητες του  $\text{TiO}_2$ .

Το διοξείδιο του τιτανίου εμφανίζει εκτεταμένο πολυμορφισμό, έχουν ταυτοποιηθεί έντεκα τουλάχιστον κρυσταλλικές φάσεις  $\text{TiO}_2$  που παρουσιάζουν διαφορετική διεύθετηση των ατόμων Ti και O στο χώρο, από τις οποίες οι τρεις κύριες κρυσταλλικές φάσεις που απαντώνται στη φύση είναι το ρουτίλιο (rutile) με τετραγωνική συμμετρία ( $P42/mnm$ ), ο ανατάσης (anatase) με τετραγωνική συμμετρία ( $I41/amd$ ) και σπανιότερα ο μπρουκίτης (brookite) με ορθορομβική συμμετρία (SG  $Pbca$ ). Η κύρια δομική μονάδα του ρουτιλίου, ανατάσης και μπρουκίτη όπως και όλων των πολυμορφικών φάσεων τιτανίας σε κανονικές συνθήκες πίεσης, είναι τα οκτάεδρα  $\text{TiO}_6$ . Οι τρεις αυτές κρυσταλλικές φάσεις διαφέρουν στο βαθμό παραμόρφωσης των οκταέδρων καθώς και στη μεταξύ τους σύνδεση για το σχηματισμό αλυσίδων μέσω κοινών κορυφών και ακμών (Σχήμα 2.9) [29]. Θερμοδυναμικοί υπολογισμοί βασισμένοι σε θερμιδομετρικά και δομικά πειραματικά δεδομένα προβλέπουν ότι το ρουτίλιο είναι η πιο σταθερή φάση  $\text{TiO}_2$  σε όλες τις θερμοκρασίες και πιέσεις έως 60 kbar για κρυστάλλους μακροσκοπικών διαστάσεων. Ωστόσο, στην περίπτωση νανοκρυσταλλικής τιτανίας, ο ανατάσης είναι θερμοδυναμικά η σταθερότερη φάση σε διαστάσεις μικρότερες των 11 nm, ο μπρουκίτης μεταξύ 11 και 35 nm και το ρουτίλιο σε διαστάσεις πάνω από 35 nm [30].



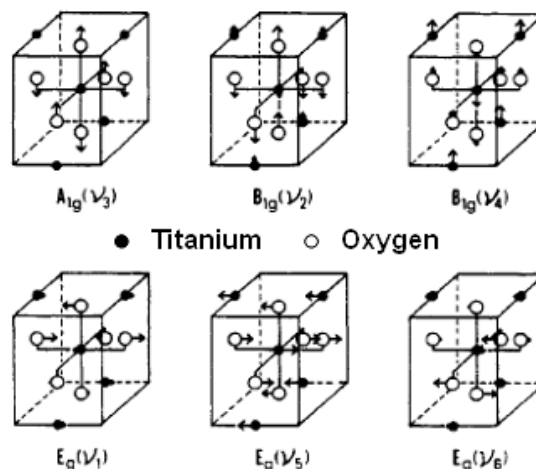
**Σχήμα 2.9:** Μοναδιαίες κυψελίδες (α) ρουτιλίου, (β) ανατάσης και (γ) μπρουκίτη. Οι κόκκινες σφαίρες αναπαριστούν άτομα οξυγόνου και οι λευκές άτομα τιτανίου [29].

Λόγω της διαφορετικής δομής, οι κρυσταλλικές φάσεις του  $\text{TiO}_2$  έχουν διαφορετικά φάσματα Raman. Στο Σχήμα 2.10 παρουσιάζεται το χαρακτηριστικό φάσμα υμενίου ανατάσης κρυσταλλιτών >100 nm που έχει εναποτεθεί σε υπόστρωμα γυαλιού FTO, με διέγερση στα 514.5 nm.



**Σχήμα 2.10:** Χαρακτηριστικό φάσμα Raman της κρυσταλλικής φάσης του ανατάση του  $\text{TiO}_2$ , σε υπόστρωμα FTO γυαλιού, με ακτινοβολία διέγερσης στα 514.5 nm.

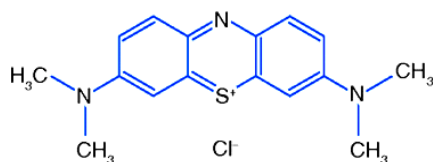
Η κύρια κορυφή στα 144 ( $E_g$ )  $\text{cm}^{-1}$ , είναι η μεγαλύτερη σε ένταση και πιο οξεία σε σχέση με τις άλλες κορυφές σε όλες τις θερμοκρασίες, γι' αυτό και χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό του ανατάση, ενώ προκύπτει από δόνηση κάμψης του δεσμών O–Ti–O [31]. Οι άλλες δύο κορυφές που προκύπτουν από δονήσεις κάμψεως του δεσμού O–Ti–O παρατηρούνται στα 197 ( $E_g$ )  $\text{cm}^{-1}$  και 399 ( $B_{1g}$ )  $\text{cm}^{-1}$ , αλλά έχουν πολύ μικρότερη ένταση. Ταυτόχρονα, εμφανίζονται και δύο ταλαντώσεις έκτασης του δεσμού Ti–O, μία στα 639 ( $E_g$ )  $\text{cm}^{-1}$ , και μία στα 516 ( $A_{1g}, B_{1g}$ ), η οποία σε χαμηλές θερμοκρασίες διαχωρίζεται σε δύο κορυφές, στα 519 ( $B_{1g}$ ) και 513 ( $A_{1g}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Οι παραπάνω ενεργοί τρόποι ταλάντωσης Raman του ανατάση παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.11.



**Σχήμα 2.11:** Ενεργοί τρόποι ταλάντωσης Raman, της κρυσταλλικής φάσης του ανατάση για το  $\text{TiO}_2$  [31].

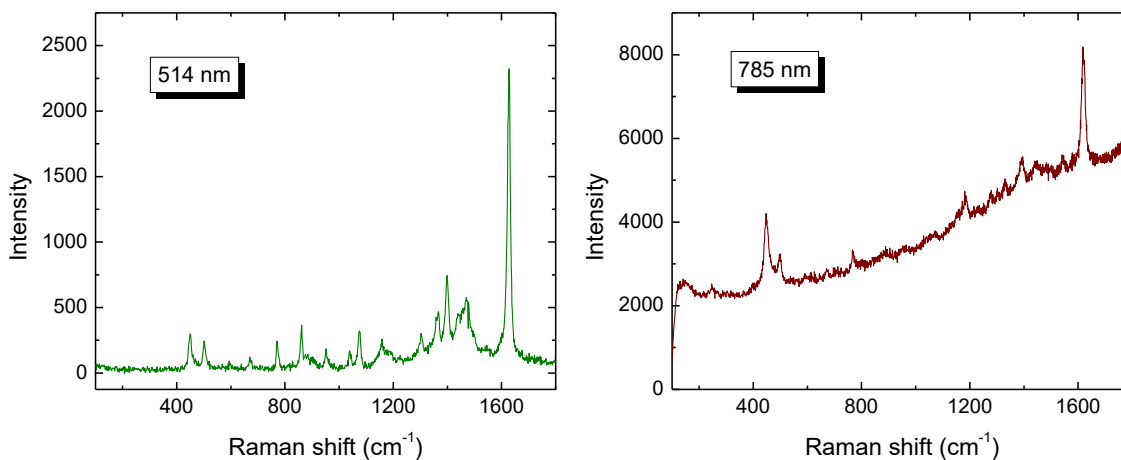
### 2.3.2 Αναλύτης - Κυανό του μεθυλενίου

Ως αναλύτης στις μετρήσεις Raman χρησιμοποιήθηκε το κυανό του μεθυλενίου (MB). Το κυανό του μεθυλενίου (MB=319.86 g/mol), με διεθνή ονομασία methylthioninium chloride, είναι μία ετεροκυκλική αρωματική χημική ένωση με μοριακό τύπο  $C_{16}H_{18}N_3S^{+}Cl^{-}$  (Σχήμα 2.12). Σε θερμοκρασία δωματίου έχει τη μορφή σκούρας μπλε, άοσμης σκόνης, η οποία όταν αναμειχθεί με νερό, δημιουργεί ένα σκούρο μπλε διάλυμα.



**Σχήμα 2.12:** Συντακτικός τύπος του κυανού του μεθυλενίου.

Στο σχήμα 2.13 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman της χρωστικής MB σε μορφή σκόνης που ελήφθησαν από δύο διαφορετικές πηγές laser, 514 και 785 nm. Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζονται οι κορυφές του φάσματος Raman του MB με διέγερση στο ορατό 514 nm και η προέλευση των δονήσεων που έχουν ταυτοποιηθεί [32].



**Σχήμα 2.13:** Φάσματα Raman σκόνης MB με διέγερση στα 514 nm (x50, ισχύς = 0.01 mW) και 785 nm (x50, ισχύς = 0.3 mW).

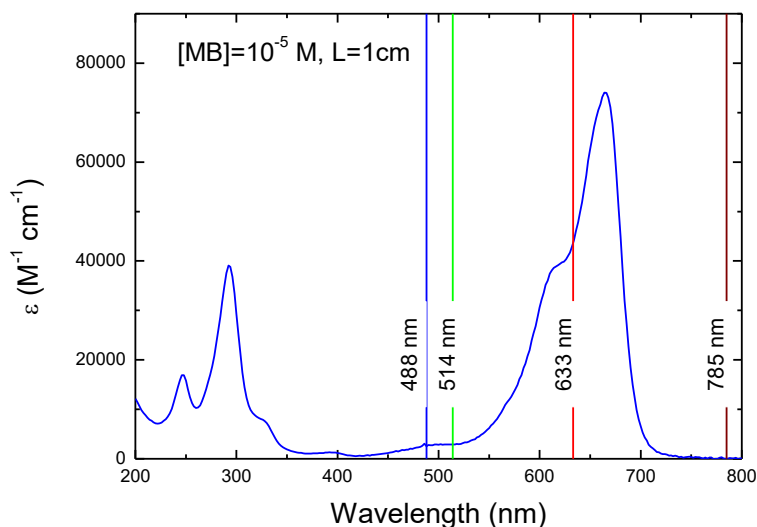
MB σκόνη	
raman shift (cm <sup>-1</sup> )	assignment
1628	ταλάντωση δακτυλίου C-C
1474, 1470	άγνωστη διπλή κορυφή, αρωματικός δακτύλιος
1438	ασύμμετρη ταλάντωση C-N
1399	ισεπιπεδική παραμόρφωση δακτυλίου μεταξύ C-H
1366, 1357	-
1301	-
1158	συμμετρική ταλάντωση C-N
1074	ταλάντωση στο επίπεδο C-H
1039	-
952	-
861	-
770	-
670	παραμόρφωση εκτός επιπέδου δακτυλίου μεταξύ C-H
500	σκελετική παραμόρφωση C-N-C
449	σκελετική παραμόρφωση C-N-C

**Πίνακας 2.2:** Κύριες κορυφές Raman MB με διέγερση στο ορατό και η προέλευσή τους [32].

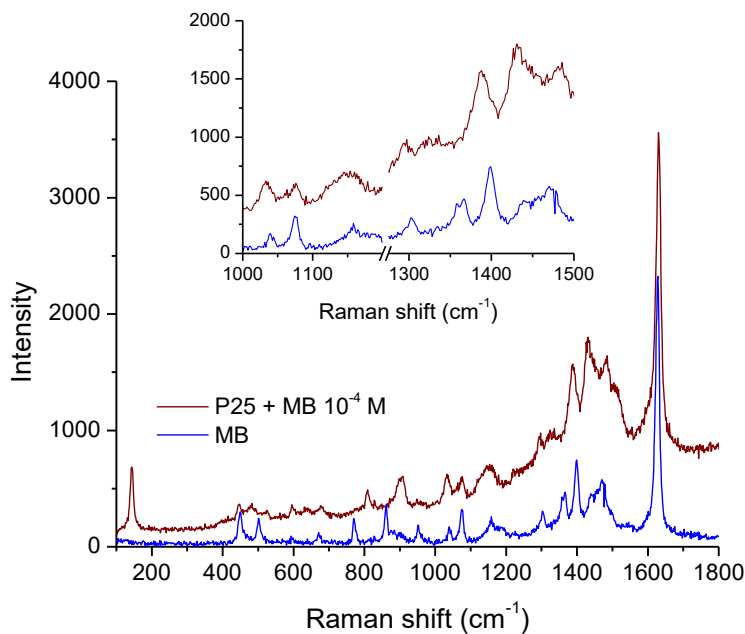
### 2.3.3 Αλληλεπίδραση αναλύτη – TiO<sub>2</sub>

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων SERS τα υμένια βυθίστηκαν σε διαλύματα MB 4 ml διαφόρων συγκεντρώσεων για 2 ώρες στο σκοτάδι σε περιβάλλον δωματίου. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του MB σε κάθε διάλυμα λαμβάνεται οπτικό φάσμα απορρόφησης του διαλύματος και γίνεται χρήση του παράγοντα οπτικής απορρόφησης του MB μέσω του νόμου του Beer. Μέτρηση της συγκέντρωσης πραγματοποιείται πριν και μετά την εμβάπτιση των δειγμάτων έτσι ώστε να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του αναλύτη που έχει προσροφηθεί στο κάθε δείγμα. Στο σχήμα 2.14 παρουσιάζεται ο συντελεστής γραμμομοριακής απορρόφησης  $\epsilon$  του MB συναρτήσει του μήκους κύματος. Για μικρές συγκεντρώσεις MB (από  $10^{-7}$  μέχρι  $10^{-5}$ ), χρησιμοποιείται ο παράγοντας απορρόφησης της χαρακτηριστικής κορυφής του MB στα 660 nm, ενώ για μεγάλες συγκεντρώσεις (από  $10^{-5}$  μέχρι  $10^{-4}$ ) λόγω υπέρβασης του ορίου απορρόφησης του φασματομέτρου (4 Abs) χρησιμοποιείται η δευτερεύουσα κορυφή του MB στα 292 nm.

Για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης της χρωστικής MB με το διοξείδιο του τιτανίου, πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης της χρωστικής MB στην επιφάνεια των μεσοπορώδων υμενίων TiO<sub>2</sub> (P25). Ο εμποτισμός του υμενίου διαρκεί 2 ώρες και το υδατικό διάλυμα MB είναι συγκέντρωσης  $10^{-4}$  M. Στο Σχήμα 2.15 παρουσιάζεται το αντίστοιχο φάσμα Raman μετά την εμβάπτιση στα 514 nm και στον Πίνακα 2.3 η σύγκριση των κύριων κορυφών της χρωστικής μεταξύ του δείγματος σκόνης MB με το δείγμα εμβαπτισμένου υμενίου P25 στο διάλυμα MB.



**Σχήμα 2.14:** Συντελεστής γραμμομοριακής απορρόφησης  $\epsilon$  του MB, συναρτήσει του μήκους κύματος, από φάσμα οπτικής απορρόφησης υδατικού διαλύματος MB συγκέντρωσης  $10^{-5} M$ , με χαρακτηριστική απορρόφηση στην περιοχή 500-700 nm (μέγιστα απορρόφησης  $\lambda_{max}$  στα 660, 614 και 292 nm) [33]. Οι κάθετες γραμμές δείχνουν τα διαφορετικά μήκη κύματος που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα SERS.



**Σχήμα 2.15:** Αντιπαραβολή φασμάτων Raman P25 εμβαπτισμένου σε MB συγκέντρωσης  $10^{-4} M$  και σκόνης MB στα 514 nm. Στο ένθετο παρουσιάζονται οι κύριες κορυφές MB που παρουσιάζουν μετατόπιση μετά την προσρόφηση στην τιτανία.

MB σκόνη		P25 + MB 10 <sup>-4</sup>
raman shift (cm <sup>-1</sup> )	assignment	raman shift (cm <sup>-1</sup> )
1628	ταλάντωση δακτυλίου C-C	1629
<b>1474, 1470</b>	<b>άγνωστη διπλή κορυφή, αρωματικός δακτύλιος</b>	<b>1485, 1481</b>
1399	ισεπιπεδική παραμόρφωση δακτυλίου μεταξύ C-H	1430, 1426
1366, 1357	-	1388
1301	-	1297
<b>1158</b>	<b>συμμετρική ταλάντωση C-N</b>	<b>1152</b>

**Πίνακας 2.3:** Αντιστοιχία – μετατόπιση κύριων δονήσεων φάσματος Raman σκόνης MB και P25 εμβαπτισμένου σε διάλυμα MB συγκέντρωσης 10<sup>-4</sup> M.

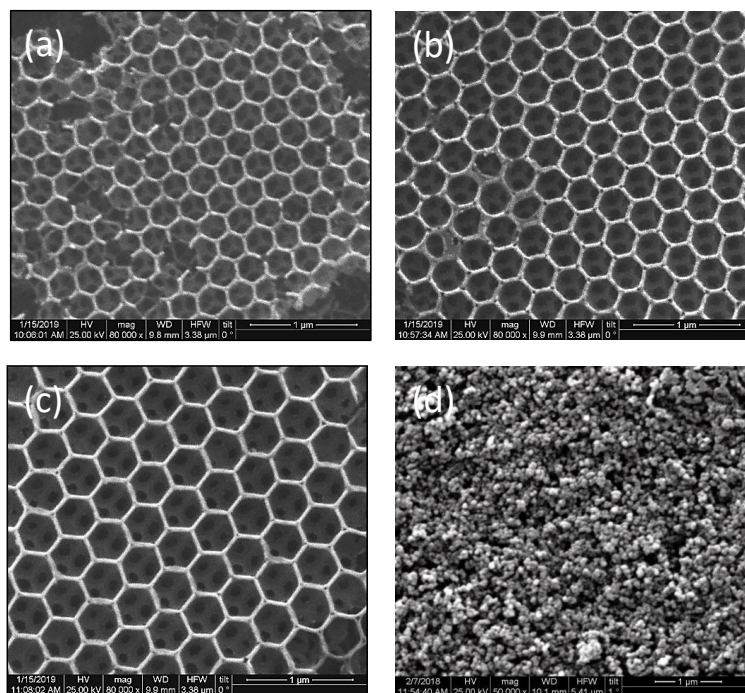
Από τη σύγκριση των φασμάτων Raman, διαπιστώνονται σημαντικές μετατοπίσεις των κορυφών που αφορούν την εντός επιπέδου παραμόρφωση δακτυλίου των δεσμών C-H και τη συμμετρική ταλάντωση C-N. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι μπορεί να θεωρηθεί μηχανισμός προσρόφησης ηλεκτροστατικής φύσεως των μορίων MB στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> μέσω των επιφανειακών ομάδων υδροξυλίου. Ειδικότερα, η διεύρυνση και η μετατόπιση σε χαμηλότερες συχνότητες της δόνησης C-N μπορεί να δικαιολογηθεί λόγω της ηλεκτροστατικής πρόσδεσης της θετικά φορτισμένης ομάδας N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>. Στην περίπτωση αυτή, η ταλάντωση C-N γίνεται «δυσκολότερη» με αποτέλεσμα τη μετατόπιση της κορυφής Raman σε χαμηλότερες συχνότητες.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – Αποτελέσματα και Συζήτηση

### 3.1 Μορφολογία φωτονικών κρυστάλλων $\text{TiO}_2$

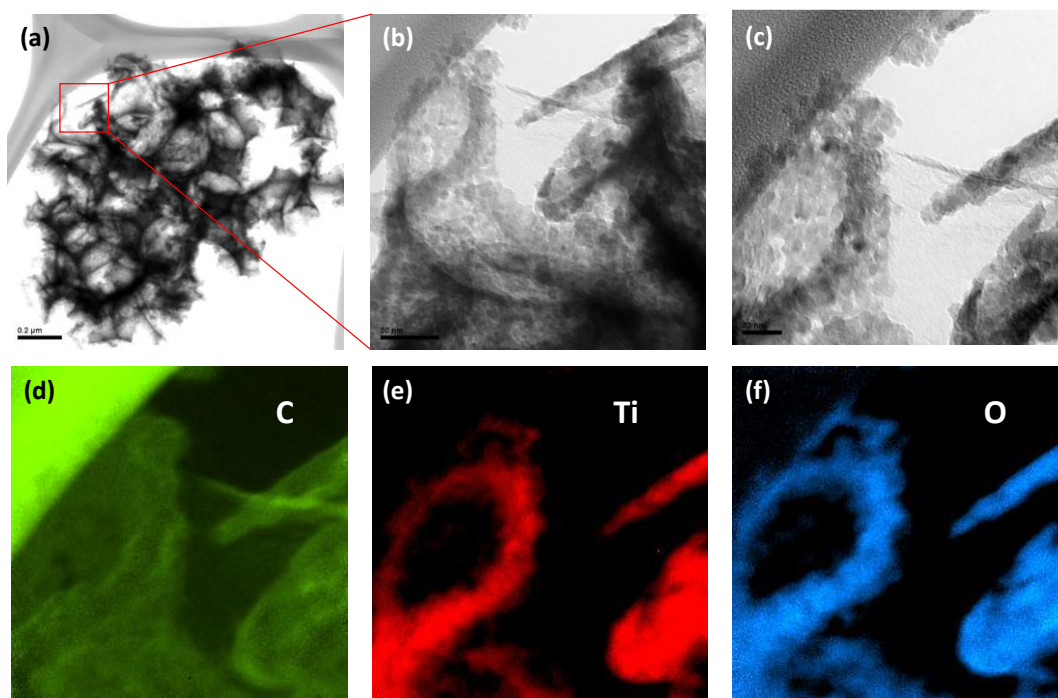
Φωτονικοί κρύσταλλοι  $\text{TiO}_2$  με τη μορφολογία αντιστρόφου οπαλίου παρασκευάστηκαν στη υγρή φάση από μήτρες πολυμερικών σφαιρών, PMMA και PS, όπως περιεγράφηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2. Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM των φωτονικών υμενίων που παρασκευάστηκαν από μήτρες νανοσφαιρών διαφορετικών διαμετρώων (Πίνακας 2.1), σε σύγκριση με μεσοπορώδη υμένια αναφοράς P25  $\text{TiO}_2$ . Μετά την πλήρωση με το πρόδρομο τιτανίας και τη θερμική κατεργασία των υμενίων, διαπιστώνεται ο σχηματισμός ενός τρισδιάστατου πορώδους δικτύου σε έκταση αρκετών μικρομέτρων που είναι χαρακτηριστικό καλά διατεταγμένων περιοχών αντιστρόφου οπαλίου, με κενούς πόρους στη θέση των πολυμερικών σφαιρών και τοιχώματα νανοκρυσταλλικής τιτανίας, όπως επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία Raman. Λόγω της συρρίκνωσης κατά τη διαδικασία πύρωσης, το μέγεθος των πόρων των αντιστρόφων οπαλίων μειώνεται σε σχέση με τις αρχικές διαμέτρους των πολυμερικών σφαιρών. Το μέγεθος των πόρων των φωτονικών κρυστάλλων είναι 64% - 67% του μεγέθους των οπαλίων (Πίνακας 3.1), ενδεικτικό της συρρίκνωσης μετά την πύρωση. Σε αντίθεση, η επιφάνεια των υμενίων P25  $\text{TiO}_2$ , όπως φαίνεται στο Σχ. 3.1(d), παρουσιάζει σημαντική τραχύτητα σχηματίζοντας ένα εκτεταμένο δίκτυο συσσωματωμάτων κρυσταλλιτών, χαρακτηριστικό της μεσοπορώδους δομής που μοιάζει με «σφουγγάρι» και προάγει την προσρόφηση των μορίων του ρύπου και τη φωτοκαταλυτική δράση.



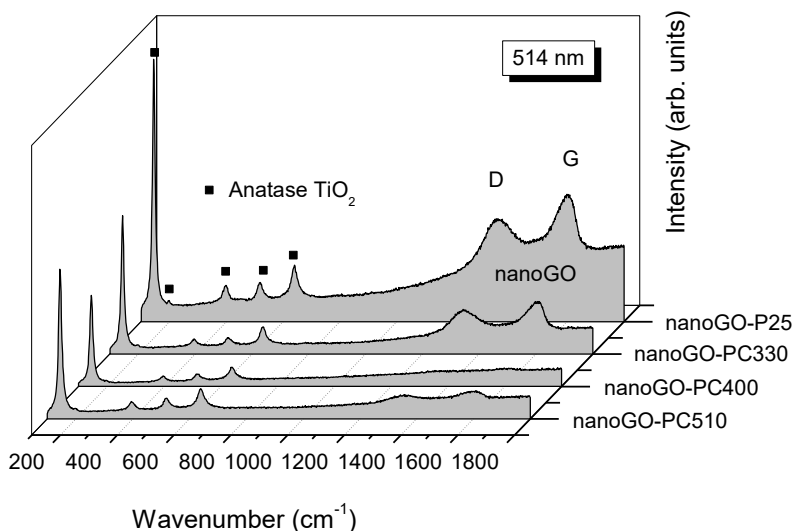
**Σχήμα 3.1:** Εικόνες SEM αντιστρόφων οπαλίων τιτανίας  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν με διαμέτρους μήτρας οπαλίων (a) 330, (b) 406, και (c) 510 nm αντίστοιχα, σε σύγκριση με την αντίστοιχη εικόνα (d) μεσοπορώδων υμενίων  $\text{TiO}_2$ .

## 3.2 Δομικές ιδιότητες

Η δομή των αντιστρόφων οπαλίων  $\text{TiO}_2$  μελετήθηκε με τη βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Στα Σχήματα 3.2 (a)-(c) παρουσιάζονται χαρακτηριστικά εικόνες TEM του δείγματος nanoGO-PC510 σε διαδοχικές μεγεθύνσεις, όπου οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν στους πόρους, ενώ οι σκοτεινές περιοχές στο σκελετό του φωτονικού κρύσταλλου που αποτελούνται από νανοσωματίδια ανατάση, όπως προκύπτει από τη φασματοσκοπία Raman. Για να ταυτοποιηθεί άμεσα η παρουσία φύλλων GO στα τοιχώματα του αντιστρόφου οπαλίου, έγιναν μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης χρησιμοποιώντας τη μέθοδο EFTEM (energy filtered TEM), η οποία επιτρέπει τη στοιχειακή χωρική απεικόνιση των στοιχείων άνθρακα λόγω του GO, του τιτανίου λόγω του  $\text{TiO}_2$ , και του οξυγόνου που μπορεί να προέρχεται και από τα δύο υλικά. Στα Σχήματα 3.2 (d)-(f) παρουσιάζεται και η χωρική απεικόνιση των στοιχείων C, Ti και O για την μικρή περιοχή του δείγματος nanoGO-PC510 που φαίνεται στο σχήμα 3.2(c). Η παρουσία του άνθρακα (C) μαζί με το οξυγόνο (O) στην επιφάνεια των τροποποιημένων αντιστρόφων οπαλίων επιβεβαιώνει πως τα φύλλα GO προσροφώνται στα νανοκρυσταλλικά τοιχώματα του αντιστρόφου οπαλίου  $\text{TiO}_2$ , χωρίς να αλλοιώνουν τη δομή του φωτονικού κρυστάλλου.



**Σχήμα 3.2:** (a)-(c) Εικόνες TEM του φωτονικού κρυστάλλου nanoGO-PC510 σε διαδοχικές μεγεθύνσεις και οι χωρικές απεικονίσεις των στοιχείων C, O, και Ti που αντιστοιχούν στην εικόνα TEM (c).



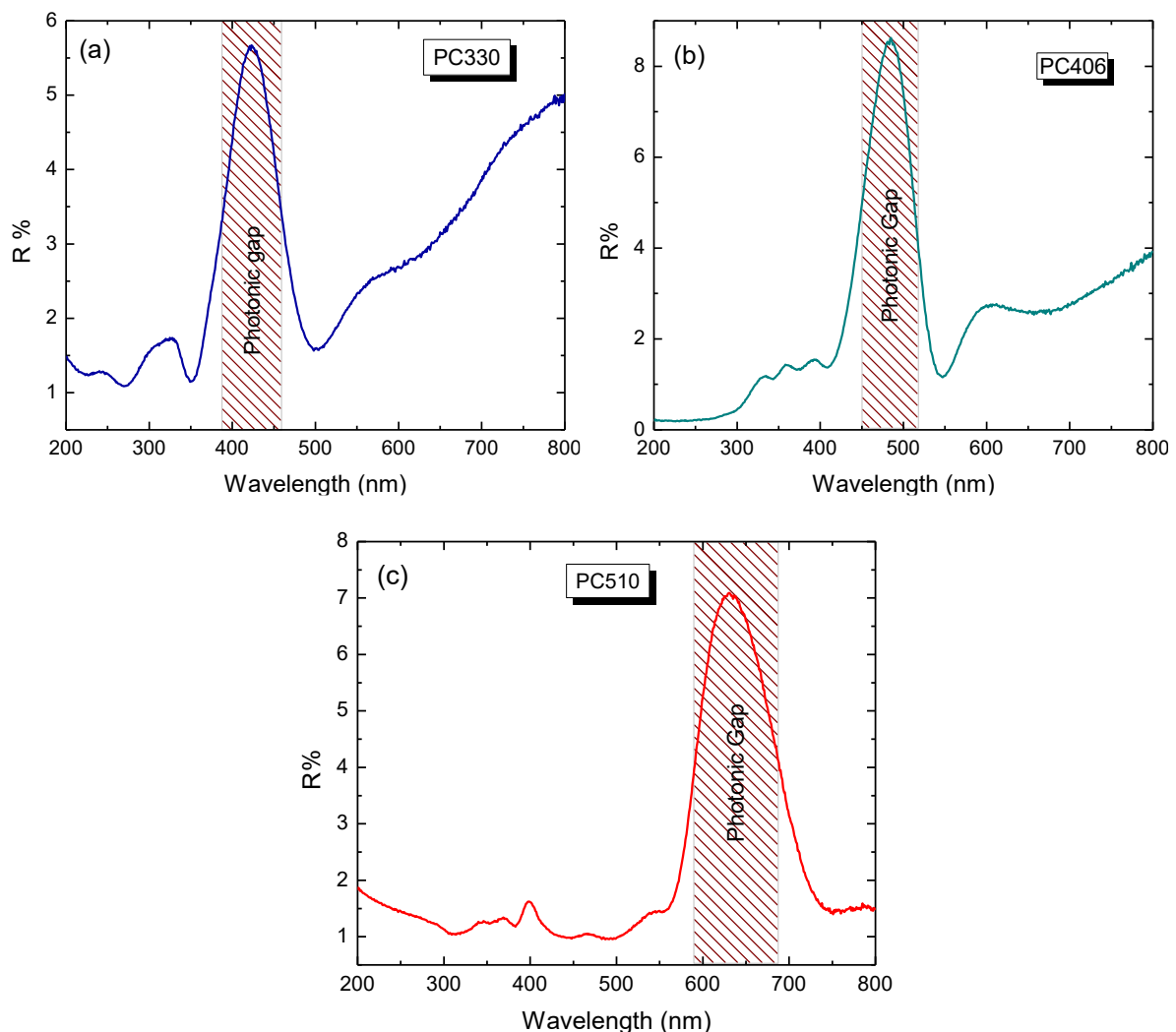
**Σχήμα 3.3:** (α) Φάσματα Raman των υμενίων nanoGO-PC και nanoGO-P25 στα 514 nm.

Οι δομικές ιδιότητες και η σύσταση των αντιστρόφων οπαλίων nanoGO-TiO<sub>2</sub> μελετήθηκαν με φασματοσκοπία micro-Raman. Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των δειγμάτων nanoGO-PC και nanoGO-P25 με διέγερση laser στα 514 nm. Στη χαμηλή περιοχή συχνοτήτων τα φάσματα όλων των δειγμάτων εμφανίζουν κορυφές που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική φάση του ανατάση: 144, 199, 398, 517 και 639 cm<sup>-1</sup>, μια ασθενής κορυφή στα 450 cm<sup>-1</sup> διακρίνεται στο υμένιο P25 λόγω του μικρού ποσοστού ρουτηλίου. Αντιθέτως, δεν παρατηρούνται καθόλου κορυφές της μήτρας PMMA ή PS επιβεβαιώνοντας ότι μετά τη θερμική επεξεργασία τα αντίστροφα οπάλια έχουν κρυσταλλωθεί στη φάση του ανατάση TiO<sub>2</sub>, χωρίς ίχνος υπολειμμάτων πολυμερούς. Εκτός από τις κορυφές του ανατάση, τα φάσματα Raman των υμενίων με το νανοκολλοειδές GO εμφανίζουν και δύο επιπλέον κορυφές, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του οξειδίου του γραφενίου. Ειδικότερα, παρατηρείται μια κορυφή στα 1602 cm<sup>-1</sup>, η οποία προέρχεται από την εφαπτομενική ταλάντωση των ατόμων του άνθρακα (ζώνη G) και μια στα 1347 cm<sup>-1</sup> η οποία ενεργοποιείται από ατέλειες (ζώνη D). Το σχήμα της ζώνης G είναι ασύμμετρο-με την κορυφή της να είναι ελαφρώς μετατοπισμένη προς τις υψηλότερες συχνότητες σε σχέση με το γραφίτη- και προέρχεται από τις συνεισφορές των απλών και διπλών δεσμών άνθρακα [17]. Στα φάσματα Raman παρατηρείται, επίσης, και ένα μικρό υπόβαθρο το οποίο αποδίδεται στη φωταύγεια του οξειδίου του γραφενίου.

Παράλληλα, παρατηρείται σημαντική μείωση/αύξηση της έντασης των κορυφών D και G των φύλλων nanoGO σε σχέση με τις κορυφές Raman του ανατάση στην περίπτωση των υμενίων nanoGO-PC406 και nanoGO-PC330, αντίστοιχα. Ειδικότερα, υπολογίστηκαν οι τιμές του λόγου εντάσεων I<sub>G</sub>/I<sub>TiO<sub>2</sub></sub> 0.24, 0.04, 0.17 and 0.29 για τα υμένια nanoGO-PC330, -PC406, -PC510 και P25. Η συμπεριφορά αυτή αποτελεί μια πρώτη ένδειξη συντονισμού της συχνότητας διέγερσης laser με το φωτονικό χάσμα και την περιοχή αργών φωτονίων των δειγμάτων αυτών, όπως θα συζητηθεί στη συνέχεια.

### 3.3 Οπτικές Ιδιότητες

Οι οπτικές ιδιότητες των αντιστροφών οπαλίων  $\text{TiO}_2$  μελετήθηκαν με οπτική φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4. Τα φάσματα κατοπτρικής ανακλαστικότητας υπό γωνία πρόσπτωσης  $15^\circ$  παρουσιάζουν ισχυρά τοπικά μέγιστα σε μήκη κύματος 420, 530 και 625 nm για τα υμένα με διάμετρο μήτρας 330, 406 και 510 nm αντίστοιχα, και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Τα μέγιστα αυτά στο φάσμα ανακλαστικότητας είναι χαρακτηριστικά της παρουσίας μερικών φωτονικών χασμάτων (stop bands) δομών αντιστρόφου οπαλίου. Το εύρος των κορυφών είναι ενδεικτικό των δομικών ατελειών καθώς και των διακυμάνσεων στις αρχικές διαμέτρους των νανοσφαιρών του οπαλίου – μήτρας.



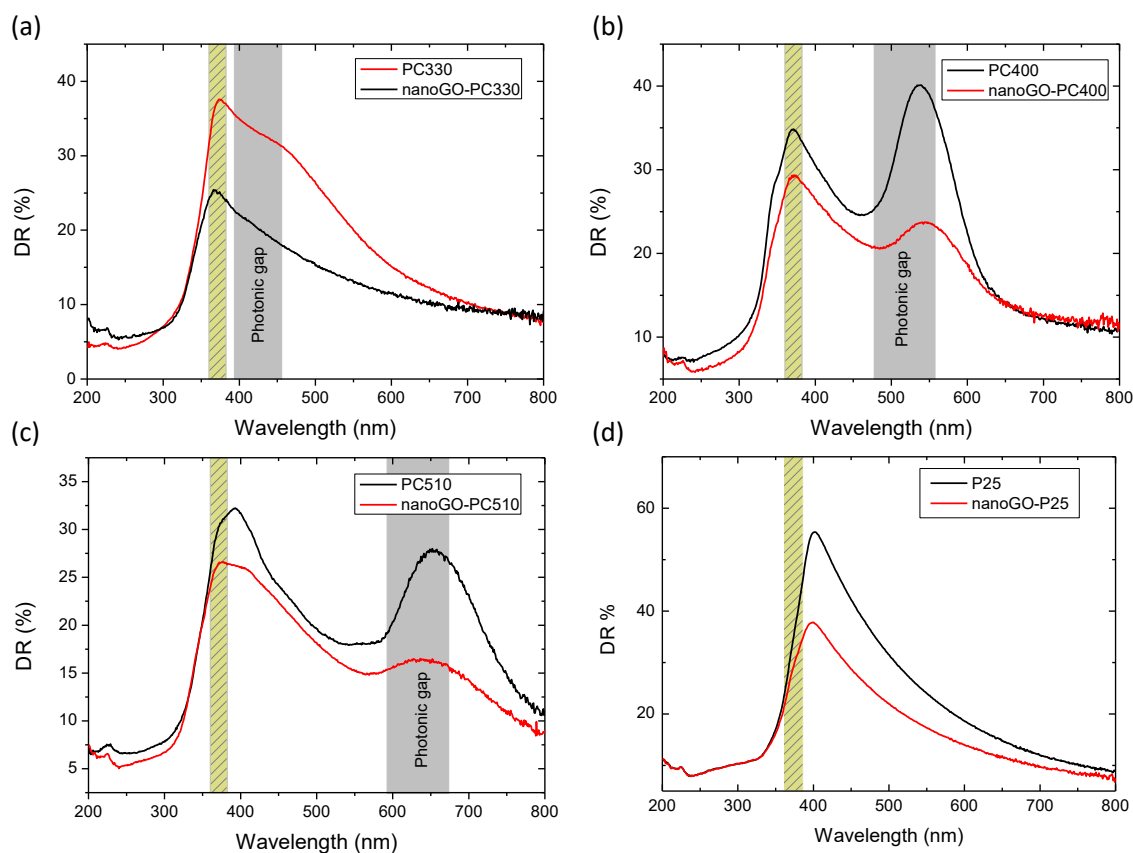
**Σχήμα 3.4:** Φάσματα κατοπτρικής ανακλαστικότητας αντιστροφών οπαλίων  $\text{TiO}_2$ , με διάμετρο νανοσφαιριδίων (a) 330, (b) 406, και (c) 510 nm.

Υμένια	$D_{\text{sphere}}$ (nm)	$D_{\text{SEM}}$ (nm)	%	$\lambda_{\text{πειρ}} (15^\circ)$ (nm)	$n_{\text{eff}}$	$f$	$\lambda_{\text{θεωρ}} (0^\circ)$ (nm)
PC330	330	220	0,67	425	1,21	0,085	435
PC406	406	260	0,64	490	1,18	0,072	502
PC510	510	335	0,66	630	1,18	0,071	646

**Πίνακας 3.1:** Πειραματικές τιμές των διαμέτρων (πριν και μετά την αντιστροφή της δομής και το ποσοστό σμίκρυνσης) και των φωτονικών χασμάτων  $\lambda_{\text{πειρ}} (15^\circ)$  των αντίστροφων οπαλίων  $\text{TiO}_2$  που προσδιορίστηκαν από τα φάσματα κατοπτρικής ανάκλασης υπό γωνία πρόσπτωσης  $15^\circ$  και οι αντίστοιχες τιμές του ενεργού δείκτη διάθλασης  $n_{\text{eff}}$ , του παράγοντα πλήρωσης  $f$  και των φωτονικών χασμάτων σε κάθετη πρόσπτωση που προκύπτουν από την ανάκλαση Bragg.

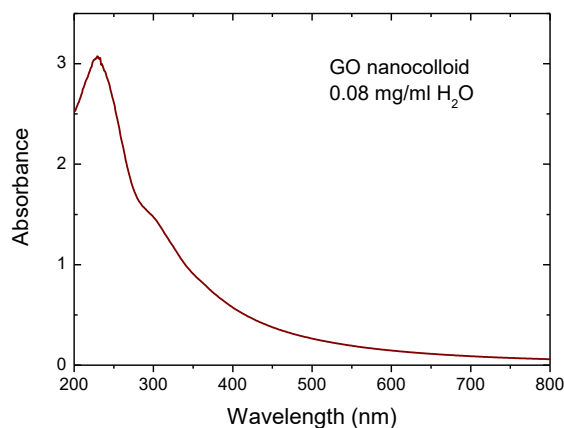
Εφαρμόζοντας τον τροποποιημένο νόμο του Bragg για τις διαμέτρους 220, 260 και 330 nm, δηλαδή τις διαμέτρους των κενών σφαιρικών πόρων των αντίστροφων οπαλίων που προσδιορίστηκαν από τις εικόνες SEM, υπολογίσθηκαν διαδοχικά οι τιμές του ενεργού δείκτη διάθλασης  $n_{\text{eff}}$  για  $n_{\text{skeleton}}=n_{\text{TiO}_2} = 2.55$  και  $n_{\text{sphere}} = n_{\text{air}} = 1$ , του παράγοντα πλήρωσης  $f$  και των αναμενόμενων φωτονικών χασμάτων σε κάθετη πρόσπτωση. Ο παράγοντας πλήρωσης  $f$  αυξάνει ελαφρά για τη μικρότερη διάμετρο και σε όλες τις περιπτώσεις είναι σημαντικά μικρότερος του 0.26 που αναμένεται για τέλεια πλήρωση της δομής του αντιστρόφου οπαλίου. Αυτό συμβαίνει λόγω της μη συμπαγούς, μεσοπορώδους μικροδομής του νανοκρυσταλλικού  $\text{TiO}_2$  που οδηγεί στη μερική πλήρωση του κενού χώρου μεταξύ των σφαιριδίων της μήτρας. Η παρουσία της μεσοπορώδους δομής έχει παράλληλα ως αποτέλεσμα τη μείωση του ενεργού δείκτη διάθλασης  $n_{\text{eff}}$ , ο οποίος για πλήρη κάλυψη 26% της αντίστροφης εδροκεντρωμένης δομής θα έπρεπε να λάβει την τιμή 1.549.

Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζονται τα φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας (DR %) των αντίστροφων οπαλίων  $\text{TiO}_2$  διαφορετικών διαμέτρων, πριν και μετά τη εναπόθεση νανοφύλλων GO, σε σύγκριση με το αντίστοιχα φάσματα μεσοπορωδών υμενίων τιτανίας P25. Παρατηρούμε ότι η διάχυτη ανακλαστικότητα είναι σημαντικά μεγαλύτερη της κατοπτρικής, ενδεικτικό της αταξίας στην επιφάνεια πορωδών νανοκρυσταλλικών υμενίων τιτανίας. Τα φάσματα DR% των φωτονικών υμενίων PC330, PC406 και PC510 εμφανίζουν ένα ευρύ μέγιστο στα 450, 540 και 650 nm, αντίστοιχα. Σε όλα τα υμένια παρατηρείται ισχυρή πτώση της ανακλαστικότητας σε  $\lambda < 380$  nm ( $\sim 3.26$  eV), η οποία οφείλεται στην ηλεκτρονική απορρόφηση λόγω του ενεργειακού χάσματος ( $E_g$ ) της τιτανίας και ιδιαίτερα της φάσης του ανατάση  $E_g \sim 3.2$  eV, στην οποία έχουν κρυσταλλωθεί τα υμένια σύμφωνα με τα αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman. Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώνεται επίσης από τα φάσματα DR% των υμενίων αναφοράς P25, τα οποία δεν παρουσιάζουν παρόμοια μέγιστα στο ορατό και όπου παρατηρείται μόνο η ισχυρή μείωση της διάχυτης ανακλαστικότητας σε  $\lambda < 400$  nm λόγω της ηλεκτρονικής απορρόφησης της τιτανίας ( $\sim 90\%$  ανατάσης/10% ρουτίλιο).



**Σχήμα 3.5:** Φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας αντιστρώφων οπαλίων  $\text{TiO}_2$ , (a) PC330, (b) PC406, και (c) PC510 nm πριν και μετά τη εναπόθεση νανοφύλλων GO, σε σύγκριση με το αντίστοιχα φάσματα μεσοπορωδών υμενίων τιτανίας P25.

Οι κορυφές DR% έχουν μεγαλύτερο εύρος και είναι συστηματικά μετατοπισμένες σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (προς το ερυθρό) σε σύγκριση με τις αντίστοιχες κορυφές και τα φωτονικά χάσματα που αναμένονται από τα φάσματα κατοπτρικής ανάκλασης (Πίνακας 3.1). Αν και η παρουσία του φωτονικού χάσματος διαπιστώνεται ευκολότερα στα φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας, καθώς δεν υπάρχει η απαίτηση στην περιοχή εστίασης της δέσμης ο φωτονικός κρύσταλλος να είναι καλά δομημένος (έντονα γυαλιστερή επιφάνεια χωρίς ατέλειες), η θέση του φωτονικού χάσματος είναι μετατοπισμένη. Η απόκλιση αυτή μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην παρουσία αργών φωτονίων στις ακμές των φωτονικών χασμάτων, όπου η αργή διάδοση του προσπίπτοντος φωτός ενισχύει τη διάχυτη ανάκλαση ιδιαίτερα στο σκελετό της τιτανίας με αποτέλεσμα την παρατηρούμενη αύξηση της έντασης της διάχυτης ανάκλασης στην περιοχή του ερυθρού. Κατά συνέπεια, η ευρεία κορυφή στα φάσματα DR% των φωτονικών υμενίων αποτελεί μια ένδειξη των «ερυθρών» αργών φωτονίων που εντοπίζονται στο μέσο με το μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης, δηλαδή το σκελετό  $\text{TiO}_2$  των αντιστρώφων οπαλίων.

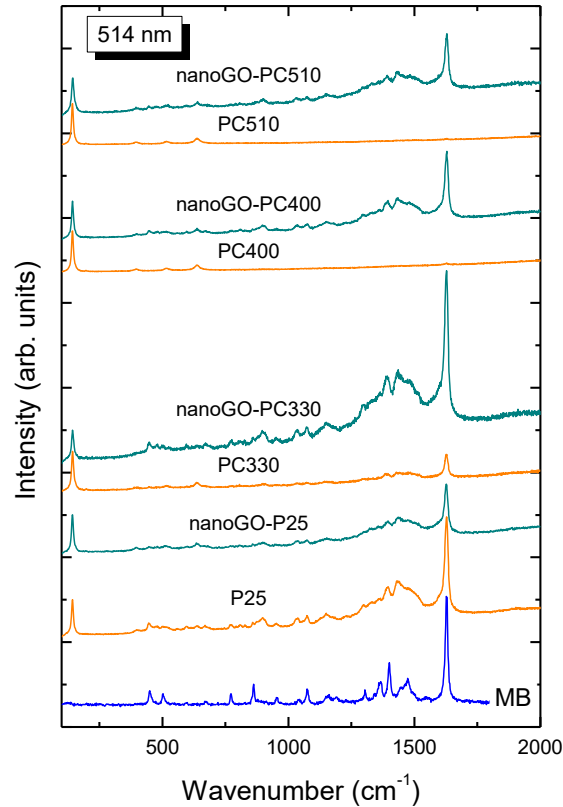


**Σχήμα 3.6:** Οπτικά φάσματα απορρόφησης του νανοκολοειδούς GO (2 mg/ml) μετά από αραιώση κατά 25 φορές σε τελική συγκέντρωση 0.08 mg/ml στο νερό.

Επιπλέον, η θέση των φωτονικών χασμάτων δεν μεταβάλλεται με την εναπόθεση των νανοσκοπικών φύλλων GO, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.5. Η συμπεριφορά αυτή είναι συνεπής με τα αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας όπου δεν παρατηρήθηκε κάποια μεταβολή του μεγέθους των μακροπόρων και της περιοδικής δομής των αντιστρόφων οπαλίων. Ωστόσο, παρατηρείται μια συστηματική μείωση τόσο της διάχυτης όσο και της κατοπτρικής ανακλαστικότητας των επιφανειακά τροποποιημένων φωτονικών υμενίων GO-TiO<sub>2</sub>, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην ευρεία ηλεκτρονική απορρόφηση του νανοκολοειδούς GO, η οποία εκτός των κορυφών στα 230 και 300 nm λόγω των μεταβάσεων π-π\* και n-π\* των δεσμών C=C και C=O [23], εκτείνεται σε όλο το υπεριώδες-ορατό φάσμα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6.

### 3.4 SERS σε φωτονικούς κρυστάλλους nanoGO-TiO<sub>2</sub>

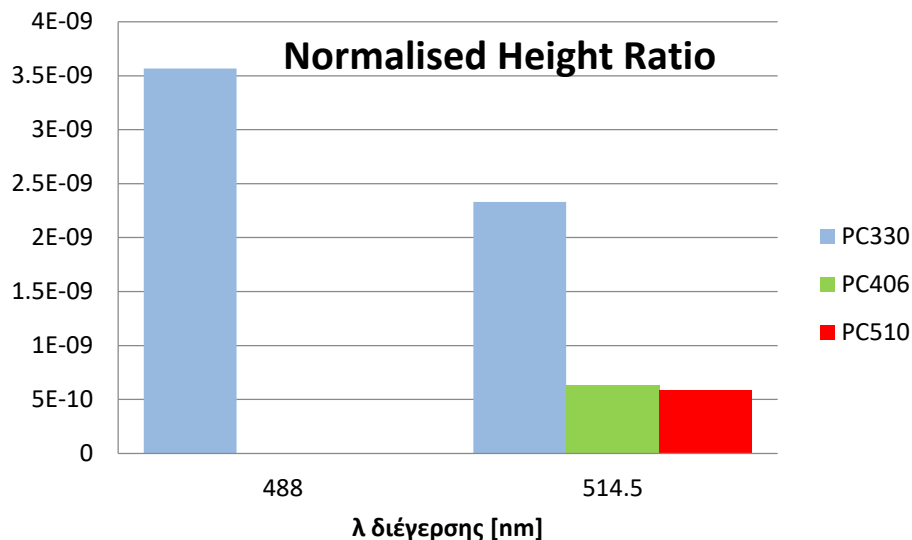
Στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα φάσματα Raman των φωτονικών υμενίων PC και nanoGO-PC μετά την προσρόφηση σε διάλυμα MB συγκέντρωσης 10<sup>-4</sup> M σε σύγκριση με τα αντίστοιχα φάσματα των μεσοπορωδών υμενίων P25 με ενέργεια διέγερσης μήκους κύματος 514.5 nm. Σύγκριση με το φάσμα Raman του καθαρού αναλύτη MB σε μορφής σκόνης, επιτρέπει την άμεση διάκριση των δονήσεων της χρωστικής ουσίας από τα φωνόνια ανατάση TiO<sub>2</sub>. Σε όλα τα φάσματα παρατηρείται η χαρακτηριστική κορυφή του ανατάση στα 143 cm<sup>-1</sup> και δευτερεύουσες κορυφές στα 397, 516 και 638 cm<sup>-1</sup>, καθώς και η κύρια κορυφή του MB στα 1628 cm<sup>-1</sup>, η οποία προέρχεται από την έκταση των δεσμών C-C στους αρωματικούς δακτυλίους του MB. Η σχετική ένταση των δονήσεων του MB παρουσιάζει μεγάλη μεταβολή με τη διάμετρο των φωτονικών υμενίων PC καθώς και με την προσρόφηση των νανοφύλλων GO.



**Σχήμα 3.7:** Φάσματα Raman των φωτονικών υμενίων PC και nanoGO-PC διαφορετικής διαμέτρου μετά την προσρόφηση MB συγκέντρωσης  $10^{-4}$  M σε σύγκριση με τα αντίστοιχα φάσματα μεσοπορωδών υμενίων P25 και το φάσμα στερεού MB στα 514 nm.

Για την ποσοτική σύγκριση της έντασης Raman του αναλύτη στα διαφορετικά υμένια και μήκη κύματος πραγματοποιήθηκε προσαρμογή των κύριων κορυφών MB ( $1627 \text{ cm}^{-1}$ ) και ανατάση ( $143 \text{ cm}^{-1}$ ) με συνάρτηση Lorentz και προσδιορίστηκε ο λόγος ύψους των κορυφών  $Height Ratio = \frac{I_{MB}}{I_{TiO_2}}$ , ο οποίος είναι ανεξάρτητος από τη διαφορετική ισχύ των laser διέγερσης. Επιπλέον, για να αποκλειστούν διαφορές στην ένταση Raman λόγω της διαφορετικής ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων και της προσρόφησης μορίων MB, κανονικοποιήθηκε ο λόγος υψών των κορυφών, με τον αριθμό μορίων  $N$  προσροφούμενης χρωστικής MB εντός της περιοχής εστίασης του laser, παράγοντας έτσι τον λόγο  $R = \frac{Height Ratio}{N} = Height Ratio \cdot \frac{S_{sub}}{(C_0 - C_t) \cdot V \cdot S_{scan} \cdot N_A}$ , (όπου  $S_{sub}$  και  $S_{scan}$  η επιφάνεια του υποστρώματος και της περιοχής εστίασης του laser αντίστοιχα,  $(C_0 - C_t) \cdot V \cdot N_A$  τα μόρια της προσροφούμενης χρωστικής. Στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένοι λόγοι έντασης, για τους τρεις φωτονικούς κρυστάλλους PC 330, PC 406 και PC 510.



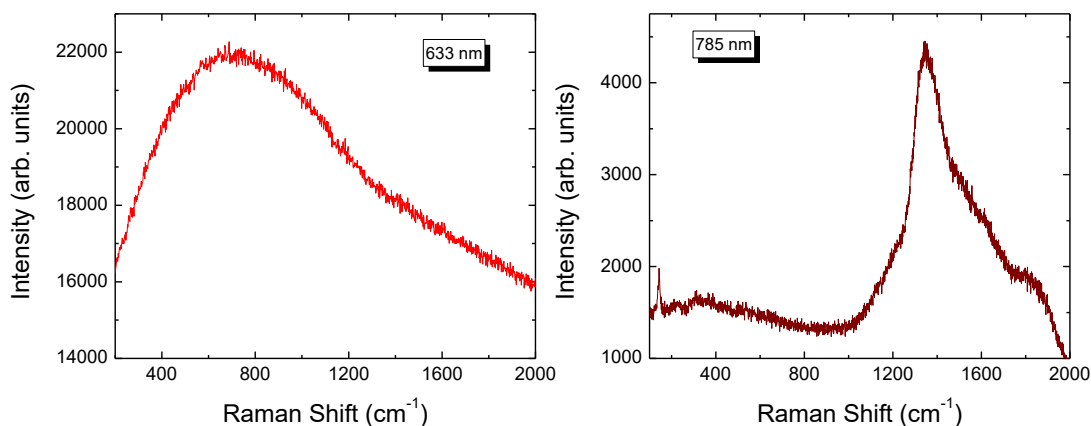


**Σχήμα 3.8:** Κανονικοποιημένος λόγος ύψους των κυρίων κορυφών MB και τιτανίας στο φάσμα Raman για τους τρεις φωτονικούς κρυστάλλους PC 330, PC 406 και PC 510 σε μήκος κύματος προσπίπτουσας ακτινοβολίας διέγερσης 488 και 514.5 nm.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα :

- 1) Υψηλότερη απόδοση παρουσιάζει ο φωτονικός κρύσταλλος PC330, με μικρή διαφορά στα 488 και 514.5 nm. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην επίδραση των «ερυθρών» αργών φωτονίων καθώς το μήκος κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης βρίσκεται σε ελαφρώς μεγαλύτερο μήκος κύματος σε σχέση με το φωτονικό χάσμα (435 nm, Πίνακας 3.1), με αποτέλεσμα να υφίσταται περισσότερες σκεδάσεις και να ενισχύει το σήμα Raman της χρωστικής ουσίας. Η μικρή διαφορά μεταξύ των δύο μηκών κύματος διέγερσης οφείλεται ακριβώς στη μικρή απομάκρυνση από την περιοχή αργών φωτονίων.
- 2) Ενώ και για το PC406 και το PC510 η διέγερση στα 488 nm δεν οδήγησε σε ανίχνευση της χρωστικής MB, ο λόγος που έγινε αυτό είναι διαφορετικός στις δύο περιπτώσεις. Για το PC406, η θέση του φωτονικού χάσματος στα ~500 nm οδηγεί σε ισχυρή ανάκλαση Bragg της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, άρα και σημαντική εξασθένηση του σήματος Raman της χρωστικής. Στην περίπτωση του PC510, τα μήκη κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης βρίσκονται εκτός της περιοχής του φωτονικού χάσματος στα 646 nm (Πίνακας 3.1) με συνέπεια να μην πραγματοποιείται ενίσχυση του σήματος και να μην ανιχνεύεται η μικρή ποσότητα προσροφημένης χρωστικής.

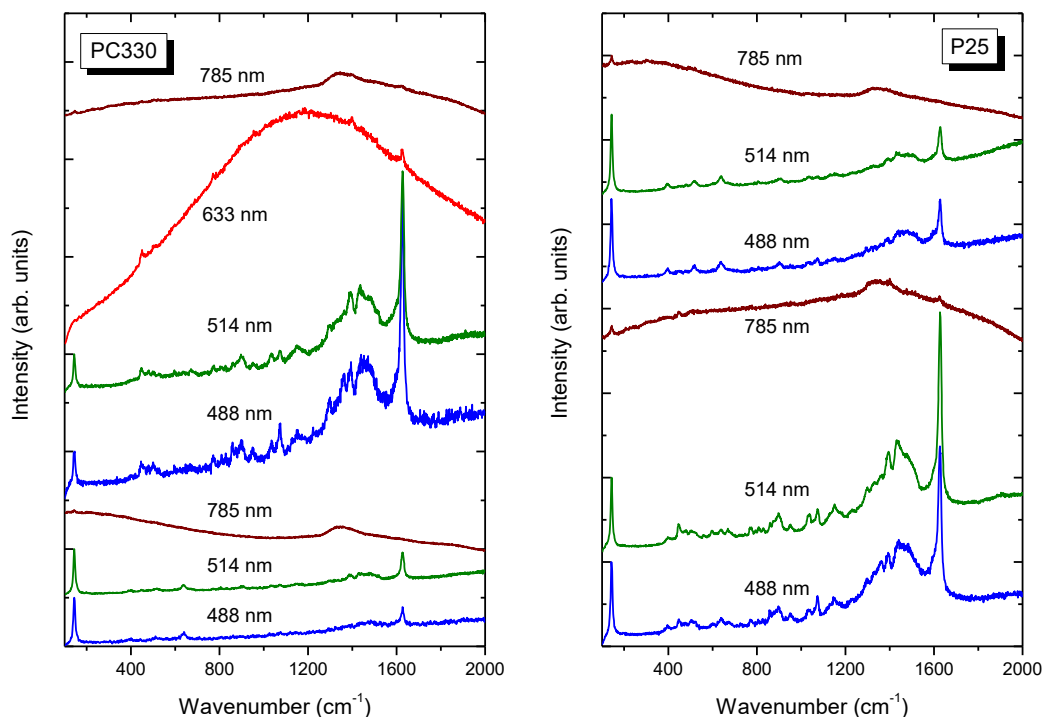
Τα φάσματα Raman για μήκη κύματος διέγερσης 633 και 785 nm δεν επιτρέπουν την ανίχνευση της χρωστικής MB, για το λόγο αυτό δεν παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα. Ειδικότερα, στα 633 nm παρατηρείται έντονος φθορισμός της χρωστικής, ενώ στα 785 nm παρατηρείται έντονος φθορισμός από το γυάλινο υπόστρωμα στο οποίο έχουν εναποτεθεί τα υμένια, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.9.



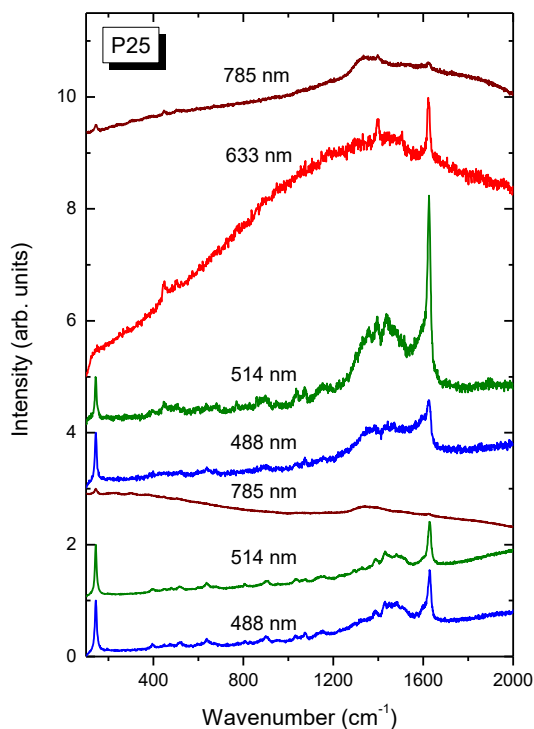
**Σχήμα 3.9:** Φάσματα Raman των φωτονικών υμενίων PC 406 στα 633 nm (αριστερά) και PC 510 στα 785 nm (δεξιά).

Συνολικά, παρατηρείται σημαντική ενίσχυση του σήματος Raman και της ανίχνευσης των προσροφημένων μορίων MB όταν η ακτινοβολία διέγερσης του Raman εμπίπτει στην περιοχή αργών φωτονίων, ιδιαίτερα στο ερυθρό όπου τα αργά φωτόνια εντοπίζονται στον ανόργανο σκελετό της τιτανίας (υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς). Ωστόσο, ισχυρότερο σήμα MB παρατηρείται στα μεσοπορώδη υμένια P25 (Σχήμα 3.7), το οποίο μπορεί να συσχετιστεί με την υψηλή προσρόφηση των μορίων χρωστικής στα υμένια P25 αλλά και με το μηχανισμό μεταφοράς φορτίου μεταξύ του ημιαγωγού και του αναλύτη. Η μεγαλύτερη όμως ενίσχυση της έντασης Raman επιτυγχάνεται μέσω της επιφανειακής τροποποίησης των φωτονικών κρυστάλλων με νανοφύλλα GO, η βέλτιστη απόδοση φαίνεται να εμφανίζεται στο nanoGO-PC330, ενώ η αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται στην περίπτωση των υμενίων nanoGO-P25.

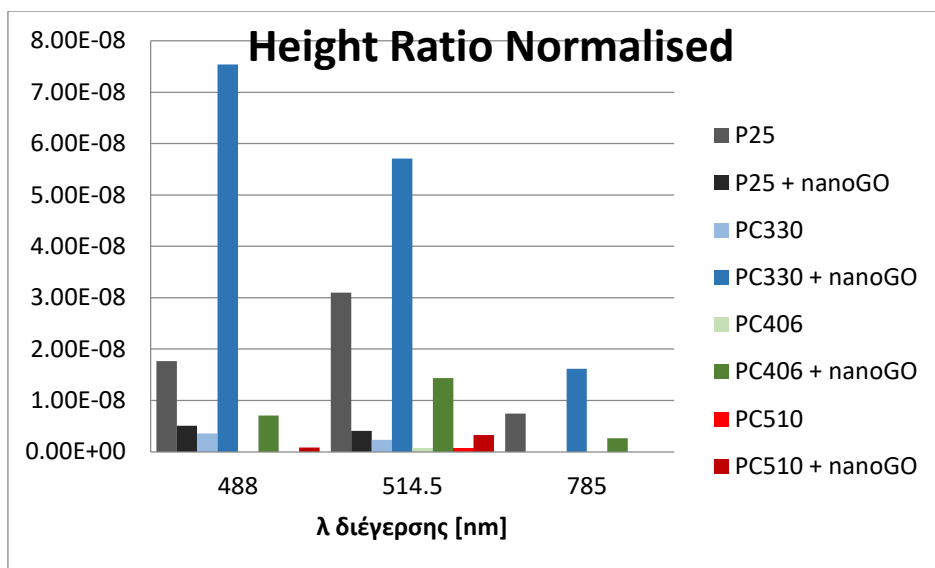
Στο Σχήμα 3.10 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των φωτονικών υμενίων PC330 και nanoGO-PC330 σε σύγκριση με τα μεσοπορώδη υμένια P25 και nanoGO-P25 μετά την προσρόφηση MB συγκέντρωσης  $10^{-4}$  M σε όλα τα διαφορετικά μήκη κύματος laser 488, 514.5, 663 και 785 nm. Διαπιστώνεται ότι μετά την προσρόφηση του GO στα τοιχώματα του PC330 παρουσιάζεται μεγάλη ενίσχυση του σήματος Raman σε όλα τα μήκη κύματος και ιδιαίτερα στα 488 και 514.5 nm. Παράλληλα, παρατηρείται μερική απόσβεση του ισχυρού φθορισμού του MB στα 633 nm και διακρίνονται οι αντίστοιχες κορυφές Raman, ενώ πολύ ασθενές σήμα παρατηρείται ακόμη και στα 785 nm. Αντίθετα, στην περίπτωση των υμενίων P25 παρατηρείται σημαντική μείωση του σήματος MB και διατήρηση του φθορισμού μετά την εναπόθεση GO, υποδεικνύοντας την παρουσία συσσωματωμάτων των μορίων του αναλύτη. Για να διερευνηθεί η συμπεριφορά αυτή έγιναν μετρήσεις σε υμένια P25 και nanoGO-P25 που εμβαπτίστηκαν σε υδατικό διάλυμα μικρότερης συγκέντρωσης MB  $3.2 \times 10^{-5}$  M. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.11, όπου επιβεβαιώνεται πως το σήμα Raman προσροφημένου MB πράγματι αυξάνει μετά την εναπόθεση nanoGO στα διάφορα μήκη κύματος, ιδιαίτερα στα 514.5 nm, και μειώνεται ο φθορισμός στα 633 nm, ωστόσο σε μικρότερο βαθμό από ότι στα φωτονικά υμένια PC330.



**Σχήμα 3.10:** Φάσματα Raman των φωτονικών υμενίων PC330 και nanoGO-PC330 σε σύγκριση με τα μεσοπορώδη υμένια P25 και nanoGO-P25 μετά την προσρόφηση MB συγκέντρωσης  $10^{-4}$  M σε μήκη κύματος laser 488, 514.5, 663 και 785 nm.

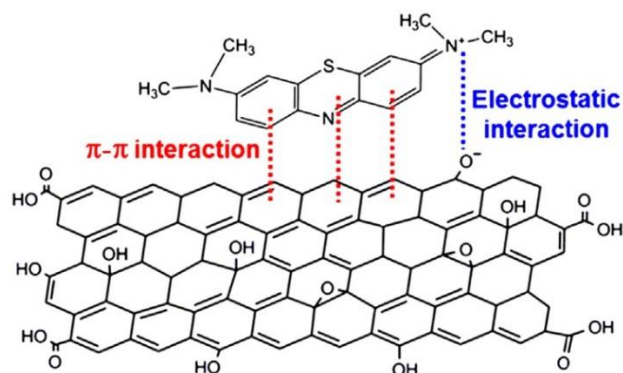


**Σχήμα 3.11:** Φάσματα Raman των υμενίων P25 και nanoGO-P25 μετά την προσρόφηση MB συγκέντρωσης  $3.2 \times 10^{-5}$  M σε όλα τα μήκη κύματος laser 488, 514.5, 663 και 785 nm.



**Σχήμα 3.12:** Μεταβολή του κανονικοποιημένου λόγου ύψους των κορυφών MB και τιτανίας για τα φωτονικά υμένια PC και nanoGO-PC συναρτήσει της διαμέτρου σε σύγκριση με τα μεσοπορώδη υμένια P25 και nanoGO-P25 μετά την προσρόφηση MB συγκέντρωσης  $10^{-4}$  M σε όλα τα διαφορετικά μήκη κύματος laser.

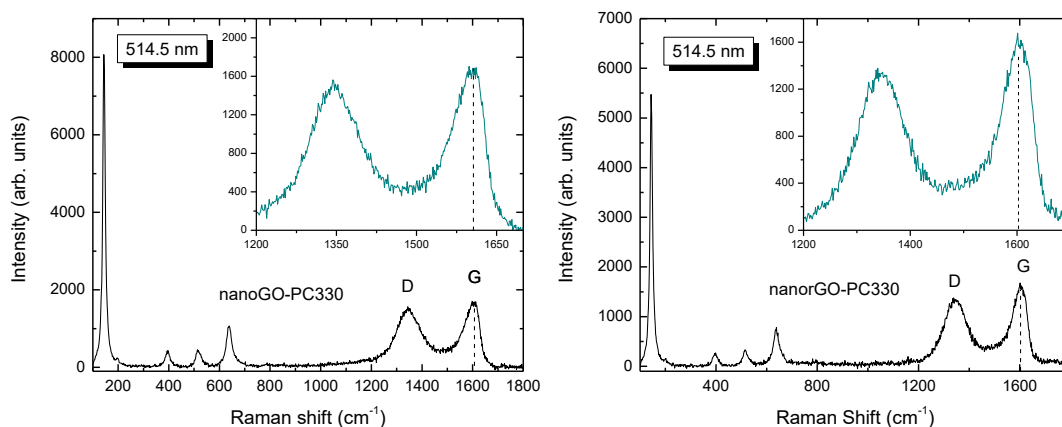
Στο Σχήμα 3.12 παρουσιάζεται η μεταβολή του κανονικοποιημένου λόγου ύψους των κορυφών MB και τιτανίας για τα φωτονικά υμένια PC και nanoGO-PC σαν συνάρτηση της διαμέτρου σε σύγκριση με τα υμένια P25 και nanoGO-P25 μετά την προσρόφηση MB συγκέντρωσης  $10^{-4}$  M σε όλα τα διαφορετικά μήκη κύματος laser. Διαπιστώνεται ότι οι υψηλότερες τιμές του λόγου παρατηρούνται για τα υμένια nanoGO-PC330 στα 488 και 514.5 nm, ενώ ακολουθούν τα μεσοπορώδη υμένια P25. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά, διαπιστώνεται η παρουσία ισχυρής συνέργιας μεταξύ των νανοφύλλων GO και της ενίσχυσης λόγω αργών φωτονίων στους φωτονικούς κρυστάλλους. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί μέσω της ενισχυμένης προσρόφησης των κατιονικών μορίων του MB τόσο μέσω ηλεκτροστατικής έλξης από τις αρνητικά φορτισμένες επιφανειακές ομάδες οξυγόνου των νανοφύλλων GO αλλά και μέσω αλληλεπιδράσεων π-π με τις αρωματικές (γραφιτικές  $sp^2$  περιοχές) του GO, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.13 [34]. Η αυξημένη προσρόφηση μορίων επιτρέπει την καλύτερη μεταφορά φορτίου μεταξύ των μορίων MB και GO, δικαιολογώντας τη μεγάλη αύξηση του λόγου εντάσεων που έχει κανονικοποιηθεί ως προς τον αριθμό μορίων αναλύτη, ο οποίος ενισχύεται περαιτέρω μέσω των αργών φωτονίων του υποστρώματος. Αντίθετα, στην περίπτωση των μεσοπορωδών υμενίων P25, τα νανοφύλλα GO είναι πολύ πιθανό να φράζουν τους μεσοπόρους (5-10 nm) μεταξύ των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  δημιουργώντας συσσωμάτωση των μορίων αναλύτη που δεν επιτρέπουν την καλή μεταφορά φορτίου, όπως στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής εφαρμογής φωτονικών υμενίων nanoGO-PC [24].



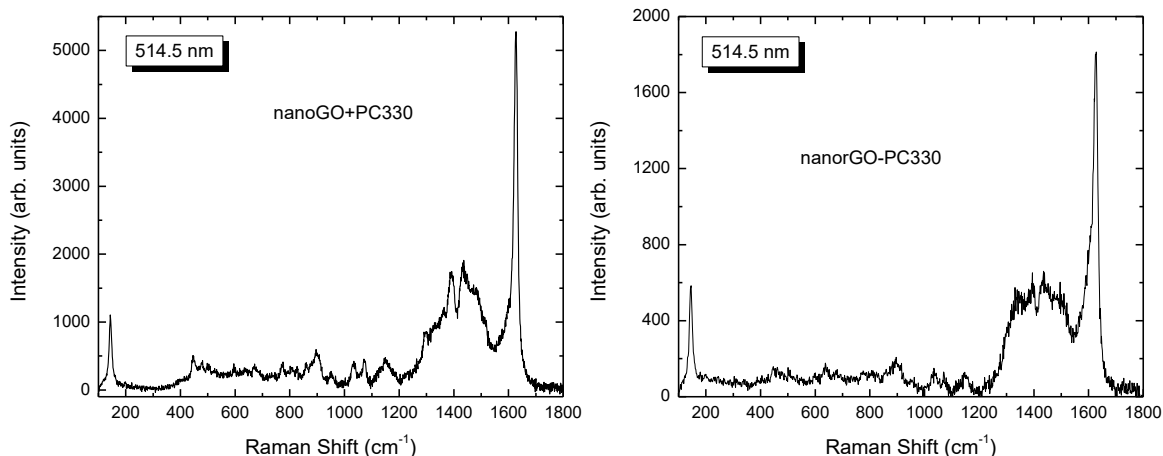
**Σχήμα 3.13:** Σχηματικό διάγραμμα της προσρόφησης των κατιονικών μορίων MB μέσω ηλεκτροστατικής έλξης και αλληλεπιδράσεων π-π στα νανοφύλλα GO [34].

### 3.4.1 Θερμική αναγωγή των φωτονικών κρυστάλλων GO-TiO<sub>2</sub>

Λόγω της μεταβλητής οξειδωσης του GO (~30% οξυγόνο), είναι δυνατή η μερική αναγωγή του σε rGO (reduced graphene oxide) με ποσοστό οξυγόνου 7-8%. Για τον έλεγχο του μηχανισμού ενίσχυσης της σκέδασης Raman, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Raman σε ανηγμένους φωτονικούς κρυστάλλους rGO-PC330. Τα υποστρώματα αυτά παρασκευάστηκαν μέσω θερμικής επεξεργασίας των φωτονικών υμενίων nanoGO-PC330 για 2 hrs υπό ροή He (αναγωγική ατμόσφαιρα) στους 200° C, όπου αναμένεται η θερμική αναγωγή των προσροφημένων φύλλων GO σε rGO μέσω της απομάκρυνσης επιφανειακών ομάδων οξυγόνου.[23] Για τον άμεσο έλεγχο της αναγωγής του GO έγιναν μετρήσεις Raman στα υμένια, πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.14.



**Σχήμα 3.14:** Φάσματα Raman των φωτονικών κρυστάλλων nanoGO-PC330 (αριστερά) και nanorGO-PC330 (δεξιά) στα 514.5 nm. Στα ένθετα παρουσιάζεται μεγεθυμένη η περιοχή συχνοτήτων 1200-1700 cm<sup>-1</sup>, όπου φαίνεται η μεταβολή των κορυφών G και D του GO.



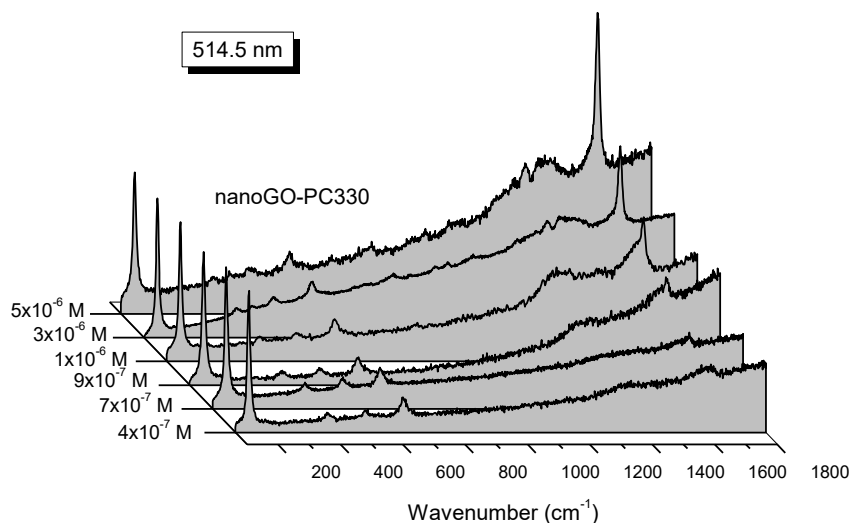
**Σχήμα 3.15:** Φάσματα Raman των φωτονικών κρυστάλλων nanoGO-PC330 (αριστερά) και nanorGO-PC330 (δεξιά) μετά τη προσρόφηση MB συγκέντρωσης  $10^{-4}$  M στα 514.5 nm.

Η αναγωγή του GO αναμένεται να επαναφέρει σε κάποιο βαθμό τις ιδιότητες του γραφενίου καθώς αποκαθίσταται μερικώς η δομή  $sp^2$  με τη μείωση του ποσοστού οξείδωσης. Αυτή η αλλαγή γίνεται εμφανής συγκρίνοντας την γραφική κορυφή G στα  $1600\text{ cm}^{-1}$  στα δύο υμένια. Ειδικότερα, στο nanoGO-PC330 το σχήμα της κορυφής G εμφανίζει ασυμμετρία με μεγαλύτερο βάρος προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς λόγω της ανομοιογενούς δομής του GO και της συνεισφοράς απλών και διπλών δεσμών άνθρακα[17], μεταβολή που εξαφανίζεται στο nanorGO-PC330, επαναφέροντας το σχήμα γραμμής παρόμοια με άτακτα γραφικά υλικά[35]. Ταυτόχρονα, συγκρίνοντας το ύψος και το εμβαδόν των κορυφών G και D για τα υμένια nanoGO-PC330 και nanorGO-PC330 παρατηρείται μείωση του GO μετά την αναγωγή της τάξης του 10%-20%. Στο Σχήμα 3.15 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των υμενίων nanoGO-PC330 (αριστερά) και nanorGO-PC330 (δεξιά) μετά τη προσρόφηση MB από υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης  $10^{-4}$  M στα 514.5 nm. Από την προσαρμογή των ισχυρών κορυφών Raman του ανατάση και του MB υπολογίσθηκαν οι τιμές του λόγου R  $5.71 \cdot 10^{-8}$  και  $3.85 \cdot 10^{-8}$  για τα υμένια nanoGO-PC330 και nanorGO-PC330, αντίστοιχα. Παρατηρείται μικρή μείωση στην απόδοση SERS για το rGO, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην μείωση της ποσότητας φύλλων GO κατά τη θερμική επεξεργασία. Αντίθετα, η μερική επαναφορά της δομής του γραφενίου και η αναμενόμενη ενίσχυση της αγωγιμότητας του rGO δεν φαίνεται να συνεισφέρουν σημαντικά στο μηχανισμό ενίσχυσης της σκέδασης Raman που πιθανότατα γίνεται μέσω της μεταφοράς φορτίου, όπου η παρουσία επιφανειακών ομάδων οξυγόνου για την προσρόφηση των μορίων του αναλύτη είναι καθοριστικής σημασίας.

### 3.4.2 Ελάχιστη εντοπίσιμη συγκέντρωση MB

Σύμφωνα με την παραπάνω μελέτη το βέλτιστο υπόστρωμα για τον εντοπισμό της χρωστικής MB είναι ο φωτονικός κρύσταλλος nanoGO-PC330 με διέγερση στα 488 ή

514.5 nm. Για να εκτιμηθεί ποσοτικά η ευαισθησία των φωτονικών κρυστάλλων στην ανίχνευση της χρωστικής MB πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Raman σε φωτονικά υμένια nanoGO-PC330 που είχαν εμβαπτισθεί σε υδατικά διαλύματα MB μικρής συγκέντρωσης μεταξύ  $5 \times 10^{-6}$  και  $4 \times 10^{-7}$  M, με σκοπό να προσδιοριστεί το όριο κάτω από το οποίο δεν είναι ανιχνεύσιμος ο αναλύτης. Στο Σχήμα 3.16 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των φωτονικών υμενίων nanoGO-PC330 μετά την προσρόφηση MB από διαλύματα χαμηλών συγκεντρώσεων στα 514.5 nm.



**Σχήμα 3.16:** Φάσματα Raman των φωτονικών υμενίων nanoGO-PC330 μετά την προσρόφηση MB από υδατικά διαλύματα MB συγκέντρωσης μεταξύ  $5 \times 10^{-6}$  και  $4 \times 10^{-7}$  M στα 514.5 nm.

Διαπιστώνεται ότι η κύρια κορυφή C-C του MB στα  $1628 \text{ cm}^{-1}$  διακρίνεται επί της ευρείας ζώνης G του GO, μέχρι και τη συγκέντρωση  $7 \times 10^{-7}$  M, η οποία είναι αξιοσημείωτη για διηλεκτρικά υποστρώματα SERS, απουσία μετάλλων και πλασμονικής ενίσχυσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ελάχιστη εντοπίσιμη συγκέντρωση MB σε προηγούμενη μελέτη Raman όπου είχαν προταθεί και εφαρμοσθεί για πρώτη φορά οι φωτονικοί κρύσταλλοι  $\text{TiO}_2$  ως υποστρώματα SERS ήταν  $6 \times 10^{-6}$  M [3,4], μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από την παρούσα εργασία. Παράλληλα, αξίζει να σημειωθεί ότι λόγω της φωτοκαταλυτικής δράσης της τιτανίας είναι εύκολη η διάσπαση των οργανικών μορίων και ο καθαρισμός των υποστρωμάτων μέσω ακτινοβολίας με υπεριώδες-ορατό φως ή ακόμη και τη δέσμη laser του φασματομέτρου Raman καθιστώντας δυνατή επαναχρησιμοποίησή τους σε αντίθεση με τα συμβατικά μεταλλικά υποστρώματα SERS.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – Συμπεράσματα και προοπτικές

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η εφαρμογή επιφανειακά τροποποιημένων φωτονικών κρυστάλλων  $\text{TiO}_2$  με νανοκολλοειδή γραφενίου ως αποδοτικά υποστρώματα επιφανειακά ενισχυμένης φασματοσκοπίας Raman (SERS).

Αρχικά παρασκευάσθηκαν φωτονικά υμένα  $\text{TiO}_2$  με τη μορφολογία αντιστρόφου οπαλίου τριών διαφορετικών διαμέτρων με φωτονικά χάσματα στα 435, 502, και 646 nm και δοκιμάσθηκαν στην ανίχνευση του αναλύτη κυανού του μεθυλενίου με laser στα 488, 514, 633 και 785 nm. Την καλύτερη απόδοση είχε ο φωτονικός κρύσταλλος με χάσμα στα 435 nm για τα laser διέγερσης μήκους κύματος 488 και 514.5 nm. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί κυρίως στο συντονισμό της συχνότητας διέγερσης laser με την περιοχή αργών φωτονίων στις ακμές του φωτονικού χάσματος, όπου η αργή διάδοση του προσπίπτοντος φωτός έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πολλαπλών ανακλάσεων στα τοιχώματα τιτανίας όπου βρίσκονται προσροφημένα τα μόρια αναλύτη και την αύξηση του σήματος Raman. Πέρα από την αυξημένη αλληλεπίδραση της διεγείρουσας ακτινοβολίας με τον αναλύτη, επιπλέον συνεισφορά αναμένεται μέσω της χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του αναλύτη και του ημιαγωγικού υποστρώματος.

Επιφανειακή τροποποίηση των φωτονικών κρυστάλλων  $\text{TiO}_2$  με φύλλα nano-GO είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης SERS των φωτονικών κρυστάλλων κατά μια τάξη μεγέθους ακολουθώντας παρόμοια κατανομή (πιο αποδοτικά τα φωτονικά υμένα χάσματος 435 nm) που υποδεικνύει σημαντική συνέργεια μεταξύ του GO και των φωτονικών κρυστάλλων  $\text{TiO}_2$ . Η ενίσχυση αυτή μπορεί να συσχετιστεί με την αυξημένη προσρόφηση μορίων του αναλύτη μέσω των επιφανειακών ομάδων οξυγόνου και της σύζευξης π-π αλλά και μέσω της διεπιφανειακής μεταφοράς φορτίου μεταξύ GO και του συστήματος χρωστική- $\text{TiO}_2$ . Συνδυάζοντας τους παραπάνω μηχανισμούς ενίσχυσης, η ελάχιστη συγκέντρωση MB που εντοπίστηκε ήταν  $7 \times 10^{-7}$  M στα 514 nm, από τις μεγαλύτερες που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία στην ανίχνευση SERS του MB με διηλεκτρικά υποστρώματα.

Η τροποποίηση φωτονικών κρυστάλλων  $\text{TiO}_2$  με κατάλληλα νανοϋλικά, όπως το οξειδίο του γραφενίου, ανοίγει σημαντικές προοπτικές για την ανάπτυξη αποδοτικών υποστρωμάτων SERS ημιαγωγών μέσω του λειτουργικού συνδυασμού αργών φωτονίων και κατάλληλων τροποποιήσεων των ηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων που μπορούν να ενισχύσουν ταυτόχρονα το τοπικό H/M πεδίο αλλά και τη χημική αλληλεπίδραση του αναλύτη με το υπόστρωμα. Η ανάπτυξη διηλεκτρικών υποστρωμάτων SERS με απόδοση συγκρίσιμη με αυτή των ευγενών μετάλλων όχι μόνο θα μειώσει το κόστος για αποτελεσματικό εντοπισμό ουσιών, αλλά θα οδηγήσει σε ανακυκλώσιμα, φιλικά προς το περιβάλλον υποστρώματα SERS χαμηλού κόστους, με δυνατότητα αυτό-καθαρισμού μέσω του μηχανισμού της φωτοκατάλυσης.



## Βιβλιογραφία

1. Tan, X., Melkersson, J., Wu, S., Wang, L. & Zhang, J. *Noble-Metal-Free Materials for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Detection*. *ChemPhysChem* **17**, 2630–2639 (2016).
2. Ru, E. Le & Etchegoin, P. *Principles of SERS and related plasmonic effects*. (2009).
3. Qi, D., Lu, L., Wang, L. & Zhang, J. *Improved SERS sensitivity on plasmon-free TiO<sub>2</sub> photonic microarray by enhancing light-matter coupling*. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 9886–9889 (2014).
4. Han, X. X., Ji, W., Zhao, B. & Ozaki, Y. *Semiconductor-enhanced Raman scattering: Active nanomaterials and applications*. *Nanoscale* **9**, 4847–4861 (2017).
5. Luther, J. M., Jain, P. K., Ewers, T. & Alivisatos, A. P. *Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots*. *Nat. Mater.* **10**, 361–366 (2011).
6. Lombardi, J. R. & Birke, R. L. *Theory of Surface-Enhanced Raman Scattering in Semiconductors*. *J. Phys. Chem. C* **118**, 11120–11130 (2014).
7. Wang, X., Shi, W., Jin, Z., Huang, W., Lin, J., Ma, G., Li, S. & Guo, L. *Remarkable SERS Activity Observed from Amorphous ZnO Nanocages*. *Angew. Chemie Int. Ed.* **56**, 9851–9855 (2017).
8. Li, X., Shang, Y., Lin, J., Li, A., Wang, X., Li, B. & Guo, L. *Temperature-Induced Stacking to Create Cu<sub>2</sub>O Concave Sphere for Light Trapping Capable of Ultrasensitive Single-Particle Surface-Enhanced Raman Scattering*. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1801868 (2018).
9. Alessandri, I. & Lombardi, J. R. *Enhanced Raman Scattering with Dielectrics*. *Chem. Rev.* **116**, 14921–14981 (2016).
10. Cong, S., Yuan, Y., Chen, Z., Hou, J., Yang, M., Su, Y., Zhang, Y., Li, L., Li, Q., Geng, F. & Zhao, Z. *Noble metal-comparable SERS enhancement from semiconducting metal oxides by making oxygen vacancies*. *Nat. Commun.* **6**, 7800 (2015).
11. Joannopoulos, J. D., Villeneuve, P. R. & Fan, S. *Photonic crystals: putting a new twist on light*. *Nature* **386**, 143–149 (1997).
12. Busch, K. & John, S. *Photonic band gap formation in certain self-organizing systems*. *Phys. Rev. E* **58**, 3896–3908 (1998).
13. Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer US, 2006). doi:10.1007/978-0-387-46312-4
14. Ling, X., Huang, S., Kong, J. & Dresselhaus, M. *Graphene-Enhanced Raman Scattering (GERS): Chemical Effect*. *Recent Dev. Plasmon-Supported Raman Spectrosc.* 415–449 (2018). doi:10.1142/9781786344243\_0015
15. Loh, K. P., Bao, Q., Eda, G. & Chhowalla, M. *Graphene oxide as a chemically tunable*

- platform for optical applications. Nat. Chem.* **2**, 1015–1024 (2010).
16. He, H., Klinowski, J., Forster, M. & Lerf, A. *A new structural model for graphite oxide. Chem. Phys. Lett.* **287**, 53–56 (1998).
  17. Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A. & Car, R. *Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. Nano Lett.* **8**, 36–41 (2008).
  18. Carboni, D., Lasio, B., Loche, D., Casula, M. F., Mariani, A., Malfatti, L. & Innocenzi, P. *Introducing Ti-GERS: Raman Scattering Enhancement in Graphene-Mesoporous Titania Films. J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3149–3154 (2015).
  19. Diamantopoulou, A., Sakellis, E., Romanos, G. E., Gardelis, S., Ioannidis, N., Boukos, N., Falaras, P. & Likodimos, V. *Titania photonic crystal photocatalysts functionalized by graphene oxide nanocolloids. Applied Catalysis B: Environmental* **240**, (Elsevier B.V., 2019).
  20. Hatton, B., Mishchenko, L., Davis, S., Sandhage, K. H. & Aizenberg, J. *Assembly of large-area, highly ordered, crack-free inverse opal films. Proc. Natl. Acad. Sci.* **107**, 10354–10359 (2010).
  21. Romanov, S. G., Maka, T., Sotomayor Torres, C. M., Müller, M., Zentel, R., Cassagne, D., Manzanares-Martinez, J. & Jouanin, C. *Diffraction of light from thin-film polymethylmethacrylate opaline photonic crystals. Phys. Rev. E* **63**, 056603 (2001).
  22. Ozin, G. A. & Arsenault, A. C. *P-Ink and Elast-Ink from lab to market. Mater. Today* **11**, 44–51 (2008).
  23. Luo, J., Cote, L. J., Tung, V. C., Tan, A. T. L., Goins, P. E. & Wu, J. *Graphene Oxide Nanocolloids. J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17667–17669 (2010).
  24. Diamantopoulou, A., Sakellis, E., Romanos, G. E., Gardelis, S., Ioannidis, N., Boukos, N., Falaras, P. & Likodimos, V. *Titania photonic crystal photocatalysts functionalized by graphene oxide nanocolloids. Appl. Catal. B Environ.* **240**, 277–290 (2019).
  25. Rai, R. S. & Subramanian, S. *Role of transmission electron microscopy in the semiconductor industry for process development and failure analysis. Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **55**, 63–97 (2009).
  26. Subramanian, S., Clark, G., Ly, K. & Chrasticky, T. *Energy-filtered transmission electron microscopy (EFTEM) of semiconductor devices. Electron. Device Fail. Anal.* **13**, 20–28 (2010).
  27. Nowotny, M. K., Sheppard, L. R., Bak, T. & Nowotny, J. *Defect Chemistry of Titanium Dioxide. Application of Defect Engineering in Processing of TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts. J. Phys. Chem. C* **112**, 5275–5300 (2008).
  28. Di Valentin, C., Pacchioni, G. & Selloni, A. *Reduced and n-Type Doped TiO<sub>2</sub>: Nature of Ti<sup>3+</sup> Species. J. Phys. Chem. C* **113**, 20543–20552 (2009).
  29. Landmann, M., Rauls, E. & Schmidt, W. G. *The electronic structure and optical*

*response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>*. *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 195503 (2012).

30. A. Fujishima; K. Hashimoto; T. Watanabe. *TiO<sub>2</sub> photocatalysis : fundamentals and applications*. (1999).
31. Ohsaka, T., Izumi, F. & Fujiki, Y. *Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub>*. *J. Raman Spectrosc.* **7**, 321–324 (1978).
32. Xiao, G. N. & Man, S. Q. *Surface-enhanced Raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped silver nanoparticles*. *Chem. Phys. Lett.* **447**, 305–309 (2007).
33. Mills, A. & Wang, J. *Photobleaching of methylene blue sensitised by TiO<sub>2</sub>: An ambiguous system?* *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **127**, 123–134 (1999).
34. Kim, H., Kang, S. O., Park, S. & Park, H. S. *Adsorption isotherms and kinetics of cationic and anionic dyes on three-dimensional reduced graphene oxide macrostructure*. *J. Ind. Eng. Chem.* **21**, 1191–1196 (2015).
35. Pastrana-martínez, L. M., Morales-torres, S., Likodimos, V., Falaras, P., Figueiredo, J. L., Faria, J. L. & Silva, A. M. T. *Applied Catalysis B : Environmental Role of oxygen functionalities on the synthesis of photocatalytically active graphene – TiO<sub>2</sub> composites*. *Applied Catal. B, Environ.* **158–159**, 329–340 (2014).