

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
LAZERINIŲ TYRIMŲ CENTRAS

Elena Daugnoraitė

KONCENTRINIŲ ŽIEDŲ TIPO PAVIRŠINĖS STRUKTŪROS FORMAVIMAS IR
PANAUDOJIMAS PAVIRŠIUMI SUSTIPRINTAI RAMANO SPEKTROSKOPIJAI

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinė technologija
studijų programa

Studentė

Elena Daugnoraitė

Leista ginti

2018-05-28

Darbo vadovas

Dr. Evaldas Stankevičius

Centro direktorius

Prof. Habil. Dr. Roaldas Gadonas

Vilnius 2018

Turinys

1	Įvadas	3
2	Darbo tikslas	3
3	Literatūros apžvalga.....	4
3.1	Interferencinė litografija.....	4
3.2	Beselio pluoštai.....	6
3.3	Beselio pluoštų formavimas	7
3.4	Koncentrinių žiedų paviršinių struktūrų panaudojimo sritys	10
3.5	Metalų nanodalelės	11
3.6	Paviršiumi sustiprintos Ramano sklaidos (PSRS) spektroskopija.....	13
3.7	PSRS metodui naudojami paviršiai	15
4	Eksperimentinė dalis.....	18
4.1	Medžiagų paruošimas polimerinėms struktūroms	18
4.2	Naudota interferencinės litografijos sistema	19
4.3	Bandinio paruošimas.....	20
4.4	Beselio pluošto tipo paviršinių struktūrų formavimas	21
4.5	PSRS rezultatai	22
5	Pagrindinės išvados ir rezultatai	32
6	Literatūros sąrašas.....	33
	Publikacijos ir konferencijos.....	36
	Santrauka.....	37
	Summary.....	38

1 Įvadas

Gebėjimas valdyti šviesą ir ją pritaikyti savo reikmėms, suteikia galimybę vystyti mokslo pažangai ir naujiems atradimams. Nuolat kintant rinkos poreikiams ir technologijoms prietaisų ir jų komponentų dydis įgauna itin didelę svarbą. Nanodalelės ir įvairūs nanodariniai pastaruoju metu rinkoje įgauna vis daugiau susidomėjimo dėl panaudojimo galimybių. Aukso nanodalelių tyrimams skiriamas nepaprastai didelis dėmesys dėl jų unikalių savybių: didelio paviršiaus ploto ir tūrio santykio, didelio elektrinio laidumo, katalizinės funkcijos ir gero biosuderinamumo. Aukso nanodalelės gali būti taikomos vėžio diagnostikoje ir terapijoje, vaistų ir genų pernešime [1], paviršiumi sustiprintoje Ramano spektroskopijoje, aukštos erdvinės skyros optinėje mikroskopijoje bei elektrocheminėje medžiagų analizėje [2].

Šiame darbe aptariamas interferencinės litografijos metodu soformuotų mikrodarinių panaudojimas koncentrinų žiedinių paviršiaus stuktūrų formavimui ir pastarųjų pritaikymas paviršiumi sustiprintos Ramano sklaidos (PSRS) matavimui. PSRS spektrometrija yra plačiai taikoma adsorbuotų metalo paviršiuje plonų plėvelių tyrimui, taipogi PSRS sklaida yra taikoma medžiagų spektriniam tyrimams. Kai kurių medžiagų spontaninės Ramano sklaidos spektrai yra visiškai užmaskuoti fluorescencijos spektru, tačiau PSRS spektrinės juostos yra tiek sustiprintos, kad tampa intensyvesnės už fluorescencinį foną [3].

2 Darbo tikslas

Šiame darbe aptariamas koncentrinų žiedinių tipo stuktūrų formavimas ir panaudojimas paviršiumi sustiprintos Ramano sklaidos (PSRS) spektroskopiniams matavimams. Eksperimentinėje dalyje aprašoma polimerinių mikrodarinių formavimo interferencinės litografijos būdu eiga, jų panaudojimas gaminant koncentrinų apskritimų paviršines stuktūras ir pastarųjų panaudojimas. Minėtos paviršinės stuktūros suformuotos ant stikliuko, kuris padengtas aukso nanodalelėmis.

Šio darbo tikslas yra suskirstytas į keletą pagrindinių uždavinių:

- Suformuoti periodinius mikrodarinius, kurie būtų tinkami koncentrinų žiedų tipo paviršinėms mikrostruktūroms gauti.
- Suformuoti paviršines koncentrinų žiedų tipo stuktūras abliuojant aukso nanodalelių sluoksnius. Procesą atlikti esant skirtingoms eksperimento sąlygoms ir palyginti rezultatus.
- Panaudoti gautas stuktūras paviršiumi sustiprintos Ramano sklaidos (PSRS) spektroskopiniams matavimams ir ištirti ar šios stuktūros prisideda prie optinio signalo stiprinimo.

3 Literatūros apžvalga

3.1 Interferencinė litografija

Vienas iš efektyvesnių periodiškai išsidėsčiusių mikrodarinių formavimo būdų yra interferencinė litografija. Šis metodas leidžia viena lazerine ekspozicija suformuoti didelį mikrodarinių masyvą. Visi suformuoto masyvo mikrodariniai yra ganėtinai identiški, o jų forma gali būti valdoma keičiant interferuojančių pluoštų parametrus (fazę, poliarizaciją [4]). Interferencinė litografija yra metodas, kai į šviesai jautrų polimerą įrašomas dviejų ar daugiau tarpusavyje koherentinių lazerio pluoštų sąveikos rezultatas (periodinio šviesos intensyvumo skirstinys). Žodis "interferencinė" parodo, kad ši technologija yra paremta to paties spinduliuotės šaltinio išskaidytų pluoštų interferencija. Būtina sąlyga šviesos interferencijai vykti yra pluoštų koherentiškumas: pluoštai turi būti pastovaus fazių skirtumo ir vienodo bangos ilgio. Todėl tam puikiai tinka ir yra naudojami lazeriniai pluoštai. Jeigu išskaidytų lazerio pluoštų optinio kelio ilgis sutampa, tai sankirtos vietoje jie interferuoja – susidaro intensyvumo maksimumai ir minimumai [5]. Interferencinės litografijos eksperimentinės sistemos skiriasi šviesos pluoštų išskaidymo ir surinkimo būdais. Suskaidyti lazerio pluoštą galima naudojant šviesos pluošto daliklį, optinį difrakcinį elementą, skystųjų kristalų erdvinį šviesos moduliatorių, plokščios viršūnės prizmę [4], Frenelio veidrodį, ar Loido veidrodį [6]. Šiame darbe lazerio pluoštui išskaidyti buvo panaudotas difrakcinis optinis elementas.

Mikrodarinius interferencinės litografijos technologija galima formuoti pasitelkiant du ar daugiau interferuojančių lazerio pluoštų, tačiau plačiau panagrinėsime keturių pluoštų interferencinę litografiją. Jeigu pluoštus laikysime plokščiomis bangomis, tai tada i -sios bangos elektrinio lauko vektorius yra užrašomas taip:

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{E}_{0i} \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi_i), \quad (1)$$

kur $|\vec{E}_{0i}|$ – i -ios bangos elektrinio lauko amplitudė, $|\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda}$ – i -ios bangos banginis vektorius, \vec{r} – koordinacių vektorius, λ – bangos ilgis, ω – bangos dažnis, φ_i – i -ios bangos fazė. Suinterferavusių keturių pluoštų intensyvumo skirstinys atrodo taip:

$$I(\vec{r}) \propto \left\langle \left(\sum_{i=1}^4 \vec{E}_i(\vec{r}, t) \right)^2 \right\rangle. \quad (2)$$

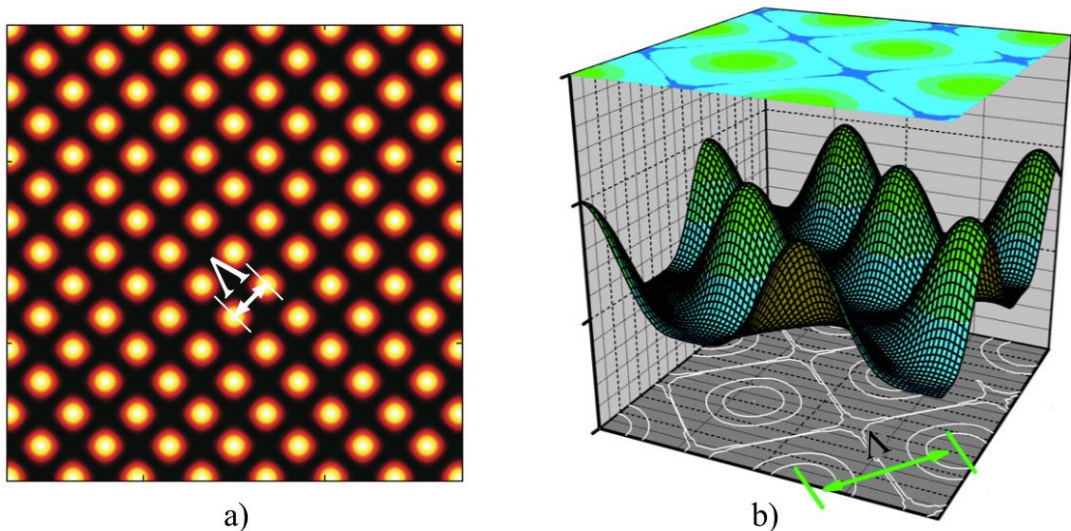
Laužtiniai skliaustai žymi intensyvumo suvidurkinimą laike per vieną elektromagnetinio lauko susvyravimą. Suinterferavusių keturių plokščių bangų intensyvumo skirstinys išreiškiamas tokia formule [7]:

$$I(\vec{r}) \propto \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 |\vec{E}_{0i}|^2 + \sum_{j<i}^4 \sum_{i=1}^4 \vec{E}_{0i} \vec{E}_{0j} \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \vec{k}_j \cdot \vec{r} + \varphi_i - \varphi_j). \quad (3)$$

Iš 3 lygties matyti kad, suinterferavusių pluoštų intensyvumo lauko skirstinys priklauso nuo interferuojančių pluoštų skaičiaus, fazės ir poliarizacijos [4].

Keturių pluoštų interferencijos rezultatas įrašytas fotopolimere yra periodinis šviesos intensyvumo skirstinys (1 paveikslas). Jo periodas priklauso nuo interferuojančių pluoštų bangos ilgio λ ir jų kritimo kampo θ . Interferuojant keturiems pluoštams, intensyvumo skirstinio periodas yra išreiškiamas taip [4]:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sqrt{2} \sin \theta}. \quad (4)$$



1 pav. Keturių pluoštų interferencijos intensyvumo skirstinių teorinio modelio vaizdai a) dvimatis vaizdas b) trimatis vaizdas. Λ žymi intensyvumo skirstinio periodą [8].

Interferencinės litografijos procesas paremtas fotopolimerizacijos proceso dinamika. Fotopolimerizacija – tai šviesos inicijuota cheminė reakcija, kurio metu monomerinės molekulės susijungia sudarydamos ilgas polimerines makromolekules. Fotopolimerizacijos reakciją sukeliantis spinduliuotės šaltinis paprastai yra intensyvi šviesa UV, regimajame arba IR spektro ruože, priklausomai nuo naudojamos medžiagos sugerties spektro. Pagrindinės fotojautrių medžiagų sudedamosios dalys yra monomerai ir fotoiniciatoriai. Kadangi pačių monomerų kvantinė išeiga yra maža, tai, norint padidinti iniciavimo efektyvumą, į juos yra įmaišoma fotoiniciatorių [4]. Fotoiniciatoriai – tai mažą molekulinį svorį turinčios molekulės, kurių jautrumas šviesai yra didesnis nei monomerų. Fotoiniciatorius, sugerdamas šviesą, skyla ir tampa radikalų (chemiškai reaguojančių). Radikalas yra atomas, turintis nesuporuotų elektronų išoriniame sluoksnyje, todėl jis lengvai reaguoja su kitais atomais ar molekulėmis. Taigi medžiagose, kurios savo sudėtyje turi fotoiniciatorių,

fotopolimerizacija inicijuojama efektyviau.

3.2 Beselio pluoštai

Beselio pluoštai skinda erdvėje neveikiami difrakcijos reiškinio, todėl šiuo aspektu yra pranašesni už įprastus Gauso pluoštus [13].

Beselio pluoštas matematiškai aprašomas Beselio funkcijomis $J_a(x)$ (6), kurios yra diferencialinės Beselio lygties (5) sprendiniai:

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} + (x^2 - n^2)y = 0, \quad (5)$$

$$J_a(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m! \Gamma(m + a + 1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2m+a}. \quad (6)$$

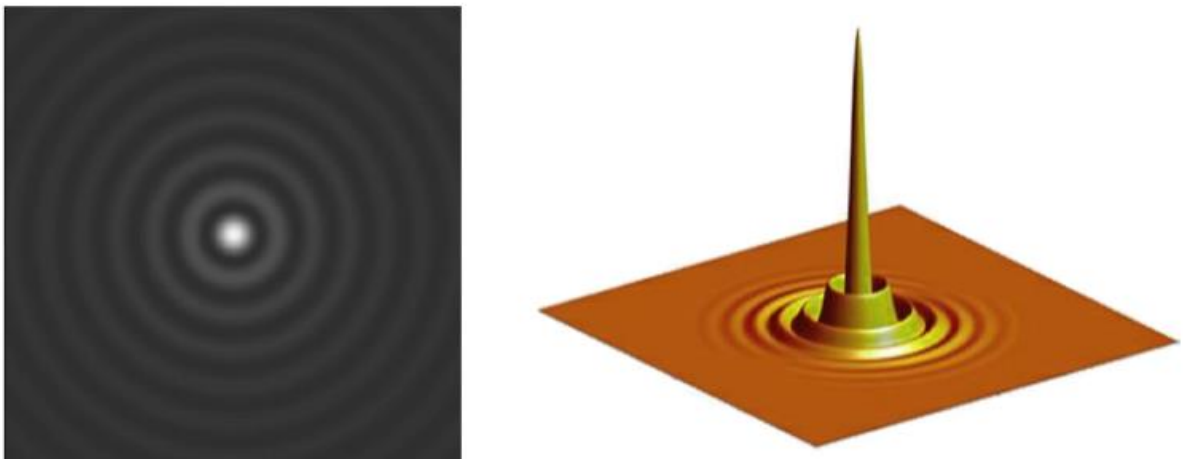
Idealaus Beselio pluošto elektrinio lauko amplitudė polinėje koordinatėse yra nusakoma naudojant nulinės eilės Beselio funkciją J_0 :

$$E(r, \varphi, z) = A_0 \exp(ik_z z) J_0(k_r r) \quad (7)$$

kur r, φ yra polinės koordinatės, z – sklidimo krypties koordinatė, k_z ir k_r yra išilginis ir radialinis bangos vektoriai [9]. Tokia banga yra begalinio kiekio plokščių bangų superpozicijos rezultatas, kurių bangos vektoriai yra išsidėstę kūgio, su 2φ viršūnės kampų, paviršiuje [10]. Įvertinus pluošto intensyvumą, kuris yra:

$$I(r, \varphi) \propto E(r, \varphi, z) * E^*(r, \varphi, z) \propto J_0^2(k_r r) \quad (8)$$

iš pastarosios formulės matosi, jog intensyvumas nepriklauso nuo išilginės koordinatės. Taigi erdvinio intensyvumo skirstinio matmenys išlieka tokie pat bet kuriame erdvės taške. Todėl laikoma, kad idealus Beselio pluoštas sklisdamas nedifraguoja.



2 pav. Teorinio Beselio pluošto intensyvumo skirstiniai (dvimatis ir trimatis) [11,12].

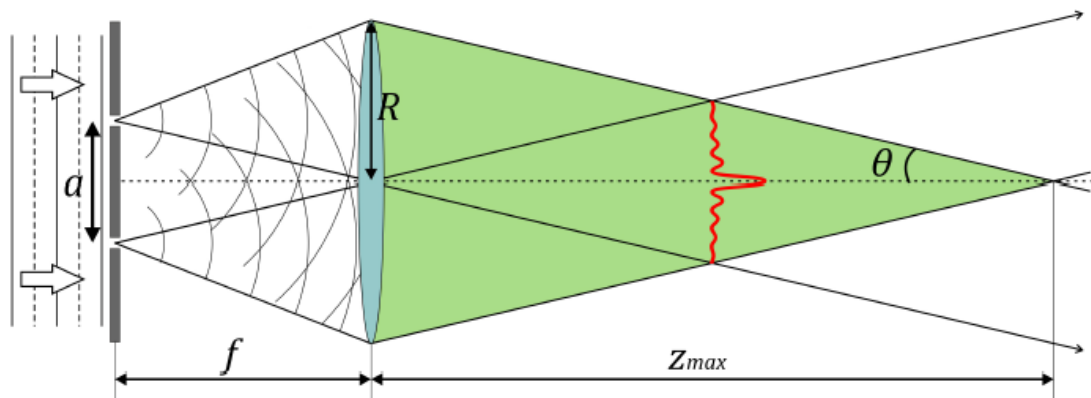
Teorinio Beselio pluošto dvimatis ir trimatis intensyvumo skirstiniai pavaizduoti 2 paveiksle. Verta paminėti, kad toks pluoštas yra sudarytas iš centrinio maksimumo ir daugybės koncentrinų žiedų tarp kurių pluošto energija yra pasiskirsčiusi vienodai. Tai reiškia, kad kuo daugiau koncentrinų žiedų turi pluoštas, tuo mažesnė energija yra jo centre ir atvirkščiai [13]. Tikras tokio tipo pluoštas negali būti sukurtas naudojant plokščias bangas, nes jos turėtų būti beribės erdvėje, o tai reikalautų begalinės energijos, todėl visi praktiškai naudojami Beselio pluoštai yra tikrojo Beselio pluošto aproksimacijos [13]. Beselio pluoštas taip pat turi savybę atsistatyti jei yra sutrikdytas. Jei į pluošto vidurį bus patalpinta kliūtis, tai už tam tikro atstumo z , pluoštas rekonstruosis dėl interferencijos reiškinio ir vėl atgaus pradinę formą [13]. Minėtas minimalus atstumas z_{min} , gali būti išreikštas formule:

$$z_{min} \approx \frac{ak}{2k_z}, \quad (9)$$

kur a – kliūtis plotis (matuojamas nuo pluošto centro).

3.3 Beselio pluoštų formavimas

Beselio pluoštas pirmą kartą eksperimentiškai pademonstruotas naudojant 3-ame paveiksle pateiktą schemą.

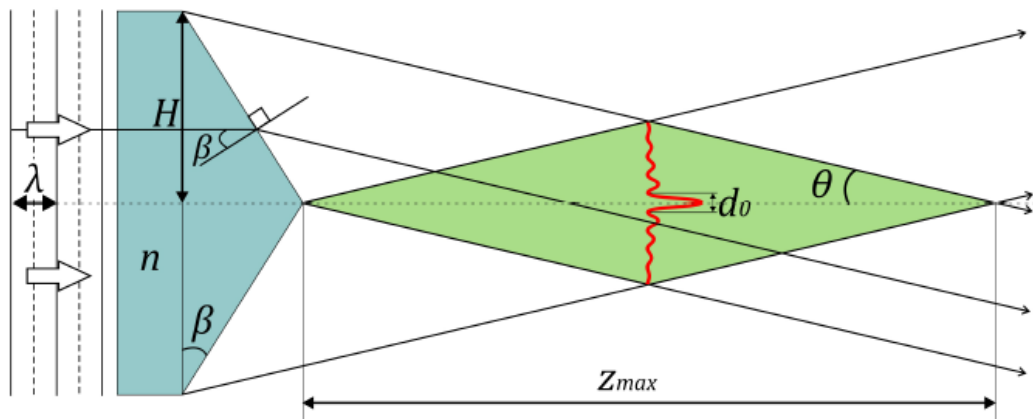


3 pav. Beselio pluošto formavimas naudojant žiedinę apertūrą ir glaudžiamąjį lęšį.

Į siaurą ($\sim 50 \mu\text{m}$) a skersmens žiedinę apertūrą, sklinda plokščia monochromatinė banga. Pagal Huygenso–Fresnelio principą kiekvienas diafragmos taškas yra taškinis sferinių bangų šaltinis. Šios sferinės bangos krinta į R spindulio lęšį, kuris pastatytas židinio nuotolio atstumu nuo diafragmos, todėl už lęšio sklinda tik plokščios bangos fronto pluoštai. Jie kampu krinta į optinę ašį, kuris geometriškai išsireiškia taip:

$$\theta = \arctan\left(\frac{a}{2f}\right), \quad (10)$$

Pluoštų persiklojimo srityje, 3 paveikslas žalia spalva, vyksta jų interferencija ir susiformuoja Beselio pluoštas. Kadangi lęšio skersmuo yra baigtinis, tai persiklojimo sritis yra tam tikro ilgio. Beselio pluoštų formavimas šiuo metodu yra labai energetiškai neefektyvus, nes žiedinė diafragma praleidžia nedidelę dalį į ją krintančios spinduliuotės.



4 pav. Beselio pluošto formavimas naudojant kūginę prizmę.

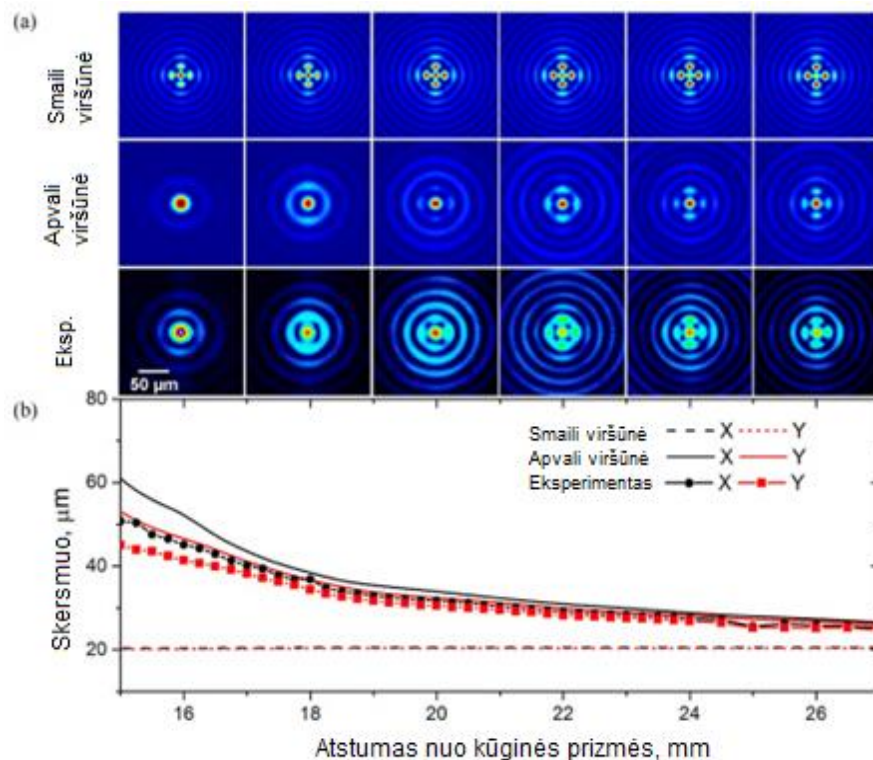
Populiariausias metodas Beselio pluoštui gauti yra transformuoti Gauso pluoštą naudojant kūginę prizmę – eksikoną (angl. axicon) [14]. 4 – amė paveiksle pateiktas Beselio pluošto generavimas šiuo būdu. Idealus Beselio pluoštas formuojamas apšviečiant plokščia banga kūginę prizmę - eksikoninį lęšį. Už šio optinio elemento lūžusios plokščios bangos vektoriai sudaro kūginį paviršių su pagrindo kampų β , o jų interferencijos rezultatas ir yra Beselio pluoštas [15]. Naudojant apvalios viršūnės (sferos tipo) eksikonus, apvali viršūnės dalis, arba kitaip tariant lęšis su didele sferine aberacija, fokusuos į jį patekusią spinduliuotę, t.y. iškreips bangos frontą. Tuo tarpu, spinduliuotė patekusi į eksikoninę dalį, bus laužiama kaip ir įprastos kūginės prizmės atveju. Skirtumas tas, jog šiuo atveju, Beselio pluoštas formuosis ne nuo pat eksikono viršūnės, kadangi nėra smailios viršūnės, kuri ir lemia spindulių persiklojimą prie pat eksikono. Pluošto formavimosi srities ilgis z_{max} gali būti išreikštas taip:

$$z_{max} \approx \frac{H}{\beta(n-1)} \quad (11)$$

Iš 11 formulės matome, kad norint gauti ilgesnę Beselio pluošto formavimosi sritį z_{max} , reikia turėti kūginę prizmę su tam tikrais parametrais: kuo mažesnis pagrindo kampas β , kuo didesnis jos spindulys H ir kuo mažesnis medžiagos lūžio rodiklis n . Atstumas tarp gretimų Beselio pluošto žiedų idealiam eksikonui yra užrašomas:

$$\Delta r \approx \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (12)$$

Pluoštui formuoti naudojant apvalios viršūnės kūginę prizmę, jos formos netobulumas turi mažai įtakos kai pluošto formavimosi sritis z_{max} yra didelė [11]. Tačiau mikroeksikonų z_{max} yra žymiai mažesnis už įprastų eksikonų, kadangi $z_{max} \sim H$. Apvali eksikono viršūnė lemia net tik periodinę Beselio pluošto intensyvumo moduliaciją išilgine kryptimi, bet ir radialinį pluošto kitimą [15]. Pluošto intensyvumo skirstinio išilginis kitimas vaizdžiai pateiktas 5 – amame paveiksle: a nuotraukoje matyti kūginės prizmės su smailia (1 eilutė); apvalia (2 eilutė) viršūne formuojamo beselio pluošto priklausomybė nuo išilginės koordinatės (1 eilutė), ir eksperimentinė pluošto priklausomybė nuo išilginės koordinatės (3 eilutė). Mikrodariniai ir mikroležiai turi labai panašias priklausomybes nuo išilginės koordinatės kaip ir apvalios viršūnės kūginės prizmės, todėl formuojant Beselio pluoštą labai svarbu parinkti tinkamą atstumą. 5 – amame paveiksle, b nuotraukoje matyti grafikas, kuris nusako Beselio tipo pluošto skersmens priklausomybę nuo atstumo: punktyrinės linijos žymi smailios viršūnės eksikoną, ištinės linijos – apvalios viršūnės eksikoną, taškuotos linijos žymi eksperimentinius duomenis.



5 pav. Beselio tipopluošto formavimas smailios ir apvalios viršūnės prizmėmis a) pluošto intensyvumo skirstinio moduliacija išilgine kryptimi; b) pluošto skersmens priklausomybė nuo atstumo iki kūginės prizmės. [16].

Norint dideliame plote (5mmx5mm) suformuoti periodinius Beselio tipo pluoštus yra naudojami polimerinių mikroležių masyvai. Polimerinis mikroležis veikia kaip apvalios viršūnės kūginė prizmė (lęšis su didele sferine aberacija). Tokių darinių pagalba galima formuoti didelį plotą periodinių Beselio tipo pluoštų su nedidele (keli šimtai μm) pluošto formavimosi sritimi [17]. Tačiau

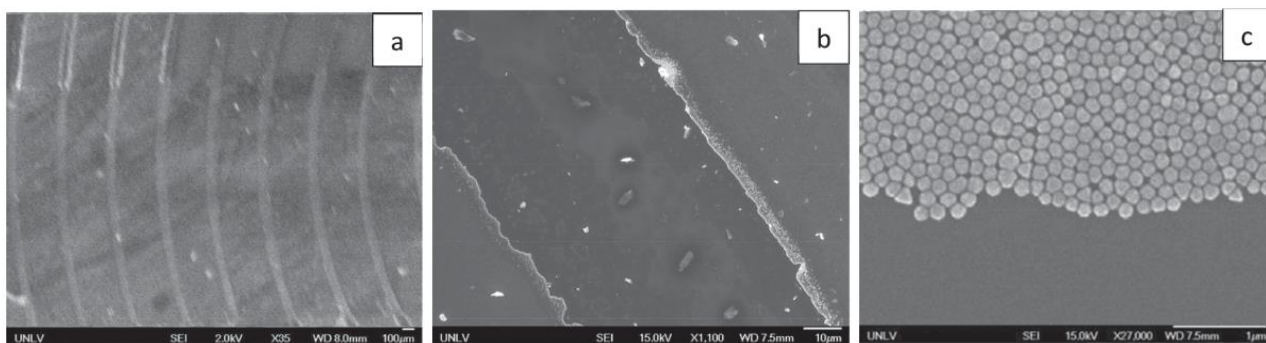
polimeriniai optiniai mikrodariniai yra neatsparūs intensyviai lazerio spinduliuotei, todėl negalima formuoti Beselio pluoštų su didele impulso energija [18].

Beselio pluoštus taip pat galima formuoti kompiuteriu sukurtomis hologramomis [20]. Tam yra pasitelkiami erdviniai šviesos modulatoriai, kurie sukuria į juos krintančios šviesos fazės pokyčius kertant skystojo kristalo molekules, todėl gali virtualiai sukurti įvairių optinių elementų, tarp jų ir eksikonų, imitacijas. Hologramos gali generuoti Beselio pluoštus maždaug 40% efektyvumu. Tačiau erdviniai šviesos modulatoriai yra brangūs ir jautrūs aukštai temperatūrai, todėl su šia sistema galima naudoti tik mažos energijos impulsus.

3.4 Koncentrinių žiedų paviršinių struktūrų panaudojimo sritys

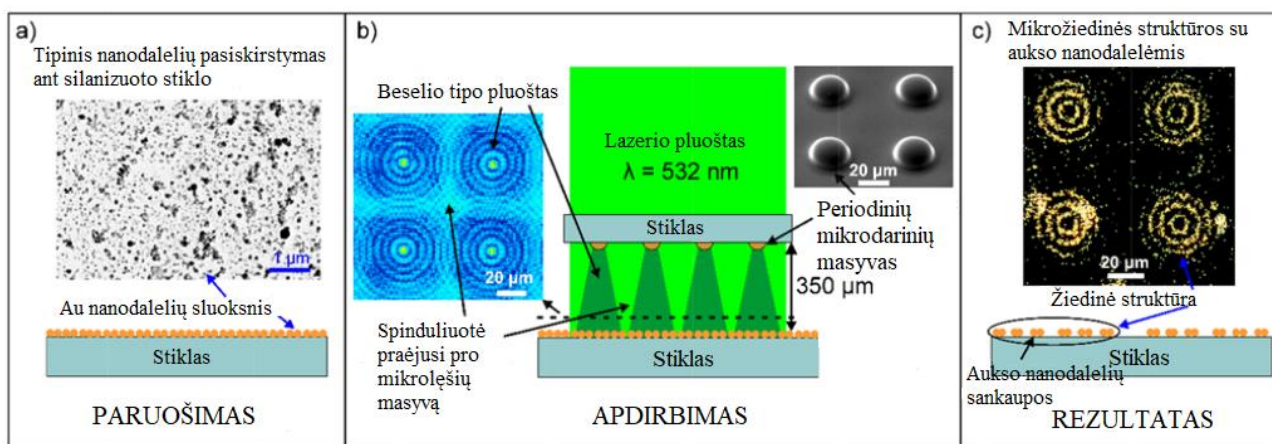
Naudojant mikroležšių masyvą, sukurtų Beselio pluoštų fokusavimo gylis yra nedidelis [17]. Gauso pluoštą perleidžiant per tam tikro periodo mikroležšių, turinčių dideles sferines aberacijas, masyvą, gaunamas tokio pačio periodo Beselio pluoštų skirstinys, kurį galima pritaikyti medžiagoms ir dangoms apdirbti dideliame (5mmx5mm) paviršiaus plote. Tokie pluoštai naudojami itin mažų (~2 μm skersmens) skylių gręžimui, specifiniam detalių markiravimui, ilgų mikro/nano kanalų gamybai skaidrių medžiagų viduje [9]. Taip pat periodinių koncentrinių žiedų tipo paviršinių struktūrų formavimui, kurios gali būti panaudojamos paviršiumi sustiprintos Ramano sklaidos spektroskopijoje bei plazmonais sustiprintoje fluorescencinėje spektroskopijoje [19]. Paviršiumi sustiprintos Ramano sklaidos spektroskopijos metodas bus plačiau aptartas 3.5 skyrelyje.

Mikrometrinės ar net nanometrines koncentrinių apskritimų tipo paviršinės struktūros gali būti formuojamos įvairiais būdais. Vienas iš jų lašinti tirpalą su nanodalelėmis ant padėklo, išdžiūvus lašui dėl Marangoni efekto visos dalelės bus pasiskirsčiusios lašo kraštuose [20]. Pakartojus tokią procedūrą su vis mažesnio skersmens lašais gaunama iš koncentrinių nanodalelių žiedų sudaryta paviršinė struktūra. Kur kas tikslesnis metodas yra naudoti besisukantį padėklą, o ant jo su pipete suraizyti koncentrinius griovelius ir į juos lašinti tirpalą su nanodalelėmis. Ant tikslaus pozicionavimo pjezoelektrinio staliuko yra padedamas gerai drėkinamas (hidrofiliškas) pagrindukas ir nuo jo 125 μm atstumu esanti mikroninė pipetė pastovia tēkme lašina tirpalą su 50 nm aukso nanodalelėmis į griovelius taip sukuriant 56 μm storio žiedą, kurio abiejuose kraštuose yra nanodalelės [19]. Toks žiedas yra išdžiovinamas ir nanodalelės žiedo kraštuose suformuoja du monosluoksnius, eksperimentinis tokių žiedų vaizdas pateiktas 6 – amė paveiksle. Naudojant tokį metodą galima pagaminti paviršinę struktūrą su dideliu skaičiumi pastovios geometrijos koncentrinių žiedų, kas lemia geresnę Ramano sklaidos stiprinimą nuo paviršiaus [19].



6 pav. Skenuojančių elektronų mikroskopo (SEM) nuotraukos vaizduojančios koncentrinų žiedų paviršinę struktūrą suformuotą naudojant 50 nm aukso nanodalelių tirpalą. Nuotraukos a b ir c rodo struktūras prie skirtingų mikroskopo didinimo verčių: a) koncentriniai žiedai suformuoti naudojant pipetę (skalė žymi 100 μm), b) vienas koncentrinis žiedas vaizduojantis nanodalelių pasiskirstymą žiedo kraštuose (skalė žymi 10 μm), c) nanodalelių suformuotas monosluoksnis (skalė žymi 1 μm) [19].

Kiti metodai galimi naudojant biopolimerinį šabloną arba metalo garų nusodinimą ant silikoninio tepalo [1]. Periodines žiedines struktūras taip pat galima formuoti periodiniais Beselio pluoštais, formavimo procedūra vaizdingai pateikta 7 – am paveiksle. Nanodalelės išsidėsto Beselio tipo pluoštų intensyvumo minimumuose, t.y. ten kur intensyvumas yra mažiausias. Taip yra todėl kad pluoštų intensyvumo maksimumuose dalelės yra išlydomos ir išabliuojamos [1]. Būtent šis metodas buvo naudotas šio darbo metu ir bus plačiau aptartas eksperimentinėje dalyje.

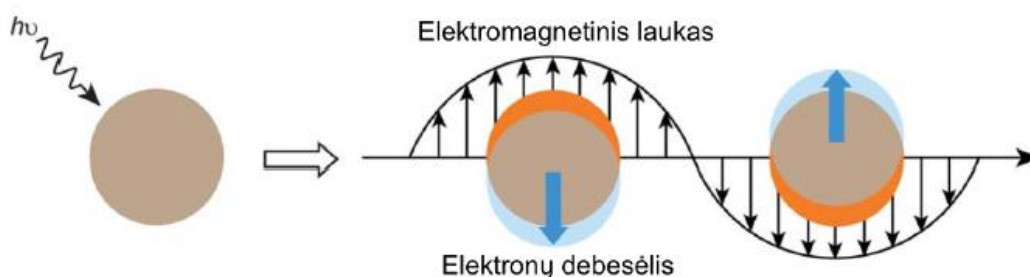


7 pav. Koncentrinų žiedų mikrostruktūrų su aukso nanodalelėmis formavimas naudojant periodinius Beselio tipo pluoštus: a) bandinio paruošimas, b) bandinio apdirbimas, c) pagamintos žiedinės periodinės struktūros.

3.5 Metalų nanodalelės

Metalų nanodalelių turinčios paviršinės struktūros turi didelį pritaikomumą nanofotonikoje bei įvairiuose cheminiuose biosensoriuose [1]. Pagrindinė to priežastis yra ta, kad metalinių nanodalelių optinės savybės stipriai skiriasi nuo įprastinių, dideliems metaliniams paviršiams būdingų, optinių savybių. Skirtumai reikšmingi, kai dalelių dydis yra mažesnis negu

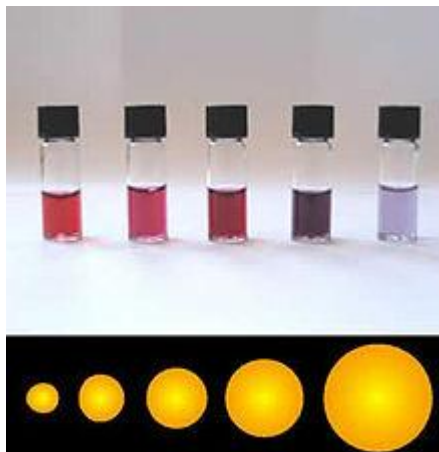
lazerio spinduliuotės bangos ilgis, tai galioja dalelėms, kurių skersmuo yra ne didesnis negu $\sim 100 \text{ nm}$. Tokiu atveju, paveikus metalo nanodaleles spinduliuote, nanodalelėje indukuoto elektronų svyravimo fazė bus apytiksliai vienoda, kadangi elektrinio lauko stipris kis nežymiai per visą nanodalelės tūrį [21]. Dėl to metalo nanodalelėje indukuosis bendra elektronų osciliacija, vadinama plazmonais. Šie elektronų svyravimai sukelia periodiškai kintantį krūvio atskyrimą jonų gardelės atžvilgiu, taip susidaro dipolinės osciliacijos, kurių dažnis ir kryptis yra identiški bangos elektriniam laukui. Maksimali tokių svyravimų amplitudė yra pasiekama, kai elektromagnetinės bangos yra tam tikro dažnio, vadinamo paviršiaus plazmonų rezonansiniu dažniu. Šis dažnis priklauso nuo nanodalelių medžiagos, dydžio bei formos [21]. Pastebėta, kad aukso, vario ir sidabro nanodalelės pasižymi itin stipriu paviršiaus plazmonų rezonansu regimojoje spektro srityje [24]. Paviršiaus plazmonų rezonanso reiškinys yra svarbus tuo, jog dėl jo žymiai išauga šviesos sugertis ir sklaida. Sugertis tampa ~ 6 eilėmis didesnė negu labiausiai sugeriančių sugėriklių, o sklaida tampa tiek pat eilių didesnė negu labiausiai fluorescuojančių medžiagų. Be to, vykstant plazmonų rezonansui, aplink nanodalelę, žymiai sustiprėja spinduliuotės elektrinio lauko stipris, kas yra pritaikoma paviršiaus sustiprintoje Ramano spektroskopijoje [27]. Vaizdinga plazmonų rezonanso schema pateikta 8 – ame paveiksle.



8 pav. Schematinis elektromagnetinio lauko sukulto paviršiaus plazmonų rezonansas

Paviršiumi sustiprintos Ramano sklaidos matavimams dažnai naudojami aukso ar sidabro nanodalelėmis dengti paviršiai nuo kurių ir yra registruojami molekulių spektrai. Šių nanodalelių gamybai naudojama lazerinė abliacija skystyje [22]. Jeigu lazerio impulso energijos tankis yra didesnis negu medžiagos abliacijos slenkstis, tai yra sukliamas jos garavimas, kurio metu susiformuoja ir į skystį yra išmetamos tos medžiagos nanodalelės. Kitas populiarus būdas sidabro nanodalelių gamybai yra Lee ir Meiselio metodas: natrio citrato ir AgNO_3 terminė sintezė. Rezultatas yra $\sim 60 \mu\text{m}$ sferinės sidabro nanodalelės [27]. Gaminant aukso nanodaleles vykdoma AuCl_4 ir natrio citrato terminė sintezė. reguliuojant natrio citrato kiekį sintezės metu, galima gauti skirtingo dydžio

sferines aukso nanodaleles [27]. Skirtingo dydžio aukso nanodalelės pasižymi skirtingomis fizikinėmis savybėmis (9 paveikslas) [23].



9 pav. Aukso nanodalelės iš kairės į dešinę: 10 nm, 30 nm, 50 nm, 70 nm, 90 nm.

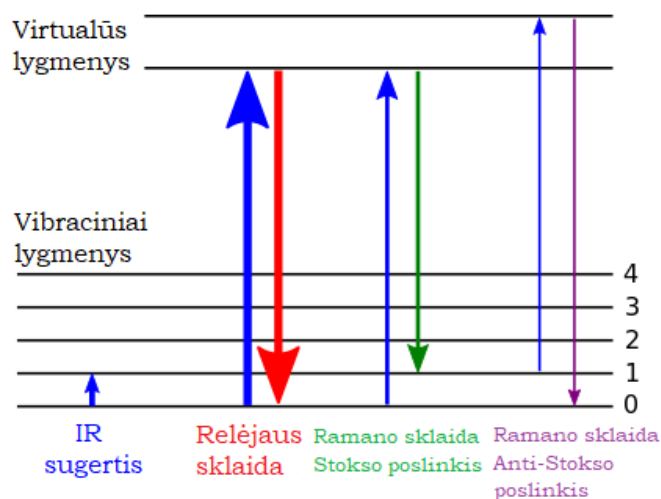
Viena iš problemų gaminant ir naudojant nanodaleles yra jų aglomeracija arba kitaip tariant nanodalelių sulipimas į vieną darinį [23]. Norint kad dalelių aglomeracija būtų kuo mažesnė, į tirpalą yra įmaišoma specialių stabilizatorių, kurie apgaubia dalelę ir neleidžia joms sulipti [27].

3.6 Paviršiumi sustiprintos Ramano sklaidos (PSRS) spektroskopija

Ramano spektroskopija – virpesių spektroskopijos metodas, įgalinantis gauti molekulinio lygmens informaciją apie medžiagos sandarą, struktūrą, sąveikas tarp molekulinų grupių ir identifikuoti junginius bei atskiras funkcines grupes. Tai yra labai jautrus metodas turintis didelį pritaikomumą cheminiuose bei biocheminiuose tykimuose. Pirmą kartą šis reiškinys buvo stebėtas 1974 metais registruojant piridino spektrą nuo šiurkštaus sidabro paviršiaus [27]. Ramano sklaida atsiranda sąveikaujant fotonams su tiriamos medžiagos elektronais. Vykstant sąveikai, fotonai gali netekti (Stokso Ramano linijos) arba įgyti (antistoksinės Ramano linijos) energijos, kuri atitinka vibracinio perėjimo energiją [24]. Molekulės atomų virpesių energija, atitinkamai, padidėja arba sumažėja, schematiškai tai pavaizduota 10 - ame paveiksle.

Ramano sklaidos stiprinimo metalo paviršiuje reiškinys nėra galutinai suprantamas, nes jį lemia keletas mechanizmų. Viena iš PSRS veikimą aiškinančių teorijų teigia, kad tai yra cheminis mechanizmas, susijęs su rezonansinio tipo efektais, sąveikaujant molekulei su metalo paviršiumi. Kitas aiškinimas remiasi elektromagnetine teorija ir teigia, kad kritus lazerio spinduliutei metalo paviršiuje susidaro paviršiaus plazmonai [25]. PSRS eksperimentai rodo, kad pagrindinį vaidmenį stiprinime vaidina lokalizuotų paviršiaus plazmonų rezonansas, t. y., metalo dalelėje lokalizuotų elektronų kolektyvinių virpesių sužadimas [24], todėl šiame darbe remsimės tuo, kad pagrindinis

PSRS veikimo mechanizmas yra paviršiaus plazmonų rezonansas, kuris jau aptartas ankstesniame skyrelyje.



10 pav. Energijos lygmenų diagrama, paaiškinanti Ramano sklaidą.

Kadangi Ramano sklaida yra dvifotonis reiškinys, tai jo efektyvumo yra nedidelis. Įprastos Ramano spektroskopijos atveju tik vienas iš $\sim 10^8$ fotonų virsta Ramano fotonu. Procesas vyksta labai sparčiai, paprastai per 10^{-14} s [24]. Skirtingai negu IR, Ramano spektroskopijoje molekulės virpesiai „matomi“ ne tiesiogiai, o per elektronų debesėlį [27]. Didžiausias Ramano sklaidos stiprinimas pastebėtas aromatinėse organinėse molekulėse, į kurių sudėtį įeina azoto atomai [3].

PSRS reiškinį galima apibūdinti kaip žymų molekulės Ramano sklaidos intensyvumo padidėjimą, kai molekulė adsorbuojasi ant nelygaus metalinio paviršiaus arba yra netoli metalinio paviršiaus. Norėdami įvertinti stiprinimo faktorių, turime palyginti tiriamos molekulės pasirinktos spektrinės juostos intensyvumus tirpalo Ramano spektre ir PSRS spektre. Intensyvumo padidėjimas apibūdinamas stiprinimo faktoriumi G :

$$G = \frac{I_{PSRS} \sigma V_R c_R N_A}{I_R R A} \quad (13)$$

čia I_{PSRS} - yra eksperimentiškai registruojamas PSRS juostos integralinis intensyvumas, σ - vienos adsorbuotos molekulės užimamas paviršiaus plotas, V_R - lazerio spindulio apšviestas tirpalo tūris, c_R - tiriamų molekulių koncentracija tirpale, N_A - Avogadro skaičius, I_R - to pačio virpesio Ramano juostos intensyvumas, R - šiuurkštumo faktorius, A - sufokusuoto lazerio spindulio plotas paviršiuje [24].

Pastebėta, kad stiprinimo efektas ryškiausiai pasireiškia Ag, Au ir Cu metalams. Paviršiaus stiprinimo faktorius (*surface enhancement factor*) G šiuo atveju paprastai siekia 10^6 . Mažesnis G nustatytas pereinamiesiems metalams – $10^2 - 10^4$ [24]. Stiprinimo faktorius taip pat priklauso nuo metalo paviršiaus. Elektrocheminiais būdais šiurkštintas metalo paviršius paprastai pasižymi 10–200 nm eilės nelygumais su charakteringu G apie 10^4 – 10^6 . Ant paviršiaus esančių nanodalelių dydis ir forma lemia stiprinimo faktorių G [26]. Šiurkštus tauriųjų metalų paviršius yra idealus paviršius norint registruoti PSRS spektrus. Analizuojant spektrus galima pastebėti, kad tos pačios molekulės PSRS ir Ramano juostų parametrai (santykiniai intensyvumai, dažniai ir puspločiai) paprastai skiriasi. Kuo stipresnė sąveika su paviršiumi, tuo ryškesni skirtumai. Santykiniai intensyvumai kinta, esant net silpnai sąveikai (pvz. susidarant joninėms poroms) [24].

PSRS spektrai nuo sidabro paviršiaus gali būti registruojami visoje matomoje spektrinėje srityje, o nuo auksinių ir varinių paviršių – labiau raudonoje spektro srityje [24]. Stiprinimo faktorius ypatingai išauga, kai lazerinės spinduliuotės ir PSRS elektriniai laukai yra rezonanse su paviršiaus plazmonais. Eksperimentiškai nustatyta, kad žemo dažnio virpesiai yra labiau stiprinami, t. y., stiprinimas mažėja, didėjant PSRS spektrinės juostos dažniui [25]. Elektromagnetinio lauko stiprinimas didžiausias, kai molekulė adsorbuojasi tiesiog ant metalo paviršiaus, tačiau adsorbcija nėra būtina sąlyga [24]. Stiprinimas ženkliai mažėja, tolstant molekulei nuo paviršiaus, tą iliustruoja 14 formulė:

$$G_{EM} = \left| \frac{\varepsilon(\omega_L) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\omega_L) + 2\varepsilon_0} \right|^2 \left| \frac{\varepsilon(\omega_{SERS}) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\omega_{SERS}) + 2\varepsilon_0} \right|^2 \left(\frac{r}{r+d} \right)^2 \quad (14)$$

čia G_{EM} – elektromagnetinio lauko stiprinimo koeficientas, $\varepsilon(\omega_L)$ ir ε_0 – yra atitinkamai metalo (tūryje) ir aplinkos dielektrinės skvarbos, r – metalo sferinės dalelės spindulys d – molekulės atstumas nuo metalo sferinės dalelės.

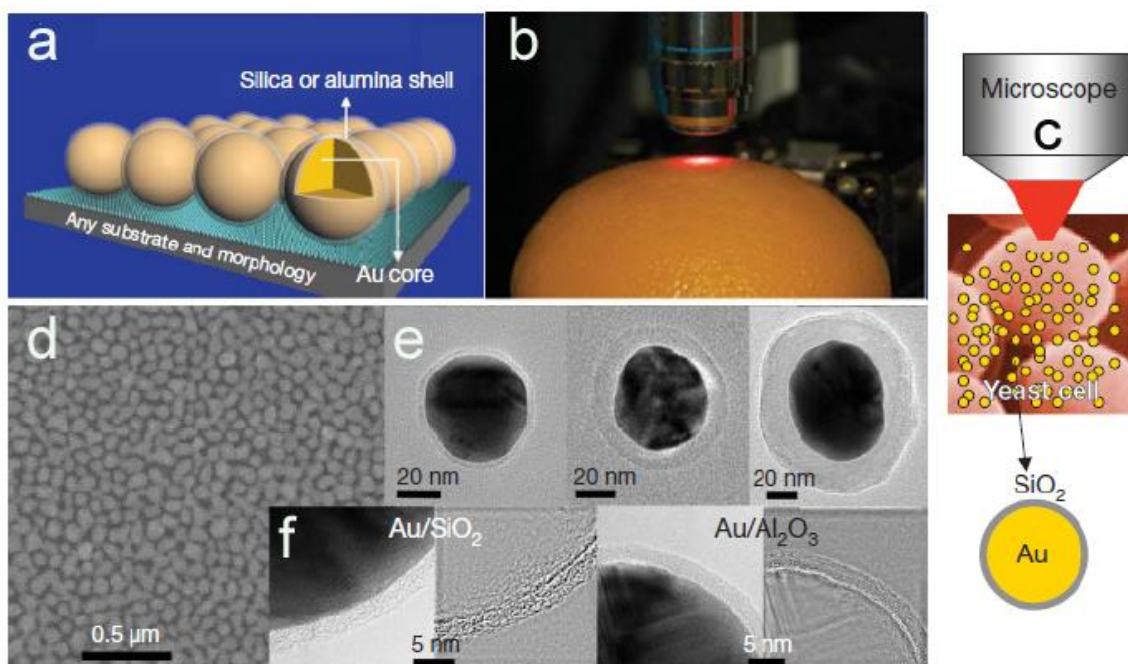
Specialūs eksperimentai, atlikti su dažo ftalocianino monosluoksniu, atskirtu nuo Ag dalelės kontroliuojamo storio riebiųjų rūgščių tarp sluoksniu, patvirtino EM teorijos numatytą PSRS signalo mažėjimą, didėjant molekulės atstumui nuo metalo sferinės dalelės [17].

3.7 PSRS metodui naudojami paviršiai

Paviršiumi sustiprintos Ramano sklaidos (PSRS) spektroskopija yra itin jautrus metodas, tačiau norint nustatyti medžiagų spektrus yra reikalingi specialūs padėklai [27]. Nauji nanoinžinerijos ir medžiagų mokslo pasiekimai leidžia įgalinti minėto metodo tobulėjimą ir naujus atradimus PSRS srityje. Paprastai PSRS eksperimentams naudojami padėklai yra gaminami garinant metalus, elektrochemiškai šiurkštinant metalų elektrodus arba naudojant metalų nanodaleles [28].

Kontroliuojant paviršinių nanostruktūrų dydį, formą ir orientaciją galima gauti itin gerą padėklų paviršiaus atsikartojamumą, kas leidžia optimizuoti PSRS matavimus.

Siekiant gauti kuo stabilesnį bei geresnį optinio signalo stiprinimą, padėklo dangą sudarančios nanodalelės yra apgaubiamos medžiagomis ir struktūromis. Vienas iš tokių apvaskalų yra termiškai reaktyvus poly-(N-isopropylacrylamide) gelis, kuris matavimo metu išyla ir ištirpsta palikdamas tik nanodalelę [29]. Tokiu būdu molekulė yra daug labiau priartinama prie nanodalelės ir stebimas stiprinimo faktoriaus padidėjimas [29]. Apvaskalas taip pat gali būti gaminamas iš silicio, silicio oksido ar aliuminio ir dėl savo biosuderinamumo naudojamas biologinių molekulių detektavimui [27]. Toks apgaubtų nanodalelių panaudojimas Ramano signalo stiprinimui turi savo pavadinimą: apvaskalu izoliuotos nanodalelės paviršiumi sužadinta Ramano spektroskopija (angl. shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy SHINERS) [27] ir jo principinė schema bei pavyzdžiai pateikti 11 – ame paveiksle.

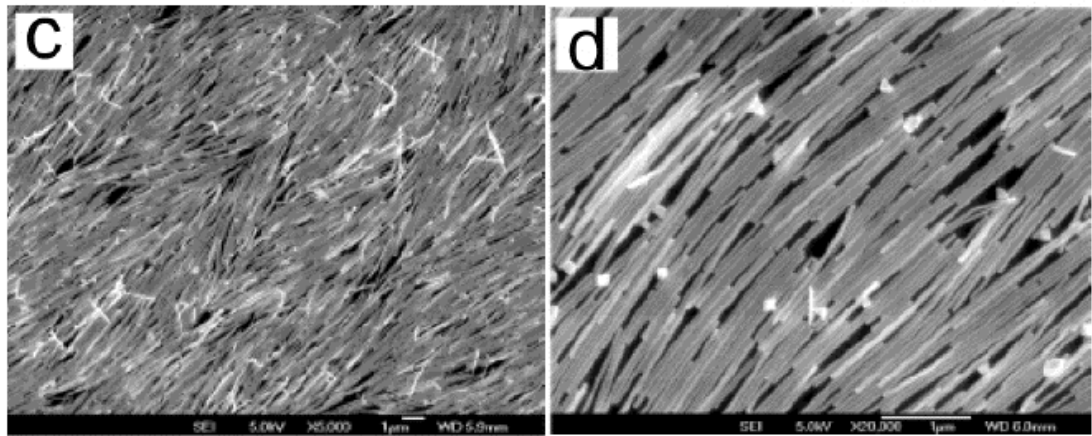


11 pav. a) Principinė apvaskalu izoliuotos nanodalelės sužadintos Ramano spektroskopijos (angl. SHINERS) schema, b) pesticidų liekanų tikrinimas vaisiaus žievėje naudojant SHINERS metodą, c) biologinių stutūrų tyrimas naudojant SHINERS metodą, d) Au/SiO₂ nanodalelių monosluoksnio ant aukso paviršiaus SEM nuotrauka, e) Au nanodalelių su skirtingo storio SiO₂ apvaskalu TEM nuotraukos, f) Au nanodalelių su skirtingo storio SiO₂ apvaskalu TEM nuotraukos [27].

Sidabro nanovielų padėklai taip pat pasižymi puikiu stiprinimo faktoriumi G (13 – ta formulė) [30]. Naudojant monosluoksnį glaudžiai lygiagrečiai sudėtą sidabro nanovielų, kurių skersmuo yra ~ 30 - 60 nm, o ilgis ~ 50 μ m, galima pasiekti itin gerus rezultatus PSRS matavimuose [30]. Silicio padėkliuko su sidabrinėmis nanovielomis SEM nuotrauka pateikta 12 – ame paveiksle.

Apibendrinant verta paminėti, kad PSRS matavimams yra svarbus padėkliuko paviršinis šiurkštumas. Naudojamos medžiagos turi pasižymėti plazmonų rezonansu ar paviršinių plazmonų

poliaritonų sklidimu toje medžiagoje. Paviršiui šiurkštinti yra naudojamos įvairios technologijos ir medžiagos.



12 pav. Sidabro nanovielų monosluoksnis ant sicilio padėkliuko. Abiejuose nuotraukose c) ir d) skalė žymi 1 μm [27].

4 Eksperimentinė dalis

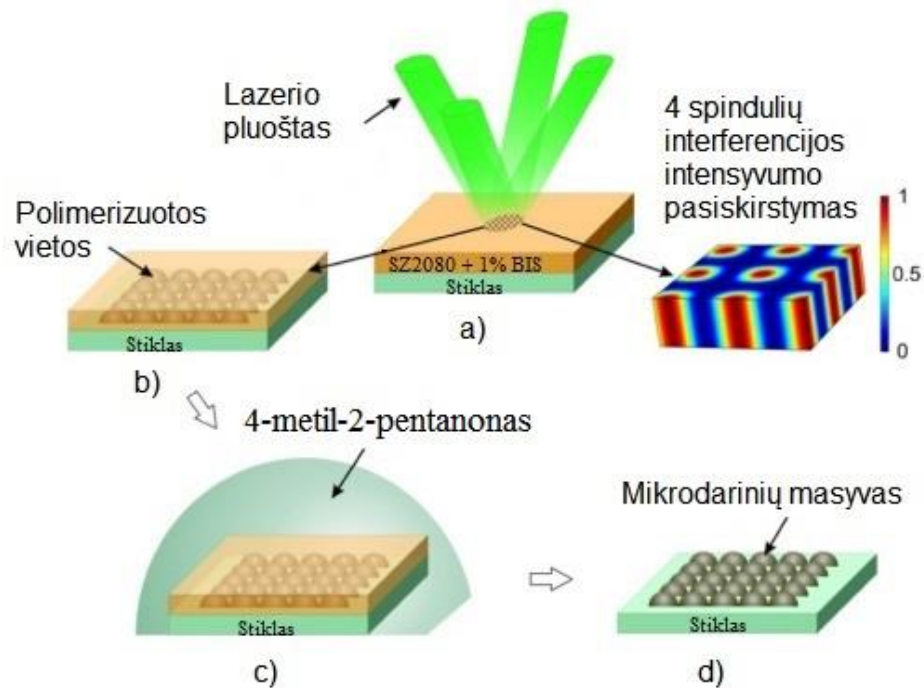
Darbo metu buvo naudotas polimeras SZ2080 (cheminė formulė $C_4H_{12}SiZrO_2$). Tai - hibridinis organinis-neorganinis, polimeras legiruotas Zr metalu. Šis polimeras pasižymi optiniu pralaidumu nuo 400 nm iki 2 μ m. Polimeras pagamintas „FORTH–IESL“ mokslinių tyrimų institute Graikijoje [31]. SZ2080 polimeras susintetinamas, vykstant hidrolizės ir kondensacijos reakcijoms, kurių metu metalų oksidai jungiasi su vandens molekulėmis. Reakcijoje gali dalyvauti tirpiklis (HCl ar NH_3), kuris atlieka katalizatoriaus vaidmenį. SZ2080 pavadinime yra paslėptas dviejų pagrindinių polimero sudedamųjų dalių molinis santykis (cirkonio propoksido (ZPO) ir metakriloksipropiltrimetoksisilano (MAPTMS)). Fotopolimere SZ2080 ZPO ir MAPTMS molinis santykis yra: 2:8 [4]. Keičiant šių junginių koncentracijų santykį medžiagoje, galima keisti jos savybes. Darinių formavimas SZ2080 polimere vyksta jau sukietėjusioje medžiagoje, todėl bandiniuose suformuoti dariniai pasižymi labai mažu susitraukimo efektu [4]. Mažas traukiamasis ir tvirtumas yra pagrindinės savybės, dėl kurių SZ2080 yra tinkama medžiaga įvairių darinių formavimui interferencinės litografijos būdu. Norint padidinti fotopolimerizacijos reakcijos kvantinę išeią minėtame polimere, į jį įdedamas fotoiniatorius 4,4-bis(diethylamino)benzofenonas, kurį toliau sutrumpintai vadinsime BIS. Šio fotoiniatoriaus koncentracija viso eksperimento metu buvo išlaikyta vienoda: 1%. SZ2080 + 1% BIS fotopolimeras pasižymi gera fotonų sugertimi naudojamo (532 nm) bangos ilgio srityje [4].

4.1 Medžiagų paruošimas polimerinėms struktūroms

Prieš atliekant bandymus su SZ2080, reikia paruošti bandinį. Bandinys - tai 24 mm ilgio, 24 mm pločio, 150 μ m storio stikliukas, kuris yra padengiamas tolygiu sluoksniu SZ2080 + 1% BIS. Ant stikliuko užlašinama apie 0,2 ml šio polimero ir jis patalpinamas į sukimo-liejimo (angl. spin-coating) prietaisą. Jame stikliukas su polimeru stipriai prisiurbiamas ir sukamas 2 minutes, 2000 aps/min greičiu. Dėl išcentrinės jėgos veikimo, susikaupęs polimero perteklius išsišlaksto nuo stikliuko, o fotopolimero sluoksnis tolygiai pasiskirsto nuo centro link kraštų. Stikliukas pasidengia lygiu, vientisu polimero sluoksniu. Vėliau fotopolimeru padengti bandiniai yra pakaitinami ant krosnelės apie 10 min 90° C temperatūroje. Šitaip išgarinamas polimere esantis tirpiklis, medžiaga sukietėja ir polimeras paruošiamas lazerinei ekspozicijai.

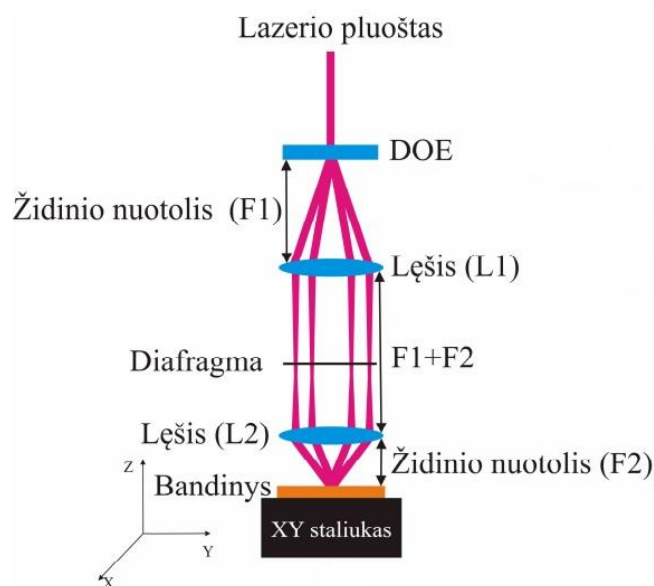
Po lazerinio apdirbimo bandiniai yra ryškinami tokiu būdu: šviesa paveiktas bandinys patalpinamas į organinį tirpiklį (4-metil-2-pentanono), ir šviesos nepaveiktos fotopolimero vietos yra ištirpinamos ir išplaunamos. Tirpikliu išplauti bandiniai yra ištraukiami ir išdžiovinami kambario

temperatūroje 13 paveiksle pateikta supaprastinta bandinio paruošimo ir mikrodarinių formavimo schema.



13 pav. Elementari interferencinės litografijos būdu formuojamų mikrodarinių schema: a) ant stiklo padengtame fotopolimere įrašomas interferuojančių lazerio pluoštų sąveikos rezultatas, b) fotopolimere susipolimerizuoja lazerio šviesa paveiktos vietos ir gaunamas mikrodarinių masyvas, c) bandinys patalpinamas į tirpiklį (šiuo atveju tirpiklis yra 4-metil-2-pentanonas) ir išplaunamos neeksponuotos vietos, d) gautas didelis vienodų polimerinių mikrodarinių masyvas [14].

4.2 Naudota interferencinės litografijos sistema

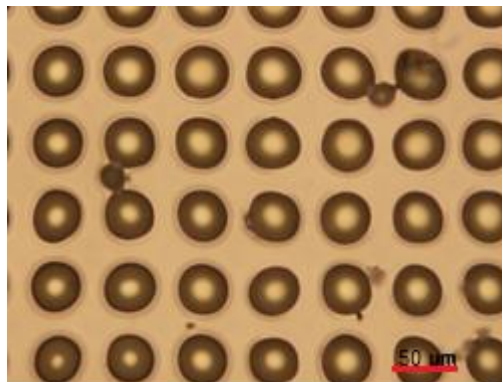


14 pav. Eksperimentinė interferencinės litografijos sistemos principinė schema [4].

Eksperimentinė darbo schema surinkta pagal 14 paveiksle pateiktą pavyzdį. Darbo metu buvo naudoti lazerinės spinduliuotės šaltinis: kietakūnis Nd:YAG lazeris „Atlantic HE” („Ekspla”), kurio impulso trukmė 300 ps, o impulsų pasikartojimo dažnis 1 kHz. Naudota antroji harmonika, kurios spinduliuotės bangos ilgis yra $\lambda = 532 \text{ nm}$. Formavimo procese naudotas smailinis impulso intensyvumas $I_{\text{smail}} \sim 50 \text{ MW/cm}^2$, o ekspozicijos trukmė 90 s. Lazerio pluoštui suskaidyti į difrakcinius maksimumus panaudotas difrakcinis optinis elementas (DOE). Šiame darbe naudoto difrakcinio optinio elemento gardelės periodas $d \approx 30 \mu\text{m}$. Sudaryti interferencijai buvo panaudotas pirmos eilės difrakcinis maksimumas, susidedantis iš keturių simetriškai išsidėsčiusių pluoštų. Šie pluoštai yra kolimuojami lęšiu L1, kuris yra statomas židinio nuotolio, atstumu ($F_1 = 50 \text{ mm}$) nuo difrakcinio optinio elemento. Tada pluoštai sklinda į diafragmą, kuri uždengia ir praleidžia tik keturis pirmos eilės difrakcinių maksimumų pluoštus. Praėję pro diafragmą, toliau pluoštai patenka į lęšį L2 ir židinio nuotolyje $F_2 = 100 \text{ mm}$ yra sufokusuojami ant paruošto bandinio paviršiaus. Interferencinio lauko periodą galima apskaičiuoti pagal formulę:

$$\Lambda = \frac{d F_2}{2 F_1}. \quad (15)$$

Taigi naudojant 14 - am paveiksle pavaizduotą sistemą, pluoštų persiklojimo zonoje susiformuoja 60 μm periodo šviesos intensyvumo skirstinys [4]. Naudojant pagal 15 formulę parinktus lęšius L1 ir L2, pluoštų persiklojimo zonoje buvo suformuoti 60 μm periodo mikrodariniai, kurių pavyzdys pateiktas 15 paveiksle.



15 pav. Suformuotų 60 μm periodo mikrodarinių nuotraukos darytos optiniu mikroskopu. Skalė nuotraukoje žymi 50 μm .

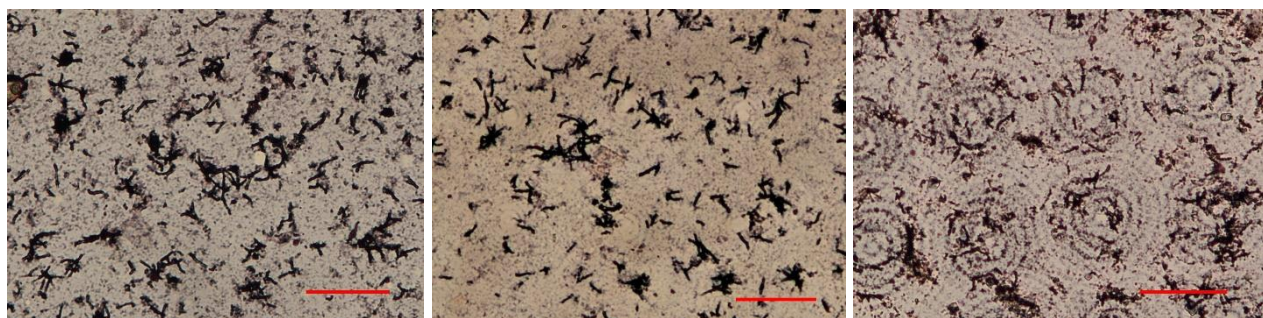
4.3 Bandinio paruošimas

Šiame darbe Ramano signalą stiprinančiai dangai pagaminti buvo naudotos aukso nanodalelės, kurios buvo generuojamos femtosekundinio lazerio spinduliuote abliuojant aukso sluoksnį dejonizuotame ir distiliuotame vandenyje. Skenuojančiu elektronų mikroskopu ir vaizdų apdirbimo programa buvo įvertinti sugeneruotų nanodalelių matmenys. Nustatyta, kad vidutinis

nanodalelių skersmuo yra 66 nm su 32 nm standartiniu nuokrypiu, t. y. 66 ± 32 nm [32]. Sugeneruotos aukso nanodalelės buvo tolygiai paskirstytos ant silazinuoto stikliuko. Vėliau jis buvo įmerkiamas į vandens ir nanodalelių tirpalą ir laikomas uždengtas apie 10 parų kol vanduo išgaruoja ir visos nanodalelės nusėda ant paviršiaus.

4.4 Beselio pluošto tipo paviršinių struktūrų formavimas

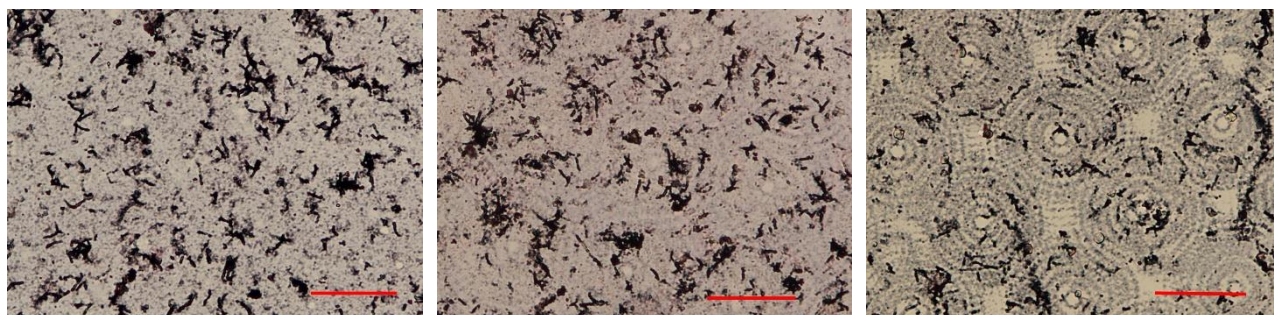
Toks aukso nanodalelėmis padengtas stikliukas buvo apdirbamas naudojant praeitame skyriuje aprašytus, polimerinius mikrodarinius. Kaip parodyta 7 – ame paveiksle, pro mikrodarinius praėjusi lazerio spinduliuotė yra transformuojama į Beselio tipo pluoštus. Po lazerinės ekspozicijos etapo nanodalelės išsidėstydavo į periodines koncentrinių apskritimų struktūras. Mikrodarinių masyvas buvo apšviečiamas Nd:YAG lazeriu „Atlantic HE” („Ekspla”), kurio impulso trukmė 300 ps, o impulsų pasikartojimo dažnis 1 kHz. Naudotos spinduliuotės bangos ilgis $\lambda = 532$ nm. Formavimo procese buvo keista tik lazerio vidutinė galia, todėl smailinis impulso intensyvumas $I_{\text{smail1}} \sim 21,22$ MW/cm², $I_{\text{smail2}} \sim 31,83$ MW/cm², $I_{\text{smail3}} \sim 42,44$ MW/cm², o ekspozicijos trukmė vienoda: 6 min. Kadangi stikliukas su mikrodarinių masyvu buvo pozicionuojamas ~ 150 μm ir ~ 300 μm nuo stikliuko su nanodalelėmis, tai jos buvo veikiamos Beselio pluoštų intensyvumo skirstiniu, kuris atitinkamai susidaro esant apytiksliai 150 μm ir 300 μm atstumu nuo mikrodarinių. Tai buvo padaryta tam, kad būtų įmanoma stebėti paviršinės struktūros formos įtaką Ramano signalo stiprinimui. Skirtingo intensyvumo skirstinio sukurti paviršiniai dariniai yra pateikti 17 – ame paveiksle. Po lazerinės ekspozicijos bandinys buvo užgarinamas 5 nm aukso sluoksniu naudojant magnetroninį dulkinimą. Užgarintas sluoksnis reikalingas tam, kad visas bandinys būtų padengtas auksu, nanodalelėmis ar tolygiu sluoksniu, nes nuo stiklo Ramano signalas nebus stiprinamas. Galiausias optiniu mikroskopu stebėtos suformuotos skirtingų periodų koncentrinių žiedų struktūros (struktūrų nuotraukos pateiktos 16 – ame paveiksle).



a)

b)

c)



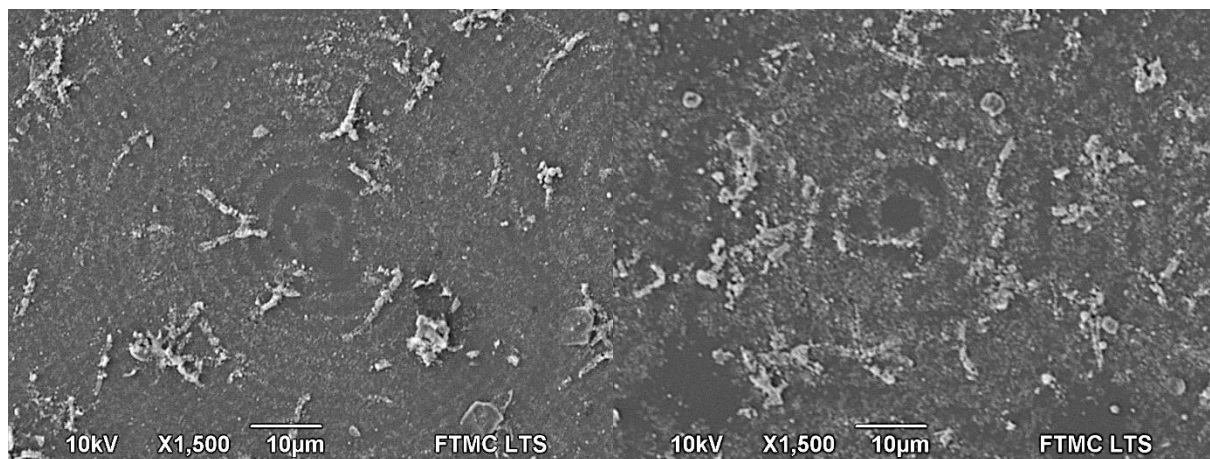
d)

e)

f)

16 pav. Suformuotų koncentrinų žiedų paviršinės struktūrų nuotraukos padarytos optiniu mikroskopu. Struktūros suformuotos naudojant skirtingą vidutinę spinduliuotės galią išlaikant atstumą tarp mikrodarinių masyvo ir padėkliuko 150 μm pateiktos a) 0,4 W, b) 0,6 W, c) 0,8 W; naudojant 300 μm atstumą – d) 0,4 W, e) 0,6 W, f) 0,8 W. Raudonos skalės nuotraukose žymi 50 μm.

Iš 16 – amė paveiksle pateiktų nuotraukų matyti, kad nanodalelės pasiskirsto Beselio tipo pluošto žiedų minimumuose, nes didžiausio intensyvumo vietose jos yra išlydomos ir išabliuojamos.



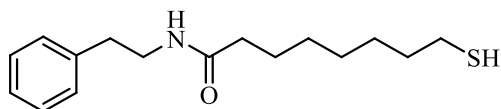
a)

b)

17 pav. Suformuotų koncentrinų žiedų paviršinės struktūrų SEM nuotraukos: a) struktūra suformuota naudojant vidutinę spinduliuotės galią 0,8 W ir išlaikant atstumą tarp mikrodarinių masyvo ir padėkliuko 150 μm, b) 0,8 W ir 300 μm atitinkamai. Skalės nuotraukose žymi 10 μm.

4.5 PSRS rezultatai

Ramano sklaidos matavimams buvo naudotas susintetintas molekulinis junginys MOPHE (8-merkpto-N-feniloktanamidas), kurio spektras yra gerai žinomas ir turi ryškią smailę ties 1002 cm^{-1} (benzeno žiedo „kvėpavimas“). Struktūrinė minėto junginio formulė yra pateikiama 17 – amė paveiksle. Molekulės ant bandinio paviršiaus sudaro monosluoksnį, o gale esantis vandenilio atomas yra pakeičiamas aukso atomu ir sudaro ryšį su siera. Todėl šį junginį paskirsčius ant padėklo galima spręsti ar padėklas, šiuo atveju koncentrinų žiedų struktūros, prisideda prie signalo stiprinimo. Bandinys su paviršinėmis struktūromis buvo įmerkamas į minėtą organinį cheminį junginį ir laikomas apie 12 valandų. Išėmus bandinį, jis buvo išdžiovintas kambario temperatūroje.



18 pav. MOPHE, 8-merkpto-N-feniloktanamido struktūrinė formulė

Bandinio paviršiaus šiurkštumui, kuris reikalingas norint apskaičiuoti PSRS signalo stiprinimo faktorių G , buvo padaryti atominių jėgų mikroskopo (AFM) reljefiniai matavimai. Padaryti $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ ploto skenavimai ant tų bandinio vietų nuo kurių ir buvo registruojami spektrai. Gauti reljefiniai failai buvo apdoroti programiniu paketu „NanoScope Analysis“ ir paskaičiuostas šiurkštumo faktorius R . Matavimų rezultatai pateikti 1 – oje lentelėje, o joje nurodyti sunumeruoti spektrai yra 18-25 paveikluose pateikti spektrai. Būtent šių spektrų stiprinimo koeficientui G paskaičiuoti ir buvo panaudotos šiurkštumo faktorius R vertės.

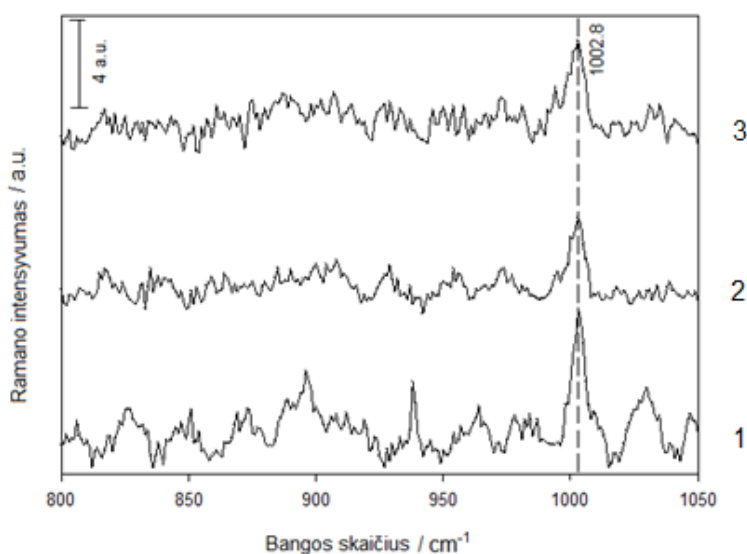
Lentelė Nr. 1 Apskaičiuoti šiurkštumo faktorius R rezultatai.

Spektras	Šiurkštumo faktorius R	Spektras	Šiurkštumo faktorius R
1	1,7	13	1,7
2	1,58	14	1,63
3	1,52	15	1,7
4	1,74	16	1,61
5	1,69	17	1,73
6	1,45	18	1,62
7	1,49	19	1,33
8	1,82	20	1,31
9	1,68	21	1,25
10	1,48	22	1,37
11	1,6	23	1,52
12	1,77	24	1,4

Ramano sklaidos spektrai registruojami Echelle tipo spektrometru RamanFlex 400 (Perkin Elmer Inc., Jav) su termoelektriškai šaldomu ($-50\text{ }^\circ\text{C}$) CCD detektoriumi. Kieto kūno diodinis lazeris generuoja 785 nm ilgio žadinančią spinduliuotę. Ramano sklaidos sužadinimui ir surinkimui naudojamas šviesolaidinis kabelis. Eksperimentai atlikti su 180° geometrija. Lazerinės spinduliuotės galia 50 mW. Spindulys fokusuojamas ant mėginio paviršiaus į $200\ \mu\text{m}$ skersmens skritulį. Ramano spektrų bangos skaičius kalibruojamas pagal polistireno plėvelės standarto (ASTM E 1840) Ramano spektrą. Spektrų bei fono kaupimo laikas buvo parinktas 300 s.

Ramano spektrai analizuojami naudojant Grams /AI 8,0 (Thermo Scientific Inc., JAV) programinę įrangą. Spektrai dalijami iš kaupimo laiko, pravedama nulinė linija. Iš kiekvieno spektro atimamas kvarcinio langelio spektras. Ramano sklaidos virpesių juostų dažniai gaunami aprašant spektrus Lorenso-Gauso komponentėmis.

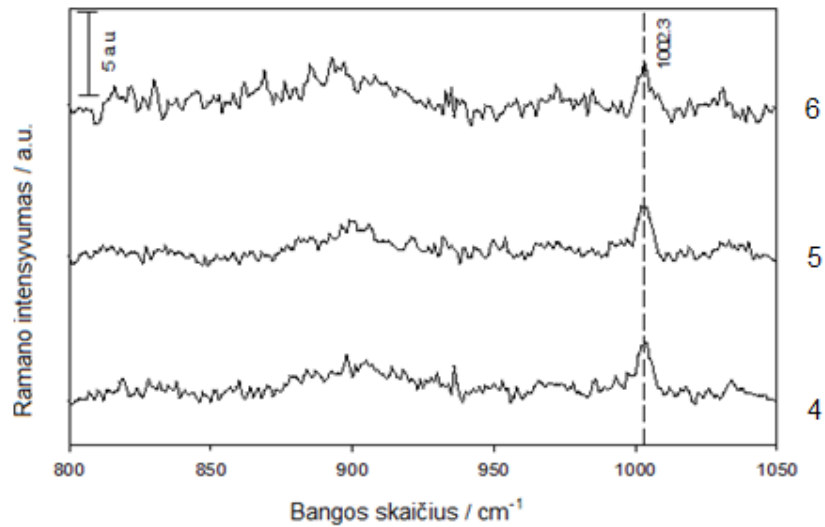
Visų pirma palyginsime rezultatus gautus formuojant paviršines koncentrinių žiedų struktūras 150 μm atstumu tarp substrato ir mikrodarinių masyvo. Kiekvienos paviršinės struktūros matavimai buvo atlikti po tris kartus, pastumiant bandinį $\sim 50 \mu\text{m}$ į šoną nuo pradinės padėties. Todėl visi pateikiami duomenys yra grafikuose po tris spektrus. Išmatuoti spektrai pateikti 18 – 20 pav.



19 pav. Ramano spektrai užregistruoti nuo padėkliuko, kuris suformuotas naudojant vidutinę lazerio galią 0,4 W, o atstumas tarp padėkliuko ir mikrodarinių masyvo: 150 μm .

Lentelė Nr. 2 Iš gautų spektrų paskaičiuotos stiprinimo faktoriaus G vertės. Matavimai atlikti nuo padėkliuko, kuris suformuotas naudojant vidutinę lazerio galią 0,4 W, o atstumas tarp padėkliuko ir mikrodarinių masyvo: 150 μm .

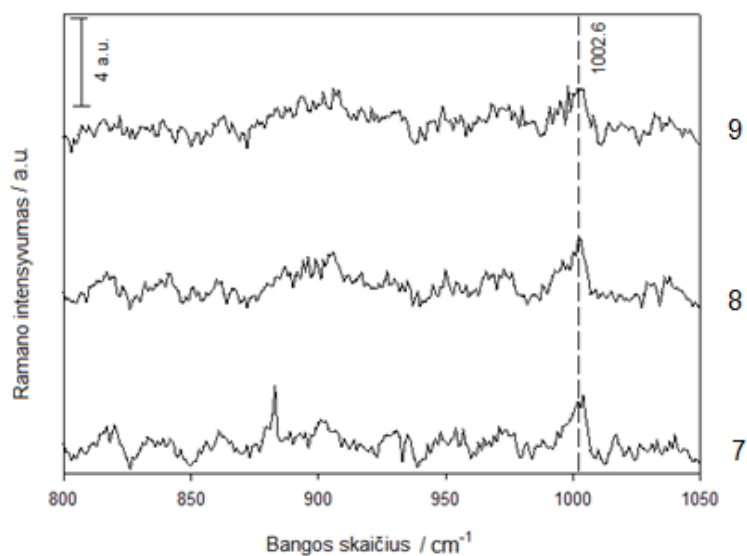
Spektras	Integralinis intensyvumas, ties 1002 cm^{-1}	G, Raman Flex spektrometras
1	7	1396,33
2	3,5	788,08
3	4,5	796,13



20 pav. Ramano spektrai užregistruoti nuo padėkliuko, kuris suformuotas naudojant vidutinę lazerio galią 0,6 W, o atstumas tarp padėkliuko ir mikrodarinių masyvo: 150 μm .

Lentelė Nr. 3 Iš gautų spektrų paskaičiuotos stiprinimo faktoriaus G vertės. Matavimai atkkti nuo padėkliuko, kuris suformuotas naudojant vidutinę lazerio galią 0,6 W, o atstumas tarp padėkliuko ir mikrodarinių masyvo: 150 μm .

Spektras	Integralinis intensyvumas, ties 1002 cm ⁻¹	G, Raman Flex spektrometras
4	3,12	545,48
5	2,9	545,53
6	3,2	587,09

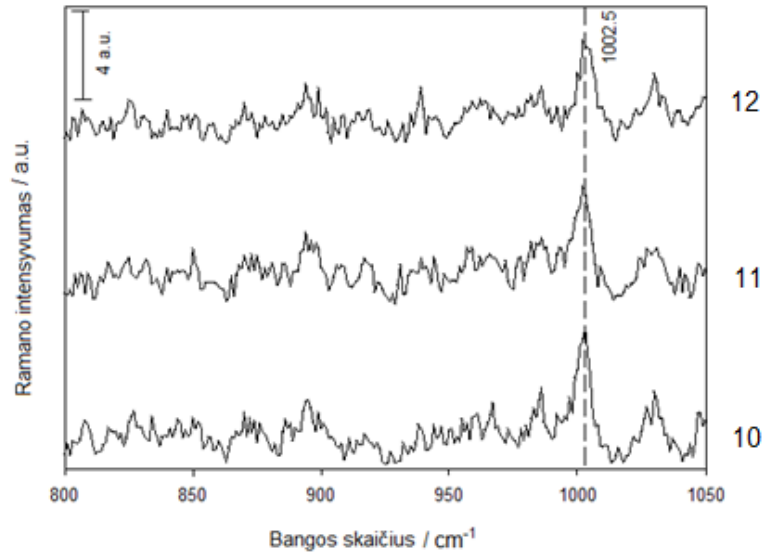


21 pav. Ramano spektrai užregistruoti nuo padėkliuko, kuris suformuotas naudojant vidutinę lazerio galią 0,8 W, o atstumas tarp padėkliuko ir mikrodarinių masyvo: 150 μm .

Lentelė Nr. 4 Iš gautų spektrų paskaičiuotos stiprinimo faktoriaus G vertės. Matavimai atkiti nuo padėkliuko, kuris suformuotas naudojant vidutinę lazerio galią 0,8 W, o atstumas tarp padėkliuko ir mikrodarinių masyvo: 150 μm .

Spektras	Integralinis intensyvumas, ties 1002 cm^{-1}	G , Raman Flex spektrometras
7	2,8	816,57
8	3	528,91
9	2,5	549,06

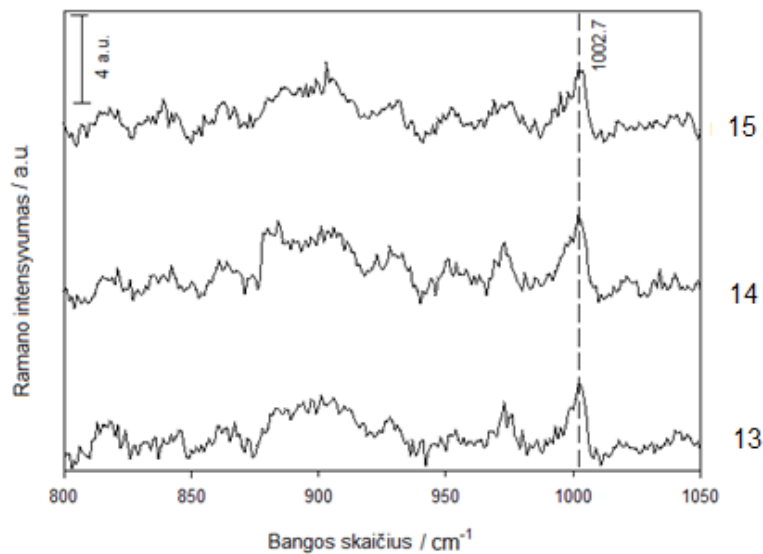
Kaip matyti iš spektrų, registruotų nuo 60 μm periodo žiedinės struktūrų (suformuotų 150 μm atstumu tarp substrato ir mikrodarinių masyvo), pateiktų 18 – 20 paveiksluose, gaunama ryški smailė ties 1002 cm^{-1} , kuri yra būdinga naudojamam organiniam junginiui. Šios smailės integralinis intensyvumas ir yra naudojamas stiprinimo koeficientui G apskaičiuoti. Lentelėse nr. 2, nr. 3 ir nr. 4 pateiktos stiprinimo faktoriaus G vertės. Geriausias stiprinimas: $G = 1396,33$, stebėtas nuo struktūros, kuri buvo suformuota naudojant mažiausią vidutinę lazerio galią: 0,4 W. Naudojant mažesnę smailinį intensyvumą, mažiau nanodalelių yra lokaliai išabliuojamos ir perlydomos į koncentrinis žiedus. Beselio tipo pluošto minimumuose dalelės yra beveik neveikiamos, o maksimumuose perlydomos į didesnius darinius. Todėl bendras paviršiaus šiurkštumas išlieka didenis kas ir lemia didesnę optinio signalo stiprinimą. Kadangi kiekvienas spektras buvo užregistruotas nuo tos pačios struktūros skirtingos vietos, tai G koeficientų skirtumą lėmė paviršiaus šiurkštumo lokalūs kintamumai [27]. Toliau palyginsime rezultatus gautus formuojant paviršines koncentrinis žiedų struktūras 300 μm atstumu tarp substrato ir mikrodarinių masyvo. Išmatuoti spektrai pateikti 21– 23 pav.



22 pav. Ramano spektrai užregistruoti nuo padėkliuko, kuris suformuotas naudojant vidutinę lazerio galią 0,4 W, o atstumas tarp padėkliuko ir mikrodarinių masyvo: 300 μm .

Lentelė Nr. 5 Iš gautų spektrų paskaičiuotos stiprinimo faktoriaus G vertės. Matavimai atlikti nuo padėkliuko, kuris suformuotas naudojant vidutinę lazerio galią 0,4 W, o atstumas tarp padėkliuko ir mikrodarinių masyvo: 300 μm .

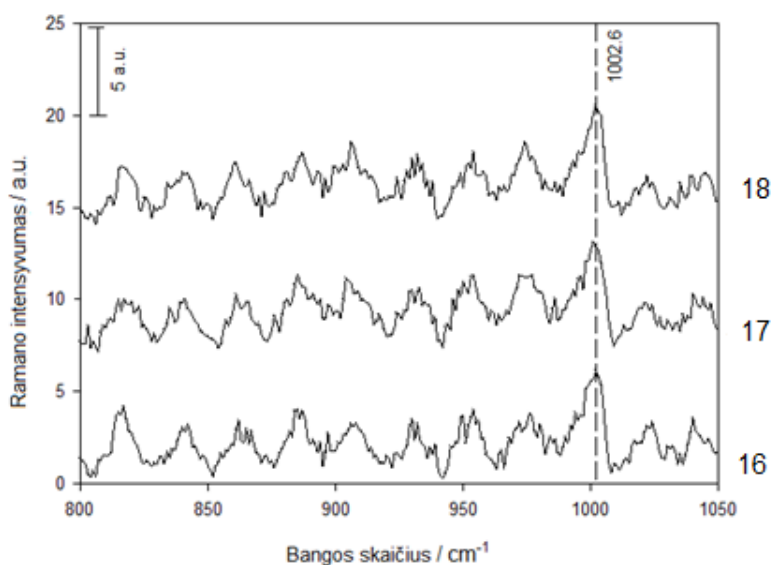
Spektras	Integralinis intensyvumas, ties 1002 cm^{-1}	G, Raman Flex spektrometras
10	6	948,57
11	5.1	947,39
12	4.51	757,32



23 pav. Ramano spektrai užregistruoti nuo padėkliuko, kuris suformuotas naudojant vidutinę lazerio galią 0,6 W, o atstumas tarp padėkliuko ir mikrodarinių masyvo: 300 μm .

Lentelė Nr. 6 Iš gautų spektrų paskaičiuotos stiprinimo faktoriaus G vertės. Matavimai atkkti nuo padėkliuko, kuris suformuotas naudojant vidutinę lazerio galią 0,6 W, o atstumas tarp padėkliuko ir mikrodarinių masyvo: 300 μm .

Spektras	Integralinis intensyvumas, ties 1002 cm^{-1}	G, Raman Flex spektrometras
13	3.5	611,92
14	3.9	711,14
15	3.2	559,47



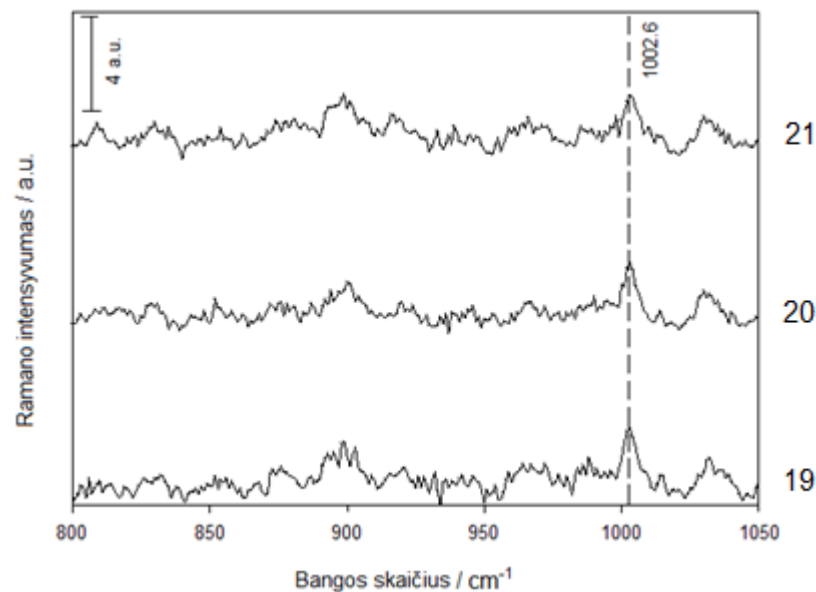
24 pav. Ramano spektrai užregistruoti nuo padėkliuko, kuris suformuotas naudojant vidutinę lazerio galią 0,8 W, o atstumas tarp padėkliuko ir mikrodarinių masyvo: 300 μm .

Lentelė Nr. 7 Iš gautų spektrų paskaičiuotos stiprinimo faktoriaus G vertės. Matavimai atkkti nuo padėkliuko, kuris suformuotas naudojant vidutinę lazerio galią 0,8 W, o atstumas tarp padėkliuko ir mikrodarinių masyvo: 300 μm .

Spektras	Integralinis intensyvumas, ties 1002 cm^{-1}	G, Raman Flex spektrometras
16	5,8	1222,6
17	5,8	1205,503
18	6,2	1151,725

Spektruose, kurie pateikti 21 - 23 paveiksluose taip pat gaunama ryški smailė ties 1002 cm^{-1} , kurios integralinis intensyvumas naudojamas stiprinimo koeficientui G apskaičiuoti. Kiekvienos paviršinės struktūros (suformuotos $300\text{ }\mu\text{m}$ atstumu tarp substrato ir mikrodarinių masyvo) matavimai buvo atlikti po tris kartus, pastumiant bandinį $\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ į šoną nuo pradinės padėties. Lentelėse nr. 5, nr. 6 ir nr. 7 pateiktos stiprinimo faktoriaus G vertės. Geriausias stiprinimas $G = 1222,6$, stebėtas nuo struktūros, kuri buvo suformuota naudojant didžiausią vidutinę lazerio galią: $0,8\text{ W}$. Naudojant paviršines struktūras, kurios suformuotos didesniu, $300\text{ }\mu\text{m}$, atstumu tarp PSRS padėkliuko ir mikrodarinių masyvo, gaunamas kitoks intensyvumo pasiskirstymas ir daugiau koncentrinų žiedų ant bandinio paviršiaus. Tai reiškia, kad struktūros paviršiaus šiurkštumo faktorius yra didesnis (rezultatai pateikti lentelėje nr. 1) ir lemia didesni elektromagnetinio lauko kitimą ir tuo pačiu geresnį optinio signalo stiprinimą [24]. Koncentrinų žiedų struktūra nėra ideali PSRS spektrų matavimams, nes kaip matyti iš 23 paveikslo, pasireiškia interferencija nuo dalelių sancaupų (maksimumų) ir dalelių nebuvimo (minimumų). Šis reiškinys kenkia tiksliems spektriniam matavimams, nes ieškomos smailės gali atsidurti interferenciniuose minimumuose ir neatsirasti spektre. Šiuo konkrečiu atveju 23 – iame paveiksle aptartas reiškinys galėjo sustiprinti smailės ties 1002 cm^{-1} integralinį intensyvumą. Idealiu atveju koncentrinų žiedų struktūros turėtų būti kur kas mažesnio periodo bei persikloti viena su kita, tam, kad interferencijos reiškinys nepasireikštų spektre.

Toliau palyginsime rezultatus gautus nuo nestruktūrizuotų substrato vietų, t.y. nuo aukso nanodalelių ir plonos ($\sim 5\text{ nm}$ storio) aukso dangos. Išmatuoti spektrai pateikti 24 pav.



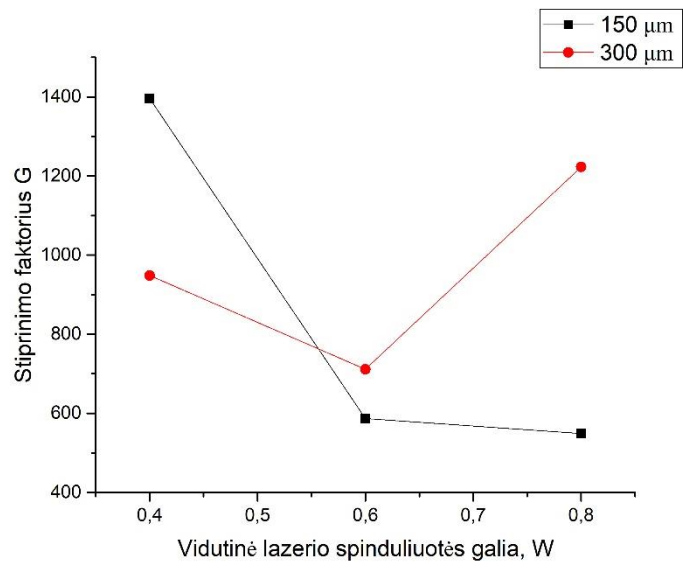
25 pav. Paviršiumi sustriprintos Ramano sklaidos spektrai užregistruoti nuo aukso nanodalelių dangos, kuri papildomai padengta $\sim 5\text{ nm}$ storio aukso sluoskniu.

Lentelė Nr. 8 Iš gautų spektrų paskaičiuotos stiprinimo faktoriaus G vertės. Matavimai atkkti nuo padėkliuko, kuris padengtas aukso nanodalelėmis ir plona aukso danga.

Spektras	Integralinis intensyvumas, ties 1002 cm^{-1}	G , Raman Flex spektrometras
19	2,8	625,72
20	2,7	612,58
21	2,6	618,22

Spektre, užregistruotame nuo nestruktūrizuotos aukso nanodalelių dangos, (pateikta 24 paveiksle) gaunama pastebima smailė ties 1002 cm^{-1} , kurios integralinis intensyvumas naudojamas stiprinimo koeficientui G apskaičiuoti. Nuo aukso nanodalelių dangos gautas stiprinimo faktorius lygus vidutiniškai $G \approx 620$. Didžiausias stiprinimo koeficientas G , kurio vertės pateiktos lentelėje nr. 7, (spektrai užregistruoti nuo padėkliuko, kuris suformuotas naudojant vidutinę lazerio galią $0,4\text{ W}$, o atstumas tarp padėkliuko ir mikrodarinių masyvo: $150\text{ }\mu\text{m}$) yra lygus vidutiniškai $G \approx 1400$. Todėl galime teigti, kad pagaminta struktūra stiprina optinį signalą 2,2 karto geriau. Tačiau tokio dydžio stiprinimo koeficientas nėra optimalus PSRS metodui. Įprastai Au, Ag bei Cu metalų šiurkštinti paviršiai naudojami kaip padėkliukai leidžia pasiekti 10^4 – 10^6 stiprinimo faktorių G . Darbo metu gautas geriausias stiprinimo faktorius nesiekia minėtos vertės. Taip nutiko dėl to, kad spektrai registruoti matuojant dideliame paviršiaus plote $\sim 0,12\text{ mm}^2$, o struktūra turi daug lygių vietų (Beselio tipo pluošto maksimumuose nanodalelės buvo išabliuotos). Taip pat paviršinis struktūrų šiurkštumas nėra didelis, geriausiu atveju siekia $R \approx 1,8$. Šie veiksniai galimai lėmė gautą stiprinimo faktoriaus G rezultatą.

Apibendrinti šio darbo rezultatai pateikti 25 paveiksle. Raudoni taškai žymi matavimus nuo padėkliuko, kuris suformuotas naudojant atstumą tarp padėkliuko ir mikrodarinių masyvo $300\text{ }\mu\text{m}$; juodi taškai – $150\text{ }\mu\text{m}$. Iš pateikto grafiko matyti, kad naudojant mažesnę atstumą tarp mikrodarinių masyvo ir substrato, reikia kur kas mažesnės vidutinės spinduliuotės galios tam, kad sukurti optimalią struktūrą geriausiam PSRS stiprinimui. Taip yra todėl, kad didinant spinduliuotės galią nanodalelės yra abliuojamos ne tik Beselio tipo pluošto maksimumuose, bet ir minimumuose todėl struktūroje atsiranda daugiau lygių vietų, taigi sumažėja vidutinis struktūros šiurkštumas. Naudojant didesnę atstumą ($300\text{ }\mu\text{m}$) minėta priklausomybė yra atvirkštinė. Bet kokiu atveju norint tokią sistemą naudoti PSRS matavimams reikėtų ją optimizuoti. Tai reiškia, kad reikėtų optimizuoti Beselio tipo pluoštų formavimą taip pat rasti optimalią medžiagą (varis, sidabras, auksas) bei jos nanodaleles: parinkti tinkamą jų formą bei dydį.



25 pav. Stiprinimo koeficiento G (13) priklausomybė nuo struktūros formavimo metu naudotos vidutinės lazerio spinduliuotės galios.

5 Pagrindinės išvados ir rezultatai

1. Beselio tipo pluoštai, suformuoti naudojant polimerinius mikrodarinius, buvo sėkmingai pritaikyti aukso nanodalelių išabliavimui ir koncentrinų apskritimų masyvo formavimui naudojant skirtingą vidutinę lazerio galią (0,4 W, 0,6 W, 0,8 W) bei skirtingą atstumą tarp mikrodarinių masyvo ir substrato (150 μm , 300 μm).
2. Silanizuotą stikliuką padengus aukso nanodalelėmis, suformuotos koncentrinų apskritimų periodinės žiedinės struktūros. Kurios vėliau užgarintos 5 nm aukso sluoksniu naudojant magnetroninį dulkinimą. Bandinys su suformuotomis struktūromis padengtas susintetintu organiniu junginiu MOPHE, kurio spektras yra gerai žinomas ir turi charakteringą liniją ties 1002 cm^{-1} ir yra siejama su benzeno žiedo osciliacija.
3. Naudojant Ramano spektrometrą buvo užregistruoti ir užrašyti spektrai nuo suformuotų struktūrų ir nuo nestruktūrizuotų bandinio vietų. Didžiausias stiprinimo faktorius $G \approx 1400$ gautas registruojant spektrą nuo struktūros suformuotos naudojant vidutinę spinduliuotės galią 0,4 W ir išlaikant atstumą tarp mikrodarinių masyvo ir padėkliuko 150 μm .
4. Palyginus stiprinimo koeficientus, paaiškėjo kad registruojant signalą nuo suformuotos žiedinės struktūros, gaunamas apytiksliai 2,2 karto didesnis stiprinimo koeficientas G palyginus su stiprinimo koeficientu gaunamu registruojant spektrą nuo nestruktūrizuotų bandinio vietų. Taigi darbo metu pagamintos struktūros leidžia registruoti organinių junginių spektrus apytiksliai 2,2 karto geriau.
5. Nuo šiurkštinto aukso paviršiaus turėtų būti stebimas maždaug $10^5 - 10^6$ eilės G . Optimizuota struktūra, didesnis jos paviršinis šiurkštumas bei mažesnio periodo ir tankesnių žiedų struktūra tikriausiai leistų pasiekti ir didesnę stiprinimo faktorių G .

6 Literatūros sąrašas

- [1] E. Stankevičius, M. Garliauskas, M. Gedvilas, N. Tarasenko, and G. Račiukaitis „Structuring of Surfaces with Gold Nanoparticles by Using Bessel-Like Beams“, *Ann. Phys. (Berlin)*, **529**(12), 2017.
- [2] Xu, S. et. al. „Gold nanoparticle-based biosensors“, *Gold Bulletin*. **43**(1), 2010.
- [3] V. Šablinskas, J. Čėponkus „Modernioji molekulių virpesinė spektrometrija“, Vilnius, 2014.
- [4] E. Stankevičius "Periodinių mikrodarinių formavimas polimeruose ir jų savybių modifikavimas interferencinės litografijos ir fotoįskiepijimo metodais" daktaro disertacija, (02 P), Vilnius, 2014.
- [5] A. Žukauskas "Optinių elementų šviesos valdymui mikrometriniame mastelyje formavimas tiesioginio lazerinio rašymo būdu" daktaro disertacija, (08 T), Vilnius 2015.
- [6] V. A. Šalna "Optika" Enciklopedija, Vilnius 2004.
- [7] E. Hecht, "Optics", Addison Wesley, San Francisco, 2002.
- [8] Z. Wang, G. Zhao, W. Zhang, Z. Feng, L. Lin and Z. Zheng, „Low-cost micro-lens arrays fabricated by photosensitive sol–gel and multi-beam laser interference“, *Photonic. Nanostruct.* **10**(4), 2012.
- [9] M. Duocastella, C. B. Arnold „Bessel and annular beams for materials processing“ *Laser Photonics Rev*, **6**(5), 2012.
- [10] K. Uehara and H. Kikuchi, „Generation of nearly diffraction-free laser beams“, *Appl. Phys. B* **48**, 1989.
- [11] G. S. Sokolovskii, V. V. Dudelev, S. N. Losev, K. K. Soboleva, A. G. Deryagin, K. A. Fedorova, V. I. Kuchinskii, W. Sibbett and E. U. Rafailov, „Bessel beams from semiconductor light sources“, *Prog.Quant. Electron.* **38**, 2014.
- [12] http://www.copl.ulaval.ca/en/research/lasers_and_short_pulses/ 2018 04 22
- [13] D. McGloin, K. Dholakia „Bessel beams: diffraction in a new light“ *Contemporary Physics* **46**(1), 2005.
- [14] J. Dudutis, P. Gečys, G. Račiukaitis „Non-ideal axicon-generated Bessel beam application for in tra-volume glass modification“, *Opt. Express*, **24**(25), 2016.
- [15] O. Brzobohaty, T. Cizmar, P. Zemanek „High quality quasi-Bessel beam generated by round-tip axicon“, *Opt. Express*, **16**(17), 2008
- [16] C. Alpmann, R. Bowman, M. Woerdemann, M. Padgett, C. Denz „Mathieu beams as versatile light moulds for 3D micro particle assemblies“, *Opt. Express*, **18**(25), 2010.
- [17] E. Stankevičius, M. Garliauskas, M. Gedvilas, G. Račiukaitis „Bessel-like beam array formation by periodical arrangement of the polymeric round-tip microstructures“ *Opt. Express*, **23**(22), 2015.

- [18] Q. Xu, B. Dai, Y. Huang, H. Wang, Z. Yang, K. Wang, S. Zhuang, D. Dhang, „Fabrication of polymer microlens array with controllable focal length by modifying surface wettability“ *Opt. Express*, **26**(4), 2018.
- [19] S. Zhai, Y. Jiang, H. Zhao, and B. Das „Direct Writing of Metallic Nanoparticle Concentric Multi-Ring Structures by Template-Directed Convective Self-Assembly Processes“ *Adv. Opt. Mater. Langmuir*, **22**(17), 2006.
- [20] L. V. Govor, G. H. Bauer, G. Reiter, E. Shevchenko, H. Weller, and J. Parisi „Self-Assembly of CoPt₃ Nanoparticle Rings Based on Phase-Separated Hexadecylamine Droplet Structure“ *Langmuir*, **19**(23), 2003.
- [21] S. Hashimoto, D. Werner, and T. Uwada, „Studies on the interaction of pulsed lasers with plasmonic gold nanoparticles toward light manipulation, heat management, and nanofabrication“, *J. Photochem. Photobiol. Photochem. Rev.* **13**(8), 2012.
- [22] N. Hastrup, G. M. O'Connor „Nanoparticle Generation During Laser Ablation and Laser-Induced Liquefaction“, *Physics Procedia*, **12**, 2011
- [23] „Stable nanoparticle aggregates/agglomerates of different sizes and the effect of their size on hemolytic cytotoxicity“ J. M. Zook, R. I. MacCuspie, E. Locascio, M. D. Halter, J. T. Elliott, *Nanotoxicology*, **5**(4), 2010.
- [24] V. Vaičikauskas, J. G. Babonas, Z. Kuprionas, G. Niaura, V. Šablinskis „Paviršiaus optinė spektroskopija“ *Vadovėlis Vilnius*, 2008.
- [25] E. Smith, G. Dent „Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach“ John Wiley and Sons: 2005.
- [26] Bao, Li-Li; Mahurin, Shannon M.; Liang, Cheng-Du; Dai, Sheng "Study of silver films over silica beads as a surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate for detection of benzoic acid". *Journal of Raman Spectroscopy*, **34**(5), 2003.
- [27] A. X. Wang, X. Kong „Review of Recent Progress of Plasmonic Materials and Nano-Structures for Surface-Enhanced Raman Scattering“ *Materials*, **8**, 2015.
- [28] D.L. Jeanmaire, R.P. van Duyne, „Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode“, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **84**(1), 1977.
- [29] R. A. Álvarez-Puebla, R. Contreras-Cáceres, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, L. Liz-Marzán, „Au@pNIPAM Colloids as Molecular Traps for Surface-Enhanced, Spectroscopic, Ultra-Sensitive Analysis“ *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **48**, 2009.

- [30] A. Akimov, A. Mukherjee, C. Yu, D. Chang, A. Zibrov, P. Hemmer, H. Park, M. Lukin, „Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots“, *Nature*, **450**, 2007.
- [31] A. Ovsianikov, J. Viertl, B. Chichkov, M. Oubaha, B. Macraith, I. Sakellari, A. Giakoumaki, D. Gray, M. Vamvakaki, M. Fersari and C. Fotakis, "Ultra-Low Shrinkage Hybrid Photosensitive Material for Two-Photon Polymerization Microfabrication", *ACS Nano* **11**(2), 2008.
- [32] M. Garliauskas „Aukso nanodalelių generavimas nanosekundinio lazerio impulsais ir jų taikymas elektrocheminėje analizėje“, magistro darbas, Vilnius, 2017.

Publikacijos ir konferencijos

Šio darbo autorės darbai yra publikuoti viename recenzuojamame žurnale ir pristatyti penkiose tarptautinėse konferencijose.

Publikacijos:

- E. Stankevičius, E. Daugnoraitė, A. Selskis, S. Juodkazis, G. Račiukaitis „Photo-polymerization differences by using nanosecond and picosecond laser pulses“ Opt. Express **25**(5), 4819-4830 (2017).

Konferencijos:

- E. Daugnoraitė, E. Stankevičius, G. Račiukaitis, „Photo-polymerization differences by using nanosecond and picosecond laser pulses“, Intl. School on Lasers in Materials Science, Venice, Italy, July 9-15, 2016.
- E. Stankevičius, E. Daugnoraitė, M. Garliauskas, I. Matulaitienė, G. Niaura, G. Račiukaitis, Laser interference lithography in case of nanosecond and picosecond laser pulses, 10th International Conference on Photoexcited Processes and Phenomena, Brasov, Romania, 29 August – 2 September, 2016.
- E. Daugnoraitė, E. Stankevičius, G. Račiukaitis, „Examination of photopolymerization process in case of nanosecond and picosecond laser pulses“, Open Readings 2017, Vilnius, Lithuania, 14–17 March, 2017.
- E. Stankevičius, M. Garliauskas, E. Daugnoraitė, G. Račiukaitis, „Structuring of gold nanoparticles by using laser interference lithography“, 11th Belarusian-Russian Workshop: Semiconductor Lasers and Systems, Minsk, Belarus, 22–26 May, 2017.
- E. Daugnoraitė, E. Stankevičius, G. Račiukaitis, „Interference lithography method induced photopolymerization process examination in different gasses and on different surfaces“ APPOLO Summer School on Ultra-short Pulse Lasers Applications in Material Processing, Vilnius, Lithuania, 3-7 July, 2017.

Santrauka

Elena Daugnoraitė

Koncentrinių žiedų tipo paviršinės struktūros formavimas ir panaudojimas paviršiumi sustiprintai Ramano spektroskopijai

Šio magistratūros studijų baigiamojo darbo tikslas buvo ant aukso nanodalelių dangos suformuoti paviršines struktūras ir įvertinti jų pritaikomumą paviršiumi sustiprintai Ramano spektroskopijai. Silanizuotą stikliuką padengus aukso nanodalelių danga ir skirtingais lazeriniais parametrais paveikus šią dangą, sukurtos paviršinės koncentrinių žiedų struktūros. Po lazerinės ekspozicijos etapo nanodalelės išsidėstydavo į periodines koncentrinių apskritimų struktūras. Mikrodarinių masyvas buvo apšviečiamas Nd:YAG lazeriu „Atlantic HE” („Ekspla”), kurio impulso trukmė 300 ps, o impulsų pasikartojimo dažnis 1 kHz. Naudotos spinduliuotės bangos ilgis $\lambda = 532 \text{ nm}$. Formavimo procese buvo keista lazerio vidutinė galia, todėl smailinis impulso intensyvumas $I_{\text{smail1}} \sim 21,22 \text{ MW/cm}^2$, $I_{\text{smail2}} \sim 31,83 \text{ MW/cm}^2$, $I_{\text{smail3}} \sim 42,44 \text{ MW/cm}^2$, o ekspozicijos trukmė vienoda: 6 min. Kadangi stikliukas su mikrodarinių masyvu buvo pozicionuojamas $\sim 150 \mu\text{m}$ ir $\sim 300 \mu\text{m}$ nuo stikliuko su nanodalelėmis, tai jos buvo veikiamos Beselio pluoštų intensyvumo skirstiniu, kuris atitinkamai susidaro esant apytiksliai $150 \mu\text{m}$ ir $300 \mu\text{m}$ atstumu nuo mikrodarinių. Tai buvo padaryta tam, kad būtų įmanoma stebėti paviršinės struktūros formos įtaką Ramano signalo stiprinimui. Po lazerinės ekspozicijos bandinys buvo užgarinamas 5 nm aukso sluoksniu naudojant magnetroninį dulkinimą. Užgarintas sluoksnis reikalingas tam, kad visas bandinys būtų padengtas auksu, nanodalelėmis ar tolygiu sluoksniu, nes nuo stiklo Ramano signalas nebus stiprinamas. Ramano sklaidos matavimams buvo naudotas susintetintas molekulinis junginys MOPHE (8-merkaptio-N-fenetiloktanamidas), kurio spektras yra gerai žinomas ir turi ryškią smailę ties 1002 cm^{-1} . Didžiausias stiprinimo koeficientas G , kurio vertės pateiktos lentelėje nr. 7, (spektrai užregistruoti nuo padėkliuko, kuris suformuotas naudojant vidutinę lazerio galią 0,4 W, o atstumas tarp padėkliuko ir mikrodarinių masyvo: $150 \mu\text{m}$) yra lygus vidutiniškai $G \approx 1400$. Palyginus stiprinimo koeficientus, paaiškėjo kad registruojant signalą, gaunamas apytiksliai 2,2 karto didesnis stiprinimo koeficientas G palyginus su stiprinimo koeficientu gaunamu registruojant spektrą nuo nestruktūrizuotų bandinio vietų. Taigi darbo metu pagamintos struktūros leidžia registruoti organinių junginių paviršiumi sustiprintus spektrus.

Summary

Elena Daugnoraitė

Forming concentric ring surface micro structures and using it for surface enhanced Raman spectroscopy

The aim of this Master thesis was to fabricate concentric ring surface structures on gold nanoparticle film and to evaluate their applicability to surface-enhanced Raman spectroscopy. Silanized glass sample was coated with gold nanoparticles and treated with different laser parameters to form concentric ring microstructures. After laser irradiation process nanoparticles reposition into concentric circles. Polymeric microlense array is irradiated using solid state Nd:YAG laser „Atlantic HE” („Ekspla”) with pulse duration $\tau = 300 \text{ ps}$, pulse repetition rate $f = 1 \text{ kHz}$, wavelength $\lambda = 532 \text{ nm}$. In the process of forming surface structures we changed average laser power, so peak intensity was $I_{\text{peak1}} \sim 21,22 \text{ MW/cm}^2$, $I_{\text{peak2}} \sim 31,83 \text{ MW/cm}^2$, $I_{\text{peak3}} \sim 42,44 \text{ MW/cm}^2$ and duration of laser exposure time was kept uniform: 6 minutes. Because the polymeric microlense array was positioned with $\sim 150 \text{ }\mu\text{m}$ and $\sim 300 \text{ }\mu\text{m}$ gap from glass with nanoparticles so they were exposed to the Bessel beam intensity distribution, which respectively formed at a distance of approximately $150 \text{ }\mu\text{m}$ and $300 \text{ }\mu\text{m}$ from microlense array. It was made this way so it would be possible to examine how the differences of surface structure impacts Raman spectra. After laser irradiation process sample was coated approximately 5 nm gold film by using magnetronic sputtering method. Additional thin coat of gold is necessary, because there would not be any enhanced Raman spectra from the glass substrate. To measure surface enhancement factor we used synthesized molecular compound MOPHE (8-merkapt-N-feniloktanamide) which has well know spectrum and has particular peak at 1002 cm^{-1} . Biggest surface enhancement factor G was achieved using the substrate formed by using average laser power $0,4 \text{ W}$ and gap between polymeric microlense array and gold nanoparticle film was $\sim 150 \text{ }\mu\text{m}$. Previously mentioned biggest surface enhancement factor G was approximately $G \approx 1400$. The comparison of the surface enhancement coefficients revealed that the registration of the signal yields a gain of approximately 2.2 times the gain factor G compared to the gain obtained by recording the spectrum from the unstructured sample locations. Thus, structures made during this work allow the recording of surface enhanced spectra of organic compounds.