



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ**



**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΠΛΑΣΜΟΝΙΟΥ
ΟΠΤΙΚΩΝ ΙΝΩΝ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ Υ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΧΡΥΣΟΥ**

ΔΗΜΟΣΘΕΝΗΣ ΣΠΑΣΟΠΟΥΛΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2018

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Οικιάδης Αριστείδης Επικ. Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Παν/μίου Ιωαννίνων. (Επιβλέπων)

Κοσμίδης Κωνσταντίνος Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Παν/μίου Ιωαννίνων.

Κοέν Σαμουήλ Αν. Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Παν/μίου Ιωαννίνων.

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Οικιάδης Αριστείδης Επικ. Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Παν/μίου Ιωαννίνων. (Επιβλέπων)

Κοσμίδης Κωνσταντίνος Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Παν/μίου Ιωαννίνων.

Κοέν Σαμουήλ Αν. Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Παν/μίου Ιωαννίνων.

Λοιδωρίκης Ελευθέριος Καθηγητής, Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Παν/μίου Ιωαννίνων.

Κουρής Στυλιανός Καθηγητής, Τμήματος Φυσικής, Παν/μίου Πατρών.

Βάινος Νικόλαος Καθηγητής, Τμήματος Επιστήμης Υλικών, Παν/μίου Πατρών.

Καζιάννης Σπυρίδων Λέκτορας, Τμήματος Φυσικής, Παν/μίου Ιωαννίνων.

*Αφιερωμένο στους γονείς μου Ανδρέα και Ερμιόνη,
στη σύζυγό μου Όλγα και στην κόρη μου Ερμιόνη*

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	v
Περίληψη	vi
Abstract	viii
1 Οπτικές ίνες	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Μορφή και κατηγορίες οπτικών ινών	2
1.3 Πολύτροπες οπτικές ίνες βηματικού δείκτη διάθλασης	4
1.4 Κυματοδότηση σε οπτικές ίνες βηματικού δείκτη διάθλασης	6
1.5 Παράμετρος V οπτικών ινών	10
1.6 Απώλειες οπτικών ινών	11
2 Νανοσωματίδια και LSPR.....	13
2.1 Εισαγωγή	13
2.2 Ιδιοκύματα μεταλλικών σωματιδίων μικρότερων του μήκους κύματος	15
2.3 Θεωρία Mie	22
2.4 Περαιτέρω διερεύνηση της ημιστατικής προσέγγισης	23
2.5 Σύζευξη μεταξύ επιφανειακών πλασμονίων	25
3 Επίδραση ακτινοβολίας laser σε νανοσωματίδια.....	27
3.1 Εισαγωγή	27
3.2 Φωτοθερμική απόκριση μεταλλικών νανοσωματιδίων	27
3.3 Φωτο-επαγόμενη τροποποίηση του σχήματος μεταλλικών νανοσωματιδίων	28
3.4 Φωτο-επαγόμενη διάσπαση και μείωση του μεγέθους μεταλλικών νανοσωματιδίων	29
3.5 Φωτο-επαγόμενη αύξηση του μεγέθους μεταλλικών νανοσωματιδίων	32

4	LSPR αισθητήρες οπτικών ινών	33
4.1	Εισαγωγή	33
4.2	Τα κύρια μέρη ενός LSPR αισθητήρα οπτικών ινών	33
4.3	Παράμετροι αξιολόγησης της λειτουργίας ενός αισθητήρα	34
4.4	Κατηγορίες LSPR αισθητήρων οπτικών ινών	36
4.4.1	Είδος και γεωμετρία οπτικών ινών	36
4.4.2	Υλικό, σχήμα και μορφή μεταλλικών νανοσωματιδίων	37
4.4.3	Μέθοδοι εναπόθεσης νανοσωματιδίων στις οπτικές ίνες	37
4.4.4	Τμήμα της οπτικής ίνας που γίνεται η εναπόθεση των νανοσωματιδίων	39
4.4.5	Μηχανισμός μέτρησης του LSPR	39
4.4.6	Χρήση δεκτών	39
5	Πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες	40
5.1	Εισαγωγή	40
5.2	Επεξεργασία και τροποποίηση των οπτικών ινών	40
5.3	Εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού πάνω στις ίνες	42
5.4	Ακτινοβολήση των UTF αισθητήρων	47
5.5	Χρήση των UTF αισθητήρων για μετρήσεις του δείκτη διάθλασης	49
5.6	Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων και UTF αισθητήρων	53
6	Αποτελέσματα, ανάλυση και συζήτηση	55
6.1	Χαρακτηρισμός και μελέτη κολλοειδών διαλυμάτων AuNP	55
6.1.1	Εισαγωγή	55
6.1.2	Αποτελέσματα, ανάλυση και συζήτηση	56
6.2	Εναπόθεση διαφορετικών μεγεθών AuNP στις UTF	60
6.2.1	Εισαγωγή	60
6.2.2	Μελέτη για την ανάπτυξη πρωτοκόλλων εναπόθεσης	60
6.2.3	Εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 20 nm στις UTF	64
6.2.4	Εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 40 nm στις UTF	65
6.2.5	Εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 60 nm στις UTF	66
6.2.6	Εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 80 nm στις UTF	67
6.2.7	Εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 100 nm στις UTF	68
6.2.8	Εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού διαφορετικών διαμέτρων στις UTF	69

6.2.9	Μορφή συσσωματωμάτων.....	70
6.2.10	Συμπεράσματα μελετών εναπόθεσης των AuNP στις UTF.....	72
6.3	Ακτινοβολήση UTF επιστρωμένων με νανοσωματίδια χρυσού.....	75
6.3.1	Εισαγωγή	75
6.3.2	Ακτινοβολήση των UTF με ns laser παλμούς στα $\lambda = 532$ nm.....	75
6.3.2.1	Ακτινοβολήση UTF επιστρωμένων με AuNP 40 nm	75
6.3.2.2	Ακτινοβολήση UTF επιστρωμένων με AuNP 60 nm.....	81
6.3.2.3	Ακτινοβολήση UTF επιστρωμένων με AuNP 80 nm.....	83
6.3.2.4	Ακτινοβολήση UTF επιστρωμένων με AuNP 100 nm.....	85
6.3.2.5	Ακτινοβολήση UTF επιστρωμένων με AuNP 20 nm.....	89
6.3.2.6	Ακτινοβολήση UTF επιστρωμένων με AuNP διαφορετικών μεγεθών	90
6.3.3	Ακτινοβολήση των UTF με ns laser παλμούς στα $\lambda = 1064$ nm.....	91
6.3.4	Ακτινοβολήση των UTF με ps laser παλμούς στα $\lambda = 532$ nm.....	98
6.3.5	Συμπεράσματα μελετών ακτινοβολήσης των αισθητήρων UTF.....	101
6.4	Μελέτη των UTF αισθητήρων ως ανιχνευτών της μεταβολής του RI.....	103
6.4.1	Εισαγωγή	103
6.4.2	Διερεύνηση πρωτοκόλλου ακτινοβολήσης για βέλτιστη ευαισθησία	103
6.4.3	Εξάρτηση της $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησίας από τον αριθμό των AuNP.....	106
6.4.4	Εξάρτηση της $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησίας από το μέγεθος των AuNP	107
6.4.5	Συμπεράσματα της μελέτης των UTF αισθητήρων ως RI ανιχνευτών	109
	Συμπεράσματα.....	111
	Βιβλιογραφία.....	116

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή, είναι το αποτέλεσμα μιας επίπονης και επίμονης προσπάθειας, η οποία δε θα μπορούσε να τελεσφορήσει χωρίς την καταλυτική βοήθεια και συμπαράσταση ορισμένων ανθρώπων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Αριστείδη Οικιάδη, που ήταν ο επιβλέπων αυτής της δουλείας και που η αλληλεπίδραση μαζί του μου έμαθε, πόσο σημαντικά είναι για την έρευνα η βαθιά γνώση της βιβλιογραφίας και η αυτενέργεια.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τα άλλα δυο μέλη της τριμελούς μου συμβουλευτικής επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κοσμίδη και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Σαμουήλ Κοέν, γιατί χάρη στην επιστημονική τους καθοδήγηση και στη διαρκή τους στήριξη εντός και εκτός εργαστηρίου με βοήθησαν να ξεπεράσω προβλήματα, που φάνταζαν ανυπέρβλητα.

Ιδιαίτερο ευχαριστώ οφείλω στον Λέκτορα κ. Σπυρίδων Καζιάννη για τις ατελείωτες ώρες, που αφιέρωσε σε όλα τα στάδια αυτής της προσπάθειας μου, αλλά και για τη στήριξη, που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Ελευθέριο Λοιδωρίκη για τη βοήθεια, που μου προσέφερε στο θεωρητικό κομμάτι της εργασίας μου, που αφορά τα νανοσωματίδια και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Αλέξανδρο Καράντζαλη για τη βοήθεια του με τις φωτογραφίες SEM.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Δρ. Σωτήρη Ντανάκα, για την ανάπτυξη λογισμικού ανάλυσης δεδομένων, καθώς επίσης και για το γεγονός, ότι ήταν πάντα διαθέσιμος για να με βοηθήσει και να με συμβουλέψει καθ' όλη την διάρκεια αυτής μου της προσπάθειας.

Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω τους διδάκτορες Νικολέτα Κοτσίνα, Γαβριήλ Καρρά, Χριστίνα Παπαδοπούλου, Αναστάσιο Δημητρίου και τους υποψήφιους διδάκτορες Κωνσταντίνο Αμοιρόπουλο, Παναγιώτη Καλαϊντζή και Εμμανουήλ Κεχάογλου, με τους οποίους η διεκπεραίωση των εργασιών μας συνέπεσε χρονικά. Η καθημερινή αλληλεπίδραση μαζί τους με βοήθησε σε θέματα εντός και εκτός εργαστηρίου.

Τέλος το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στους γονείς μου Ανδρέα και Ερμιόνη, στη σύζυγό μου Όλγα και στην κόρη μου Ερμιόνη για τη στήριξη, που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια, καθώς επίσης και για την κατανόηση, που επέδειξαν για τον χρόνο, που τους στέρησα προκειμένου να ολοκληρωθεί το πόνημά μου αυτό.

Περίληψη

Η χρήση των *αισθητήρων οπτικών ινών* (*Optical Fiber Sensors, OFS*), είναι πολύ διαδεδομένη σε βιομηχανικές, περιβαλλοντολογικές και βιοχημικές εφαρμογές. Ο κύριος λόγος, που η επιστημονική κοινότητα εστίασε στην ανάπτυξη αυτών των αισθητήρων, είναι τα ήδη γνωστά και ενδεδειγμένα μελετημένα προτερήματά τους, όπως, η μη επιρροή τους από ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές, η δυνατότητα απομακρυσμένου χειρισμού και πολλαπλών μετρήσεων ακόμα και σε σημεία, που δεν είναι εφικτή η πρόσβαση, η αντοχή τους σε χημικά και επικίνδυνα περιβάλλοντα, η ευκολία στο χειρισμό, το μικρό μέγεθος και το χαμηλό κόστος κατασκευής τους.

Τα τελευταία χρόνια το πεδίο των OFS γνωρίζει ακόμα μεγαλύτερη ανάπτυξη, χάρη στο συνδυασμό τους με την νανοτεχνολογία και ειδικότερα με τη χρήση νανοσωματιδίων και με το φαινόμενο του *συντονισμού εντοπισμένου πλασμονίου* (*Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR*) που εμφανίζεται σε αυτά. Το LSPR είναι η επαγόμενη από το φως σύμφωνη ταλάντωση συντονισμού των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας ενός μεταλλικού νανοσωματιδίου, όταν το φως, που προσπίπτει σε αυτό, εμπεριέχει την χαρακτηριστική LSPR συχνότητα. Το αποτέλεσμα αυτής της διέγερσης είναι η εμφάνιση ισχυρών απωλειών (απορρόφηση και σκέδαση) στο επαγόμενο φάσμα, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του οποίου (ένταση/ μήκος κύματος κορυφής, FWHM), εξαρτώνται από το υλικό, το σχήμα, το μέγεθος, τη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων και κυρίως από τη διηλεκτρική σταθερά του περιβάλλοντος γύρω από αυτά, μια ιδιότητα πολύ σημαντική για τη χρήση σε εφαρμογές αισθητήρων.

Μέχρι σήμερα έχουν αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία πολλοί LSPR-OFS και τεχνικές κατασκευής τους, που μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με τον τύπο (π.χ. πλαστικές, μονού ρυθμού, πολλαπλών ρυθμών, φωτονικών κρυστάλλων) και τη γεωμετρία (π.χ. ευθεία, γεωμετρία *U*, διαβαθμισμένης διαμέτρου) της οπτικής ίνας που χρησιμοποιείται, το μηχανισμό ανίχνευσης (π.χ. απορρόφηση αποσβενομένου πεδίου, ανακλαστικότητα, φθορισμός), την περιοχή της ίνας που γίνεται η εναπόθεση των νανοσωματιδίων (π.χ. άκρη, πλευρική εναπόθεση στον πυρήνα, πλευρική εναπόθεση στο περίβλημα), από το υλικό (π.χ. χρυσός, ασήμι, πλατίνα, αλουμίνιο) και το σχήμα (π.χ. σφαίρες, κύλινδροι, κύβοι, τρίγωνα, αστέρες) των νανοσωματιδίων, από το υλικό που επιστρώνεται πάνω από τα ακινητοποιημένα νανοσωματίδια (π.χ. SiO_2 , πολυμερή) και τέλος την τεχνική με την οποία γίνεται η ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων πάνω στην ίνα.

Η κατάλληλη επιλογή της τεχνικής ακινητοποίησης είναι πολύ σημαντική για τα φυσικά χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων και κατ' επέκταση για τη μορφή του LSPR φάσματος εξασθένησης, το οποίο για τη χρήση σε εφαρμογές αισθητήρων θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο στενό φασματικά. Υπάρχουν πολλές τεχνικές εναπόθεσης νανοσωματιδίων πάνω σε υποστρώματα (π.χ. sputtering, PLD), που προσφέρουν έλεγχο της διαδικασίας και βέλτιστο αποτέλεσμα, αλλά ως επί το πλείστον αφορούν κυρίως την εναπόθεση πάνω σε επίπεδες γεωμετρίες

υποστρωμάτων, κάτι που τις κάνει ανεφάρμοστες για την περίπτωση των οπτικών ινών, λόγω του μικρού μεγέθους και της κυλινδρικής τους συμμετρίας. Γι' αυτόν το λόγο, πολλές ερευνητικές ομάδες τα τελευταία χρόνια, έχουν στραφεί στην χρήση κολλοειδών διαλυμάτων νανοσωματιδίων και έχουν προταθεί πολλά πρωτόκολλα για την επίτευξη της εναπόθεσης τους πάνω στις ίνες. Το κύριο χαρακτηριστικό όλων αυτών των τεχνικών είναι η προσπάθεια αποτροπής της δημιουργίας συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων (*aggregation*), η εμφάνιση των οποίων μειώνει δραστικά την ευαισθησία και τις δυνατότητες ανίχνευσης των LSPR-OFS. Αξίζει να σημειωθεί, ότι παρά τις μέχρι σήμερα προσπάθειες, αυτό δεν έχει επιτευχθεί πλήρως. Οι τεχνικές αυτές είναι σύνθετες, χρονοβόρες, στηρίζονται στην εκτεταμένη χρήση χημικών/ πολυμερών και δεν έχει καταστεί δυνατή η ευρεία και μαζική χρήση των LSPR-OFS εκτός εργαστηρίου, παρότι υπερέχουν άλλων ανιχνευτικών διατάξεων.

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής αναπτύξαμε και μελετήσαμε μια πρωτότυπη, γρήγορη και χωρίς τη χρήση χημικών ή πολυμερών τεχνική κατασκευής LSPR-OFS, η οποία συνδυάζει οπτικές ίνες σε γεωμετρία *U*, νανοσωματίδια χρυσού και τη χρήση ακτινοβολίας παλμικών laser. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει δυο στάδια κατασκευής: Στο πρώτο στάδιο γίνεται η τροποποίηση της οπτικής ίνας σε γεωμετρία *U* και ακολουθεί η ακινητοποίηση νανοσωματιδίων χρυσού πάνω της, με τη βοήθεια μιας τεχνικής εναπόθεσης μέσω *εμβάπτισης* (*dip coating*) της ίνας μέσα στο κολλοειδές διάλυμα των νανοσωματιδίων. Το αποτέλεσμα του πρώτου σταδίου είναι η δημιουργία ενός LSPR-OFS, που πρακτικά δεν είναι λειτουργικός, λόγω των εκτεταμένων συσσωματωμάτων που δημιουργούνται κατά τη διαδικασία της εναπόθεσης. Στη συνέχεια κατά το δεύτερο στάδιο της τεχνικής γίνεται ακτινοβολήση του αισθητήρα με τη βοήθεια παλμικών laser, που έχει σαν αποτέλεσμα το σπάσιμο των συσσωματωμάτων, το φασματικό στένεμα του LSPR φάσματος απωλειών και την ενίσχυση της πλασματικής κορυφής. Ονομάσαμε την τεχνική που αναπτύξαμε ως «*Διαμόρφωση σχηματισμών νανοσωματιδίων μέσω ακτινοβολήσης laser*» (*Tailoring Decorations by Laser Irradiation, TDLI*).

Οι LSPR-OFS που κατασκευάστηκαν με τη χρήση της TDLI τεχνικής μελετήθηκαν ως αισθητήρες μεταβολής του δείκτη διάθλασης (*Refractive Index, RI*) σε διαλύματα ζάχαρης και σε διαλύματα αλκοολών. Κατά τη διάρκεια βελτιστοποίησης της τεχνικής αναπτύχθηκαν πρωτόκολλα εναπόθεσης των νανοσωματιδίων πάνω στην ίνα και πρωτόκολλα ακτινοβολήσης των αισθητήρων. Τέλος μελετήθηκε μια σειρά παραμέτρων, όπως το μέγεθος των νανοσωματιδίων, η συγκέντρωση εναπόθεσης, το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και η χρονική διάρκεια των παλμών. Τα αποτελέσματα των παραπάνω μελετών θα βοηθήσουν στην περαιτέρω ανάπτυξη αυτών των αισθητήρων και θα οδηγήσουν στην ευρεία χρήση τους και εκτός εργαστηρίου.

Abstract

The use of Optical Fiber Sensors (OFS) is widespread in industrial, environmental and biochemical applications. The main reason that the scientific community has focused on the development of these sensors is their well-known and thoroughly studied advantages, such as their immunity to electromagnetic interference, remote monitoring and multiple measurements even at points that are not easily accessible, their resistance to chemical and hazardous environments, their ease of handling, their small size and the low cost of manufacturing.

In recent years, OFS have become more widespread, thanks to the combination with nanotechnology, specifically the use of nanoparticles, and the localized surface plasmon resonance (LSPR) phenomenon. LSPR is the light-induced resonant coherent oscillation of the conduction electrons of a metal nanoparticle when the incident light incorporates the characteristic LSPR frequency. This excitation leads to strong losses (absorption and scattering) in the induced spectrum, the characteristics of which (peak intensity / wavelength, FWHM) depends on the material, shape, size, concentration of nanoparticles and most importantly the dielectric constant of the surrounding environment, a property very important for use in sensing applications.

To date, many different LSPR-OFS and manufacturing techniques have been reported in the literature, that can be categorized according to the type (e.g. plastic, single mode, multimode, photonic crystal) and the geometry (e.g., straight, U-shaped, tapered fibers) of the optical fiber used, the detection mechanism (e.g. evanescent field absorption, reflectivity, fluorescence), the area of the fiber deposited by nanoparticles (e.g., tip, side core deposition, cladding deposition), material (e.g. gold, silver, platinum, aluminum) and the shape (e.g. spheres, rods, cubes, triangles, stars) of the nanoparticles, the material coated over the immobilized nanoparticles (e.g., SiO₂, polymers) and finally the technique used for immobilizing the nanoparticles on the fiber.

The appropriate choice of the immobilization technique is very important for the physical characteristics of the nanoparticles and therefore for the form of the LSPR extinction spectrum, which for sensing applications spectrally should be as narrow as possible. There are many nanoparticle deposition techniques on substrates (e.g., sputtering, PLD), which offer process control and optimal results, but mostly relate mainly to deposition on planar substrates, which makes them inapplicable for the case of fiber optics due to their small size and their cylindrical symmetry. For this reason, in recent years, many research groups have turned over the use of nanoparticles in colloidal solutions and many protocols have been proposed to achieve their immobilization on the optical fiber. The main feature of all these techniques is the attempt to prevent the formation of aggregates, the appearance of which drastically reduces the sensitivity and detection capabilities of LSPR-OFS. It is worth noting that despite the efforts made to date, this has not been fully achieved. These techniques are complex, time-consuming, rely on extensive chemical / polymer

use, and as a result LSPR-OFS cannot be widely and massively used outside the laboratory, although they outperform other detection devices.

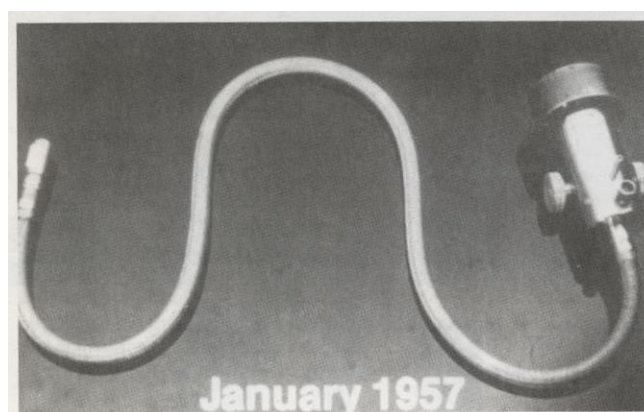
In the context of this dissertation, we developed and studied a novel, fast and chemical/polymeric free LSPR-OFS manufacturing technique, which combines optical fibers in U geometry, gold nanoparticles and the use of pulsed laser radiation. This technique involves two steps: The first step is to modify the optical fiber in U geometry and then immobilize gold nanoparticles, by means of a dip coating of the fiber in the nanoparticle's colloidal solution. The result of the first step is the creation of an LSPR-OFS, which is practically inoperable due to the extensive aggregation during the deposition process. Then, in the second step of the fabrication process, the sensor is irradiated by a pulsed laser, resulting in the dissociation of the aggregates, spectral narrowing of the LSPR extinction spectrum, and amplification of the plasmon peak. We call this novel technique "Tailoring Decorations by Laser Irradiation" (TDLI).

The LSPR-OFS constructed using the TDLI technique were studied as Refractive Index (RI) sensors in sugar and alcohol solutions. During the optimization of the technique nanoparticle deposition and irradiation protocols were developed. Finally, a number of parameters were studied, such as nanoparticle size, deposition concentration, irradiation wavelength, and pulse duration. The results of these studies will help to further develop these sensors and lead to their widespread use outside the lab.

Κεφάλαιο 1. Οπτικές ίνες

1.1 Εισαγωγή

Με το γενικό όρο οπτική ίνα περιγράφεται ένας διηλεκτρικός κυματοδηγός, δηλαδή ένας οπτικός αγωγός που έχει την ιδιότητα να εγκλωβίζει και να κυματοδηγεί το φως μέσα του. Η οπτική ίνα μπορεί να είναι κατασκευασμένη από διάφορα υλικά και να έχει διάφορα σχήματα. Συνήθως έχει κυλινδρική γεωμετρία και είναι κατασκευασμένη από *τηγμένη πυριτύαλο* (*fused silica, SiO₂*), με μικρές προσμίξεις από άλλα υλικά, ανάλογα για τη χρήση την οποία προορίζεται. Η βασική αρχή λειτουργίας της στηρίζεται στο φαινόμενο της ολικής εσωτερικής ανάκλασης, ένα φαινόμενο γνωστό από το 1854. Παρόλα αυτά, ίνες από γυαλί φτιάχτηκαν τη δεκαετία του 1920, και οι πρώτες εφαρμογές εμφανίστηκαν τη δεκαετία του 1950, όταν πλέον η χρήση *περιβλήματος* (*cladding*) βελτίωσε τα χαρακτηριστικά κυματοδότησης του φωτός. Πριν από το 1970 οι οπτικές ίνες χρησιμοποιούνταν κυρίως για ιατρικές εφαρμογές (Σχήμα 1.1).

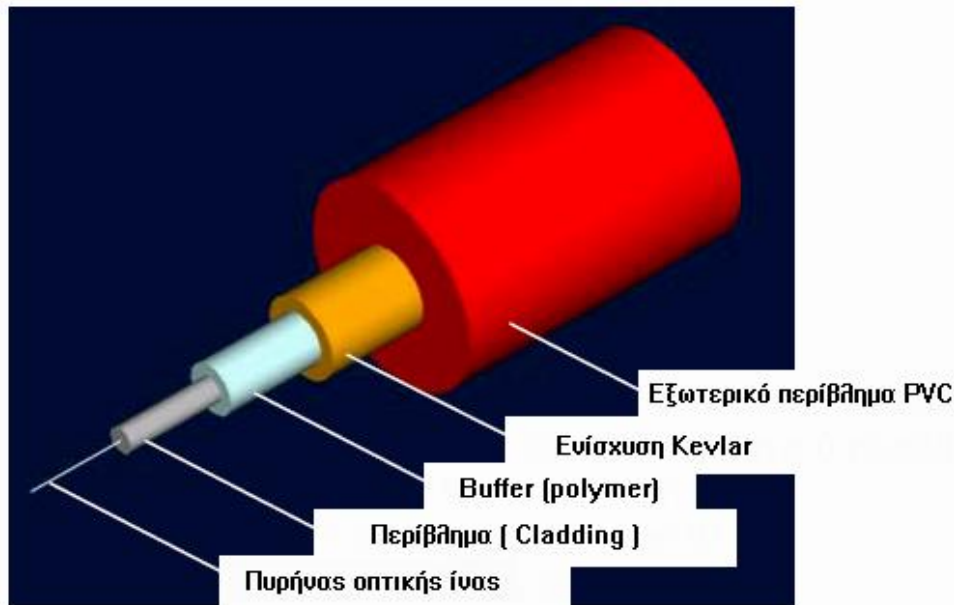


Σχήμα 1.1 Το πρωτότυπο ενδοσκόπιο οπτικών ινών.

Η διαδεδομένη σήμερα χρήση τους για τηλεπικοινωνιακούς σκοπούς ήταν απαγορευτική λόγω των πολύ μεγάλων απωλειών τους (1000 dB/Km). Η κατάσταση αυτή άλλαξε το 1979, όταν κατασκευάστηκαν οπτικές ίνες με απώλειες μόνο 0.2 dB/Km, φέρνοντας επανάσταση και δημιουργώντας ένα νέο επιστημονικό πεδίο, αυτό των οπτικών τηλεπικοινωνιών. Οι εφαρμογές των οπτικών ινών ασφαλώς δεν περιορίζονται στις τηλεπικοινωνίες, χρησιμοποιούνται ευρέως και για την κατασκευή ανιχνευτικών διατάξεων [1–4]. Μερικά από τα προτερήματά τους έναντι άλλων ανιχνευτών είναι: η μη επιρροή τους από ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές, η δυνατότητα απομακρυσμένου χειρισμού και πολλαπλών μετρήσεων, ακόμα και σε σημεία που δεν είναι εφικτή η πρόσβαση, η αντοχή τους σε χημικά και επικίνδυνα περιβάλλοντα, η ευκολία στο χειρισμό, το μικρό μέγεθος και το χαμηλό κόστος κατασκευής τους [5].

1.2 Μορφή και κατηγορίες οπτικών ινών

Γενικά μια οπτική ίνα αποτελείται από τον πυρήνα (*core*), το περίβλημα (*cladding*), και διάφορες άλλες διαστρωματώσεις, που ο κύριος σκοπός τους είναι η μηχανική υποστήριξη και η προστασία της από περιβαλλοντολογικούς παράγοντες. Η μορφή και η διαστρωμάτωση μιας οπτικής ίνας φαίνεται στο Σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2 Διαστρωμάτωση οπτικής ίνας.

Οι οπτικές ίνες χωρίζονται σε δυο βασικές κατηγορίες [6]:

- 1) Τις *πολύτροπες – πολυρυθμικές ίνες (multimode fibers)*
- 2) Τις *μονότροπες – μονορυθμικές ίνες (single mode ή monomode fibers)*

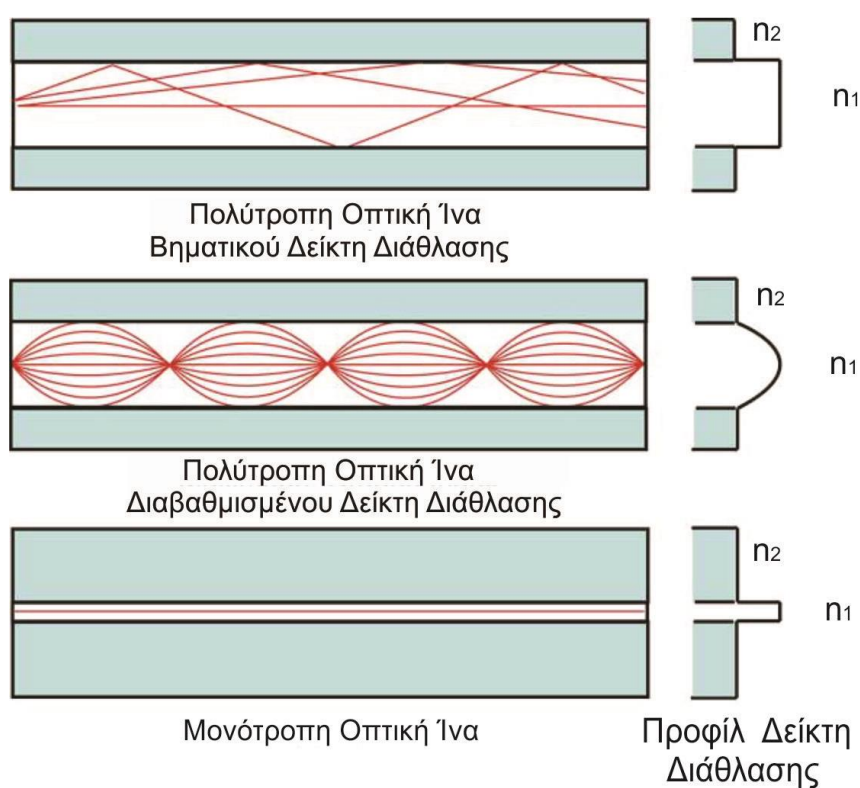
Στις πολύτροπες ίνες το φως διαδίδεται μέσα στον πυρήνα με πολλούς τρόπους-ρυθμούς, σε αντίθεση με τις μονορυθμικές, όπου μόνο ένας ρυθμός διάδοσης επιτρέπεται (στην έννοια του ρυθμού θα αναφερθούμε παρακάτω). Οι πολύτροπες οπτικές ίνες χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, ανάλογα με το προφίλ του δείκτη διάθλασης του πυρήνα [6]:

- 1) *Ίνες βηματικού δείκτη διάθλασης (Step index)*
- 2) *Ίνες διαβαθμισμένου δείκτη διάθλασης (Graded index)*

Οι μονότροπες και οι πολύτροπες διαβαθμισμένου δείκτη διάθλασης οπτικές ίνες χρησιμοποιούνται κυρίως για τηλεπικοινωνιακές εφαρμογές, λόγω των μικρών απωλειών του φωτός που κυματοδηγείται σε αυτές, σε αντίθεση με τις πολύτροπες βηματικού δείκτη διάθλασης οπτικές ίνες, που χρησιμοποιούνται κυρίως σε εφαρμογές αισθητήρων, όπου το φως δεν χρειάζεται να κυματοδηγηθεί σε πολύ μεγάλες αποστάσεις. Στο Σχήμα 1.3, βλέπουμε αυτά τα είδη οπτικών ινών. Εκτός από

αυτά τα κύρια είδη οπτικών ινών, υπάρχουν και πολλές άλλες ίνες, που κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη χρήση, τα χαρακτηριστικά τους, το υλικό που είναι κατασκευασμένες και τις προσμίξεις τους [7]. Ενδεικτικά αναφέρουμε:

- Ίνες που διατηρούν την πόλωση (Polarization Maintaining Fibers, PMF)
- Ίνες που επιτρέπουν μόνο ένα είδος πόλωσης (Polarizing Fibers, PZF)
- Πλαστικές οπτικές ίνες (Plastic Optical Fiber, POF)
- Ίνες μετατοπισμένης διασποράς (Dispersion Shifted Fibers, DSF)
- Ίνες με πυρήνα από πυριτώαλο και περίβλημα από πολυμερές (Silica core Polymer clad Fibers, SPF)
- Ίνες φωτονικών κρυστάλλων (Photonic Crystal Fibers, PCF)
- Ίνες Ερβίου (Erbium Doped Fibers, EDF)



Σχήμα 1.3 Είδη οπτικών ινών.

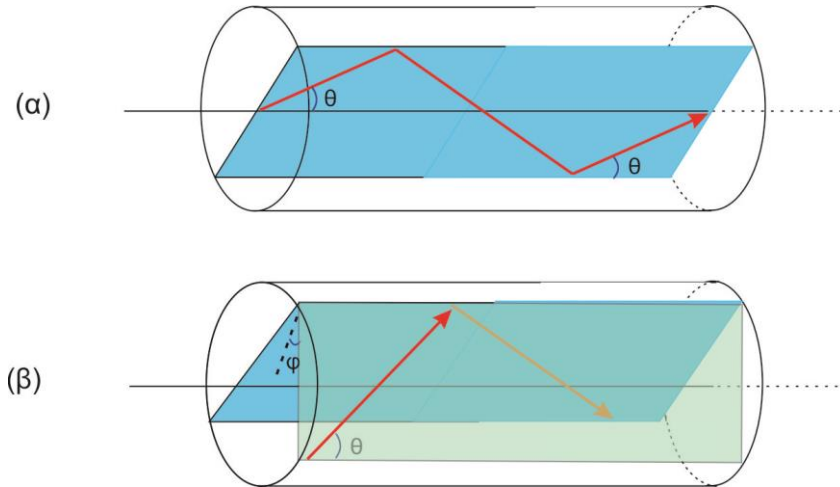
Στη συνέχεια θα παρουσιάσουμε τα χαρακτηριστικά και τη βασική θεωρία των πολύτροπων οπτικών ινών βηματικού δείκτη διάθλασης, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

1.3 Πολύτροπες οπτικές ίνες βηματικού δείκτη διάθλασης

Γενικά, οι ίνες αυτές είναι οπτικοί κυματοδηγοί κυλινδρικής γεωμετρίας, που χαρακτηρίζονται από τους δείκτες διάθλασης του πυρήνα n_1 και του περιβλήματος n_2 καθώς επίσης και από τις αντίστοιχες ακτίνες τους a και b . Η διαφορά μεταξύ των δεικτών διάθλασης πυρήνα-περιβλήματος είναι πολύ μικρή, έτσι ώστε η κλασματική διαφορά των τιμών τους Δ , να είναι πολύ μικρότερη από την μονάδα:

$$\Delta = \frac{n_1 - n_2}{n_1} \ll 1 \quad (1.1)$$

Μια οπτική ακτίνα θα κυματοδηγηθεί μέσα στον πυρήνα, όταν η γωνία που σχηματίζει στη διαχωριστική μεσοεπιφάνεια πυρήνα-περιβλήματος, είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη γωνία $\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1)$, και παραμένει έτσι κατά τις διαδοχικές ανακλάσεις [8]. Η συνθήκη κυματοδήγησης φαίνεται εύκολα για τις μεσημβρινές ακτίνες (*meridional rays*), δηλαδή τις ακτίνες που οδηγούνται πάνω σε επίπεδα, που περνούν από τον άξονα της ίνας (Σχήμα 1.4α). Οι ακτίνες αυτές τέμνουν τον άξονα της ίνας και ανακλώνται στο ίδιο επίπεδο, χωρίς να αλλάζει η γωνία πρόσπτωσης. Οι μεσημβρινές ακτίνες κυματοδηγούνται, αν η γωνία θ με τον άξονα της ίνας είναι μικρότερη από την συμπληρωματική της κρίσιμης γωνίας $\bar{\theta}_c = \pi/2 - \theta_c = \cos^{-1}(n_2/n_1)$. Στην περίπτωση όπου $n_1 \approx n_2$ τότε η $\bar{\theta}_c$ είναι συνήθως μικρή και οι κυματοδηγούμενες ακτίνες είναι παραξονικές.



Σχήμα 1.4 Προβολή της κυματοδήγησης. (α) Μιας μεσημβρινής ακτίνας. (β) Μιας λοξής ακτίνας.

Μια τυχαία ακτίνα χαρακτηρίζεται από το επίπεδο πρόσπτωσης, που είναι παράλληλο με τον άξονα της ίνας και τη γωνία θ , που σχηματίζει με τον ίδιο άξονα. Το επίπεδο πρόσπτωσης τέμνει την κυλινδρική μεσοεπιφάνεια πυρήνα-περιβλήματος σε μια γωνία φ και απέχει απόσταση R από τον άξονα της ίνας. Όταν $\varphi \neq 0$ ($R \neq 0$) οι ακτίνες ονομάζονται *λοξές ακτίνες* (*skewed rays*). Για τις μεσημβρινές ακτίνες ισχύει $\varphi = 0$ και $R = 0$. Οι λοξές ακτίνες ανακλώνονται διαδοχικά σε επίπεδα, που όλα σχηματίζουν την ίδια γωνία φ με τη μεσοεπιφάνεια πυρήνα-περιβλήματος (Σχήμα 1.4β). Η συνθήκη, ώστε οι λοξές ακτίνες να κυματοδηγούνται στο εσωτερικό του

πυρήνα, είναι η γωνία θ με τον άξονα z να είναι μικρότερη από τη $\bar{\theta}_c$. Για μια ακτίνα, που προσπίπτει από τον αέρα με μια γωνία θ_a και κυματοδηγείται στο εσωτερικό της ίνας, εφαρμόζουμε το νόμο του Snell στη μεσοεπιφάνεια αέρα – πυρήνα.

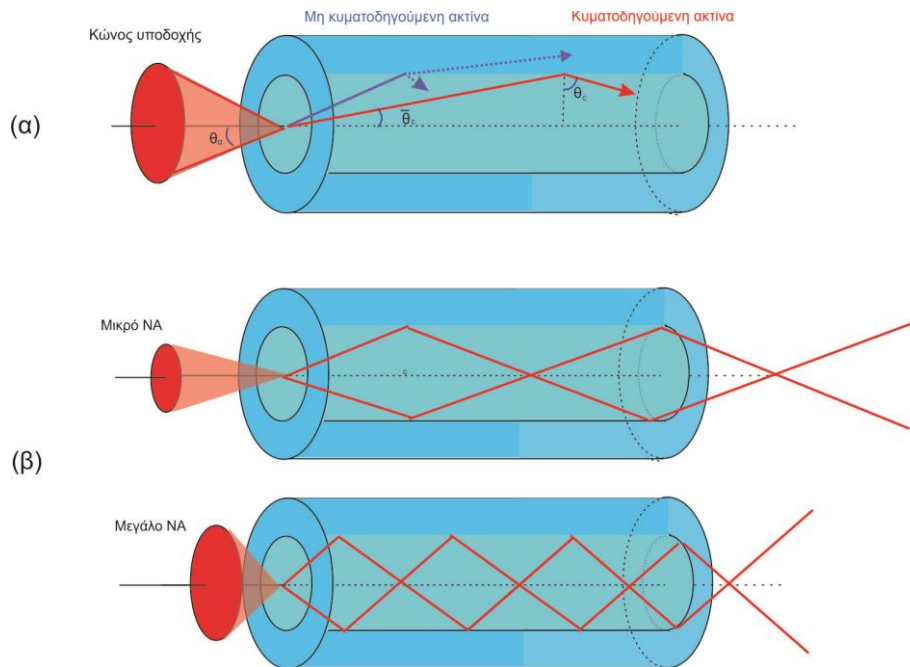
$$1 \cdot \sin \theta_a = n_1 \sin \bar{\theta}_c \quad (1.2)$$

$$\sin \theta_a = n_1(1 - \cos^2 \bar{\theta}_c)^{1/2} = n_1[1 - (n_2/n_1)^2]^{1/2} = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2} \quad (1.3)$$

Από τον παραπάνω νόμο προκύπτουν οι σχέσεις για τη γωνία υποδοχής θ_a και το αριθμητικό άνοιγμα (Numerical Aperture, NA) [8].

$$\theta_a = \sin^{-1} NA \quad (1.4)$$

$$NA = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2} \approx n_1(2\Delta)^{1/2} \quad (1.5)$$



Σχήμα 1.5 Αναπαράσταση: (α) Της γωνίας υποδοχής θ_a . (β) Της εξάρτησης της συγκέντρωσης των κυματοδηγούμενων ακτίνων στον πυρήνα, από το NA.

Και οι δυο αυτές ποσότητες αποτελούν χαρακτηριστικά μεγέθη των οπτικών ινών. Η γωνία υποδοχής θ_a καθορίζει τον κώνο των εξωτερικών ακτίνων, που θα κυματοδηγηθούν στο εσωτερικό της ίνας (Σχήμα 1.5α). Πιο συγκεκριμένα, οι ακτίνες που προσπίπτουν με γωνίες μικρότερες από θ_a , θα κυματοδηγηθούν στο εσωτερικό της ίνας, ενώ αντίθετα για μεγαλύτερες γωνίες θα εισέρθουν στο εσωτερικό της ίνας, αλλά θα κυματοδηγηθούν μόνο για μικρή απόσταση. Οι κυματοδηγούμενες ακτίνες φτάνοντας στο άλλο άκρο της ίνας, θα εξέρθουν πάλι σχηματίζοντας έναν κώνο ακτίνας θ_a . Όσο μεγαλύτερη είναι η θ_a (άρα και το NA), τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των ακτίνων στο εσωτερικό του πυρήνα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.5β.

1.4 Κυματοδότηση σε οπτικές ίνες βηματικού δείκτη διάθλασης

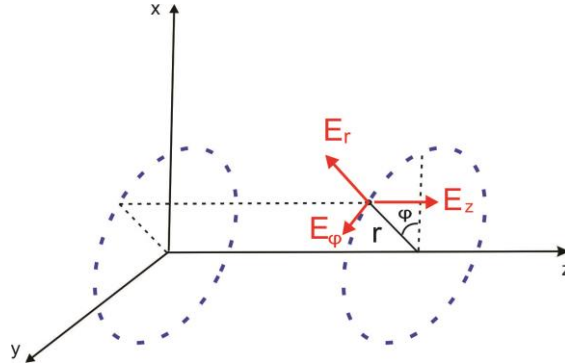
Η κυματοδότηση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου μέσα από μια οπτική ίνα περιγράφεται πλήρως από τις εξισώσεις του Maxwell και από τις συνοριακές συνθήκες, που εισάγουν ο πυρήνας και το περίβλημα της ίνας [9]. Όπως σε όλους τους κυματοδηγούς, έτσι και στις οπτικές ίνες υπάρχουν κάποιες ειδικές λύσεις, που ονομάζονται *ρυθμοί (modes)*. Κάθε ρυθμός έχει μια συγκεκριμένη σταθερά διάδοσης, χαρακτηριστική κατανομή πεδίου στο διαμήκη επίπεδο και δύο ανεξάρτητες καταστάσεις πόλωσης.

Ξεκινώντας από τις εξισώσεις του Maxwell και κάνοντας χρήση των συνοριακών συνθηκών, καταλήγουμε στην εξίσωση Helmholtz [8,10]:

$$\nabla^2 U + n^2 K_0^2 U = 0 \quad (1.6)$$

όπου τα n_1 και n_2 είναι οι δείκτες διάθλασης του πυρήνα ($r < a$) και του περιβλήματος ($r > a$) αντίστοιχα, και $k_0 = 2\pi/\lambda_0$. Για να μελετήσουμε το φως, που κυματοδηγείται στο εσωτερικό της ίνας και κοντά στη μεσοεπιφάνεια πυρήνα-περιβλήματος θεωρούμε, ότι η ακτίνα b του τελευταίου είναι πολύ μεγάλη. Με τη βοήθεια των κυλινδρικών συντεταγμένων (Σχήμα 1.6) η εξίσωση Helmholtz γράφεται:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} + n^2 K_0^2 U = 0 \quad (1.7)$$



Σχήμα 1.6 Σύστημα κυλινδρικών συντεταγμένων.

Το $U = U(r, \varphi, z)$, μπορεί να αναπαραστήσει το ηλεκτρικό ή το μαγνητικό πεδίο. Ενδιαφερόμαστε για λύσεις που έχουν τη μορφή κυμάτων, που διαδίδονται στην κατεύθυνση του άξονα z , με σταθερά διάδοσης β , έτσι ώστε η εξάρτηση του U από την z συνιστώσα να είναι της μορφής $e^{-j\beta z}$. Λαμβάνοντας υπόψη, ότι το U πρέπει να είναι και περιοδική συνάρτηση της γωνίας φ , με περίοδο 2π , θεωρούμε ότι η εξάρτηση από το φ είναι αρμονική και είναι της μορφής $e^{-jl\varphi}$, όπου l είναι ένας ακέραιος. Αντικαθιστώντας έχουμε:

$$U(r, \varphi, z) = u(r)e^{-jl\varphi}e^{-j\beta z}, \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (1.8)$$

Με τη βοήθεια της σχέσης (1.8) η σχέση (1.7) παίρνει τη μορφή διαφορικής εξίσωσης ως προς $u(r)$.

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} + \left(n^2 K_0^2 - \beta^2 - \frac{l^2}{r^2} \right) u = 0 \quad (1.9)$$

Ένα κύμα οδηγείται όταν η σταθερά κυματοδήγησης είναι μικρότερη από τον κυματάριθμο μέσα στον πυρήνα ($\beta < n_1 K_0$) και μεγαλύτερη από τον κυματάριθμο μέσα στο περίβλημα ($\beta > n_2 K_0$). Με βάση αυτά μπορούμε να ορίσουμε [5]:

$$k_T^2 = n_1^2 k_0^2 - \beta^2 \quad (1.10)$$

$$\gamma^2 = \beta^2 - n_2^2 k_0^2 \quad (1.11)$$

Από αυτές τις εξισώσεις βλέπουμε, ότι για οδηγούμενα κύματα, τα k_T^2 και γ^2 είναι θετικές ποσότητες και επίσης τα k_T και γ είναι πραγματικοί. Οπότε μπορούμε να γράψουμε την εξίσωση (1.9) για τον πυρήνα και το περίβλημα ξεχωριστά :

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} + \left(K_T^2 - \frac{l^2}{r^2} \right) u = 0, \quad r < a \quad (1.12)$$

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} - \left(\gamma^2 + \frac{l^2}{r^2} \right) u = 0, \quad r > a \quad (1.13)$$

Οι εξισώσεις (1.12) και (1.13) είναι γνώστες διαφορικές εξισώσεις, οι λύσεις των οποίων είναι συναρτήσεις Bessel. Εξαιρώντας αυτές τις συναρτήσεις, που τείνουν στο ∞ όταν $r = 0$ μέσα στον πυρήνα ή $r \rightarrow \infty$ μέσα στο περίβλημα, παίρνουμε τις λύσεις:

$$u(r) \propto \begin{cases} J_l(k_T r), & r < a \\ K_l(\gamma r), & r > a \end{cases} \quad (1.14)$$

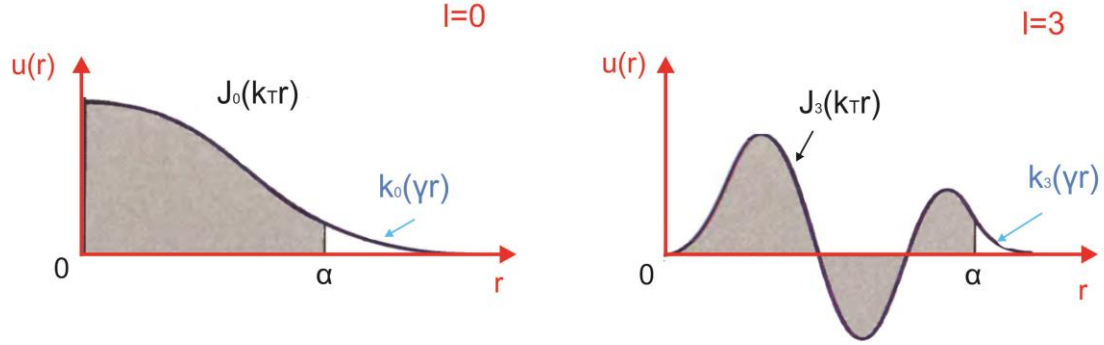
Η $J_l(x)$ είναι συνάρτηση Bessel πρώτου είδους και βαθμού l , και ταλαντώνεται όπως οι συναρτήσεις $\sin$ και $\cos$, με πλάτος όμως, που μειώνεται. Για το όριο $x \gg 1$ έχουμε:

$$J_l(x) \approx \left(\frac{2}{\pi x} \right)^{1/2} \cos \left[x - \left(l + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{2} \right] \quad (1.15)$$

Η $K_l(x)$ είναι τροποποιημένη συνάρτηση Bessel δεύτερου είδους και βαθμού l , και φθίνει εκθετικά, καθώς αυξάνεται το x . Για το όριο $x \gg 1$ έχουμε:

$$K_l(x) \approx \left(\frac{\pi}{2x} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{4l^2 - 1}{8x} \right) \exp(-x) \quad (1.16)$$

Στο Σχήμα 1.7, φαίνονται δύο παραδείγματα ακτινικής κατανομής $u(r)$.



Σχήμα 1.7 Παραδείγματα ακτινικών κατανομών $u(r)$ για $l = 0$ και $l = 3$. Η σκιασμένη περιοχή αναπαριστά την περιοχή του πυρήνα, ενώ η μη σκιασμένη την περιοχή του περιβλήματος.

Οι παράμετροι k_T και γ καθορίζουν το ρυθμό αλλαγής του $u(r)$ στον πυρήνα και στο περίβλημα αντίστοιχα. Μεγάλη τιμή του k_T σημαίνει πιο γρήγορη ταλάντωση της ακτινικής κατανομής στον πυρήνα, ενώ μεγάλη τιμή του γ σημαίνει πιο γρήγορη μείωση και μικρότερη διείσδυση του κύματος στο περίβλημα. Το άθροισμα των τετραγώνων των k_T και γ είναι σταθερό.

$$k_T^2 + \gamma^2 = (n_1^2 - n_2^2)k_0^2 = NA^2 \cdot k_0^2 \quad (1.17)$$

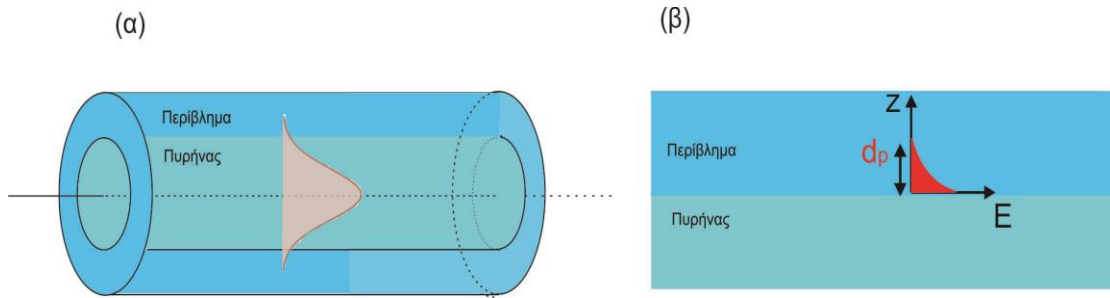
Από τη σχέση (1.17) φαίνεται ότι, όταν το k_T αυξάνει το γ μειώνεται και το πεδίο διεισδύει περισσότερο μέσα στο περίβλημα. Επίσης όταν $k_T \geq NA \cdot k_0$, τότε το γ γίνεται φανταστικό και το κύμα παύει να είναι οδηγούμενο.

Το κύμα που εισέρχεται στο περίβλημα και το πλάτος του μειώνεται εκθετικά, ονομάζεται "αποσβενόμενο κύμα" (evanescence wave) [11]. Μια χαρακτηριστική ποσότητα που το περιγράφει, είναι το μήκος διείσδυσης (penetration depth), που ορίζεται ως το μήκος όπου η ένταση του αποσβενόμενου κύματος γίνεται ίση με το $1/e$ της έντασης του κύματος στον πυρήνα (Σχήμα 1.8), και δίνεται από τη σχέση [12,13]:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{(\cos^2 \theta_c - \cos^2 \theta)}} \quad (1.18)$$

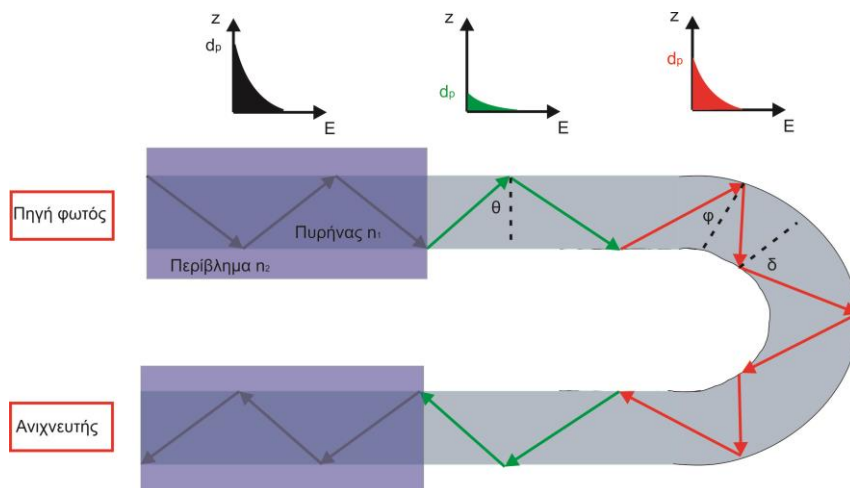
Αντικαθιστώντας στη σχέση (1.18) την θ_c έχουμε:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{(\sin^2 \theta - \frac{n_2^2}{n_1^2})}} \quad (1.19)$$



Σχήμα 1.8 Αναπαράσταση: (α) Ενός κύματος που διαδίδεται σε μια οπτική ίνα. (β) Του αποσβενομένου πεδίου που εισέρχεται στο περίβλημα της ίνας.

Σε αυτό το σημείο θα εξετάσουμε το πώς μεταβάλλεται το μήκος διεύθυνσης του αποσβενομένου κύματος στην περίπτωση μιας οπτικής ίνας, που σε ένα τμήμα της έχει αφαιρεθεί το περίβλημα και έχει καμφθεί σε γεωμετρία U (Σχήμα 1.9). Εξετάζοντας μια ακτίνα, που κυματοδηγείται στο εσωτερικό του πυρήνα, βλέπουμε ότι οι γωνίες ολικής εσωτερικής ανάκλασης θ παραμένουν σταθερές στο τμήμα της ίνας, που δεν έχει καμφθεί. Στην περιοχή που έχει αφαιρεθεί το περίβλημα το n_2 έχει μειωθεί ($n_{αερα} < n_2$) και σύμφωνα με τη σχέση (1.19) αυξάνεται ο παρονομαστής της, με αποτέλεσμα τη μείωση του μήκους διεύθυνσης. Όταν η ακτίνα εισέρχεται στο τμήμα της ίνας, που έχει καμφθεί, τότε οι γωνίες γίνονται μικρότερες ($\varphi < \theta$) για την εξωτερική περιοχή κάμψης και μεγαλύτερες ($\delta > \theta$) για την εσωτερική. Για την πρώτη περίπτωση που το θ έχει αλλάξει σε φ , σύμφωνα με τη σχέση (1.18) το $\cos^2 \theta$ μεγαλώνει, ο παρονομαστής μειώνεται και έτσι έχουμε αύξηση του μήκους διεύθυνσης. Αντίθετα για την εσωτερική περιοχή κάμψης, όπου το θ έχει αλλάξει σε δ το $\cos^2 \theta$ μειώνεται, ο παρονομαστής της σχέσης (1.18) αυξάνει και σαν αποτέλεσμα έχουμε μείωση του μήκους διεύθυνσης.



Σχήμα 1.9 Αναπαράσταση της διάδοσης μιας ακτίνας και της μεταβολής του μήκους διεύθυνσης, στα διαφορετικά τμήματα μιας οπτικής ίνας σε γεωμετρία U . Με μαύρο, πράσινο και κόκκινο χρώμα φαίνονται οι ακτίνες που κυματοδηγούνται στις περιοχές της ίνας με περίβλημα, χωρίς περίβλημα και στην περιοχή που η ίνα έχει καμφθεί αντίστοιχα.

1.5 Παράμετρος V οπτικών ινών

Στη συνέχεια θα ορίσουμε μια ακόμα σημαντική παράμετρο των οπτικών ινών. Ξεκινώντας από την εξίσωση (1.17) και πολλαπλασιάζοντας όλα τα μέλη της με την ακτίνα του πυρήνα στο τετράγωνο, έχουμε:

$$a^2 k_T^2 + a^2 \gamma^2 = a^2 NA^2 \cdot k_0^2 \quad (1.20)$$

ορίζουμε την παράμετρο V ως:

$$V = a NA \cdot k_0 = 2\pi \frac{a}{\lambda_0} NA \quad (1.21)$$

Η παράμετρος V είναι αδιάστατη και ενδεικτική για μια ίνα καθώς, η τιμή της συναρτάται με τον αριθμό των ρυθμών σε μια ίνα. Όταν η V παίρνει τιμές κάτω από την τιμή 2.404, τότε στην οπτική ίνα μπορεί να κυματοδηγηθεί μόνο ένας ρυθμός (μονορυθμική ίνα), ενώ όταν $V > 2.404$ μπορούν να κυματοδηγηθούν περισσότεροι ρυθμοί (πολυρυθμική ίνα). Για τις πολυρυθμικές οπτικές ίνες βηματικού δείκτη διάθλασης, ο αριθμός των ρυθμών (N) που μπορούν να κυματοδηγηθούν δίνεται από τη σχέση:

$$N \approx \frac{V^2}{2} \quad (1.22)$$

Ενδεικτικά για τις ίνες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή ($n_1 = 1.465$, $n_2 = 1.45$, $a = 600 \mu m$), υπολογίστηκαν: $V \approx 1400$ και $N \approx 980,000$ ρυθμοί.

1.6 Απώλειες οπτικών ινών

Σε αυτό το υποκεφάλαιο θα παρουσιάσουμε επιγραμματικά τους κυριότερους λόγους που ένα σήμα, που διαδίδεται μέσα σε μια οπτική ίνα, υφίσταται απώλειες ή αλλάζει η μορφή του. Γενικά οι απώλειες μετρούνται σε dB (decibels). Τα dB ορίζονται ως [10]:

$$dB = 10 \log \frac{P_{OUT}}{P_{IN}} \quad (1.23)$$

Η εξασθένιση του σήματος σε μήκος L δίνεται από τη σχέση:

$$a_{loss} = \frac{1}{L} \log \frac{P_{out}}{P_{in}} \quad (1.24)$$

Γενικά οι απώλειες στις οπτικές ίνες μπορούν να αποδοθούν σε [6,14]:

- Απορρόφηση υλικού
- Γραμμική και μη γραμμική σκέδαση
- Φαινόμενα διασποράς
- Μη γραμμικά φαινόμενα
- Ανομοιομορφίες κυματοδηγού

Στις απώλειες λόγω απορρόφησης έχουμε κυρίως, την υπέρυθη απορρόφηση (Απορρόφηση φωνονίων-Ταλάντωση πλέγματος), την απορρόφηση ιόντων OH και την υπεριώδη απορρόφηση (ηλεκτρονικές αλλαγές μεταξύ ζώνης αγωγιμότητας και σθένους).

Φαινόμενα γραμμικής και μη γραμμικής σκέδασης συμβάλλουν επίσης στην εξασθένιση του σήματος. Η σκέδαση Rayleigh (γραμμική) παρατηρείται, όταν τα κέντρα σκέδασης έχουν διαστάσεις $\ll \lambda$ και κυρίως όταν έχουμε μικροατέλειες και μικροδιαφορές στο δείκτη διάθλασης. Η γραμμική σκέδαση Mie παρατηρείται, όταν τα κέντρα σκέδασης έχουν διαστάσεις $\gg \lambda$ και οφείλεται κυρίως σε ατέλειες στην ίνα λόγω τάσης. Στη μη γραμμική σκέδαση έχουμε την *εξαναγκασμένη σκέδαση Brillouin* (Stimulated Brillouin Scattering, SBS), και την *εξαναγκασμένη σκέδαση Raman* (Stimulated Raman Scattering, SRS).

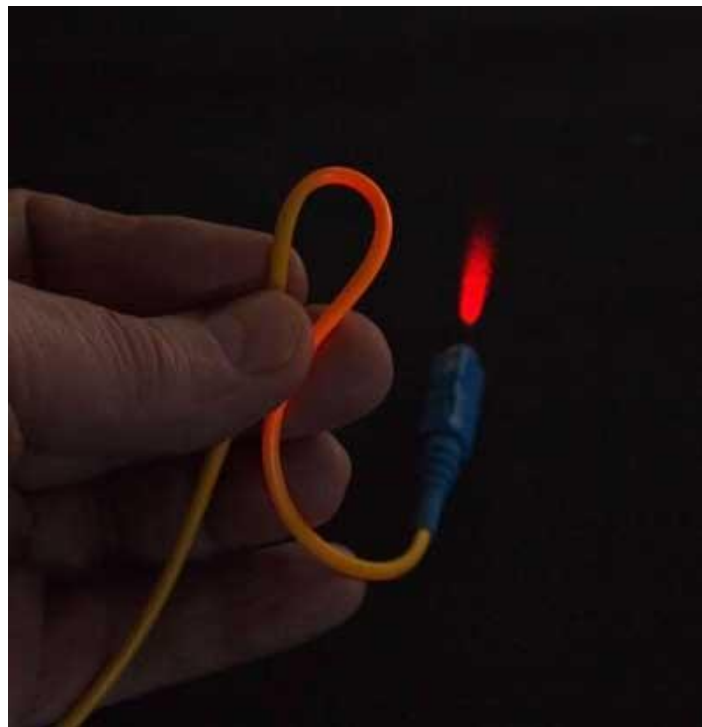
Οι απώλειες λόγω διασποράς εμφανίζονται, όταν λαμβάνει χώρα αλλαγή της ταχύτητας ομάδας του καθοδηγούμενου φωτός λόγω της εξάρτησης του β από: α) τη γεωμετρία της ίνας (διασπορά κυματοδηγού), β) το δείκτη διάθλασης, που εξαρτάται από το λ (χρωματική διασπορά) και γ) το υλικό (διασπορά υλικού).

Εν γένει μη γραμμικά οπτικά φαινόμενα, εμφανίζονται σαν αποτέλεσμα της αλλαγής των οπτικών ιδιοτήτων ενός υλικού κατά την παρουσία φωτός μεγάλης ισχύος. Ωστόσο τέτοια φαινόμενα μπορούν να λαμβάνουν χώρα και στις οπτικές ίνες - αν και η φύση του υλικού από το οποίο κατασκευάζονται δεν είναι έντονα μη γραμμική- καθώς ο περιορισμός της κυματοδηγούμενης οπτικής δέσμης σε μια πολύ

μικρή ενεργή επιφάνεια, συνεπάγεται πολύ μεγάλη πυκνότητα ισχύος. Τα σημαντικότερα μη γραμμικά φαινόμενα είναι [15,16]:

- Μη γραμμικό φαινόμενο Kerr
- Απλές μη γραμμικές αλληλεπιδράσεις
- Μη γραμμικές σκεδάσεις
- Μη γραμμική διαμόρφωση φάσης
- Μίξη τεσσάρων κυμάτων

Τέλος, ένας άλλος μηχανισμός απωλειών οφείλεται στις κάμψεις, που μπορεί να έχει υποστεί ο κυματοδηγός. Πιο συγκεκριμένα, αν λυγίσουμε αρκετά την ίνα, τότε από ένα σημείο και μετά ένα ποσοστό ενέργειας θα αναγκαστεί να διαφύγει στο περίβλημα, με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν απώλειες (Σχήμα 1.10). Αυτές είναι ανάλογες του e^{-R/R_c} , όπου R είναι η ακτίνα καμπυλότητας της κάμψης και $R_c = a/n_1^2 - n_2^2$ [10].



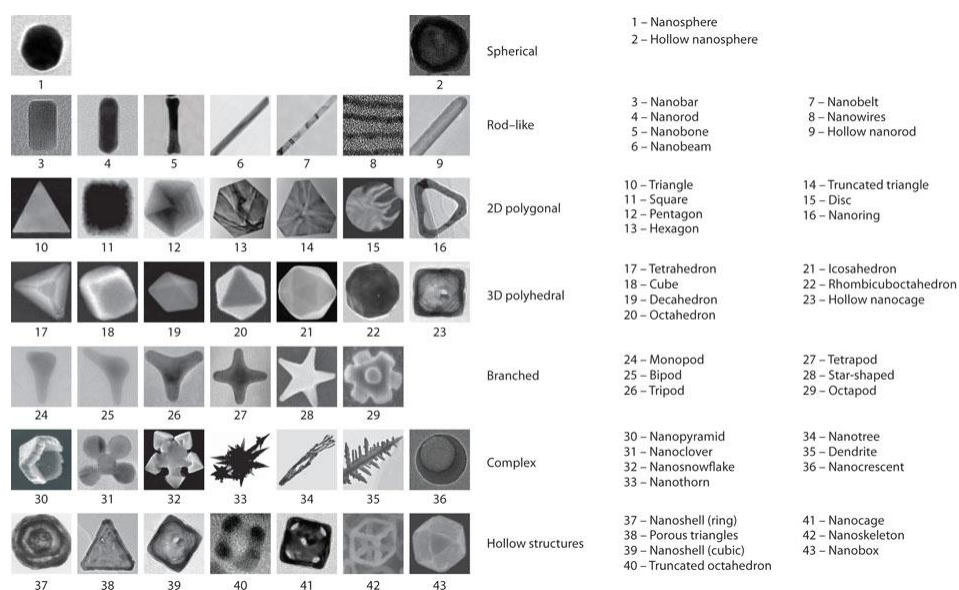
Σχήμα 1.10 Φωτογραφία οπτικής ίνας, που έχει καμφθεί σε διάφορα σημεία. Η έντονη φωτεινότητα των σημείων αυτών οφείλεται στην διαφυγή του φωτός στο περίβλημα.

Κεφάλαιο 2. Νανοσωματίδια και LSPR

2.1 Εισαγωγή

Τα νανοσωματίδια είναι δομές με διαστάσεις από 1-100 nm. Η πρώτη κατασκευή νανοσωματιδίων από τον άνθρωπο χρονολογείται πριν από 2500 χρόνια και χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή κοσμημάτων και τη διακόσμηση μαγειρικών σκευών. Παρόλα αυτά, μόλις στις αρχές του 19^{ου} αιώνα άρχισαν να μελετούνται. Με την πρόοδο της τεχνολογίας στους τομείς της σύνθεσης, χαρακτηρισμού και κυρίως λόγω της δυνατότητας χρήσης τους σε ένα ευρύ φάσμα πεδίων, τα τελευταία χρόνια αποτελούν αντικείμενο μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος. Μέχρι σήμερα έχουν κατασκευαστεί νανοσωματίδια από διάφορα υλικά και σε διάφορα σχήματα (Σχήμα 2.1). Μια διάκριση των μεθόδων κατασκευής τους γίνεται ανάλογα με το αν:

- 1) παράγονται με τη χρήση Φυσικών ή Χημικών μηχανισμών.
- 2) ή με το εάν ξεκινάμε από μεγαλύτερες ή μικρότερες διαστάσεις, για να καταλήξουμε στις νάνο-διαστάσεις (Top-Down, Bottom-up).



Σχήμα 2.1 Διαφορετικά σχήματα μεταλλικών νανοσωματιδίων.

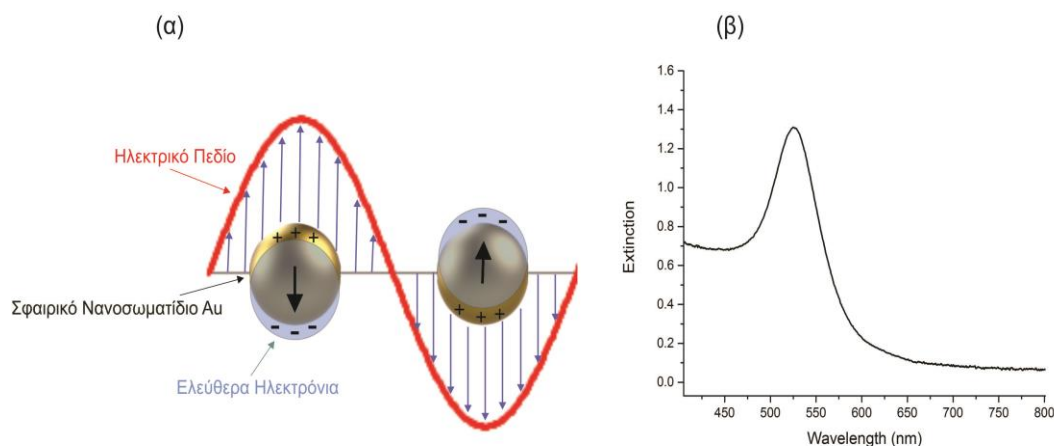
Σε ό,τι αφορά δε την παραγωγή κολλοειδών διαλυμάτων μεταλλικών νανοσωματιδίων (Σχήμα 2.2), αναφέρονται δύο κύριοι μέθοδοι κατασκευής: α) Η μέθοδος της *εκρηκτικής αποδόμησης (ablation)*, ένας φυσικός μηχανισμός όπου ενέχονται παλμικά laser [17–19] και β) η μέθοδος της *χημικής αναγωγής (Chemical Reduction, CR)* σε υδατικά διαλύματα. Οι πιο γνωστές τεχνικές αυτής της μεθόδου είναι η τεχνική Turkevich [20] και η τεχνική Brust-Schiffrin [21].



Σχήμα 2.2 Κολλοειδή διαλύματα σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού διαφορετικών μεγεθών (ξεκινώντας από αριστερά: 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100 nm).

Αναφορικά τέλος με τις μεθόδους χαρακτηρισμού νανοσωματιδίων ασφαλέστερη κρίνεται η χρήση φωτογραφιών που λαμβάνονται με τη *μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (Scanning Electron Microscopy, SEM)* και *μικροσκοπία διέλευσης ηλεκτρονίων (Transmission Electron Microscopy, TEM)*.

Όταν το φως αλληλεπιδρά με μεταλλικά νανοσωματίδια επάγεται η εμφάνιση εντοπισμένων επιφανειακών πλασμονίων. Τα εντοπισμένα επιφανειακά πλασμόνια είναι μη-διαδιδόμενες διεγέρσεις των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας μεταλλικών νανοδομών. Το γεγονός ότι τα νανοσωματίδια έχουν κυρτή επιφάνεια συνεπάγεται δύναμη επαναφοράς στα ταλαντούμενα λόγω του ΗΜ πεδίου ηλεκτρόνια, οπότε μπορεί να λάβει χώρα συντονισμός, ο οποίος οδηγεί σε αύξηση του ΗΜ πεδίου και στο εσωτερικό αλλά και στην εγγύς περιοχή, στο εξωτερικό των νανοσωματιδίων (Σχήμα 2.3). Ο συντονισμός αυτός ονομάζεται *εντοπισμένο επιφανειακό πλασμόνιο (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)* [22–26].



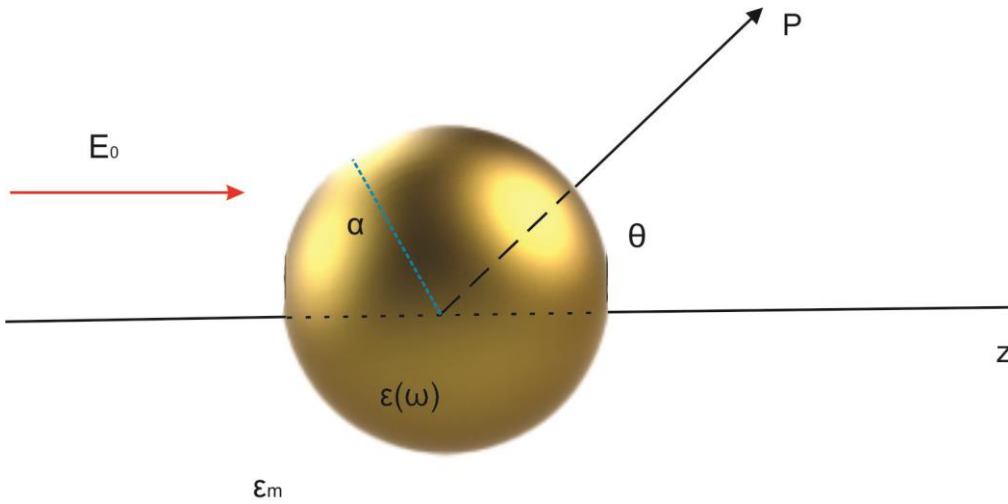
Σχήμα 2.3 Απεικόνιση: (α) Του LSPR φαινομένου. (β) Ενός τυπικού LSPR φάσματος απωλειών, για σφαιρικά νανοσωματίδια χρυσού.

Νανοσωματίδια *χρυσού (Au)* και *αργύρου (Ag)* εμφανίζουν LSPR στο ορατό φως, με αποτέλεσμα το διερχόμενο και ανακλώμενο φως να εμφανίζει έντονο χρώμα λόγω συντονιστικής ενίσχυσης της απορρόφησης και της σκέδασης.

2.2 Ιδιοκύματα μεταλλικών σωματίων μικρότερων του μήκους κύματος

Η αλληλεπίδραση ενός σωματιδίου μεγέθους d με ΗΜ ακτινοβολία μήκους κύματος λ μπορεί να μελετηθεί στην ημιστατική προσέγγιση, αν $d \ll \lambda$. Στην περίπτωση αυτή η φάση του ΗΜ πεδίου είναι πρακτικά η ίδια στο χώρο, που καταλαμβάνει το σωματίο, οπότε η χωρική κατανομή του πεδίου μπορεί να υπολογιστεί, θεωρώντας το, απλούστερο πρόβλημα ενός σωματίου σε ηλεκτροστατικό πεδίο. Η αρμονική χρονική εξάρτηση μπορεί κατόπιν να εισαχθεί στη λύση, αφού βρεθεί η (χωρική) κατανομή του πεδίου. Αυτή η χαμηλότερης τάξης προσέγγιση του πλήρους προβλήματος σκέδασης περιγράφει επαρκώς τις οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων με διαστάσεις μικρότερες των 100 nm [22].

Εξετάζουμε πρώτα τη γεωμετρικά πιο εύκολη για αναλυτική περιγραφή περίπτωση, αυτή της ομογενούς και ισότροπης σφαίρας, ακτίνας a , στη θέση $\vec{r} = 0$ εντός ομογενούς ηλεκτρικού πεδίου όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4 Ομογενής σφαίρα μέσα σε ένα ηλεκτροστατικό πεδίο.

Το περιβάλλον διηλεκτρικό μέσο είναι ισότροπο, με διηλεκτρική σταθερά ϵ_m , ενώ η διηλεκτρική σταθερά $\epsilon(\omega)$ της σφαίρας είναι ένας μιγαδικός αριθμός.

Για $|\vec{r}| \gg a$ είναι $\vec{E}(\vec{r}) = E_0 \hat{z}$. Στην ηλεκτροστατική προσέγγιση έχουμε $\nabla^2 \Phi = 0 \Rightarrow \vec{E} = -\nabla \Phi$, όπου Φ το ηλεκτρικό δυναμικό. Λόγω της αξιωματικής συμμετρίας του προβλήματος, η γενική λύση είναι της μορφής [27]:

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad (2.1)$$

Όπου $P_l(\cos \theta)$ είναι πολώνυμα Legendre τάξης l .

Για $\Phi(\vec{r} = 0)$ πεπερασμένο τότε $B_l = 0$ για $r < a$ και από την (2.1) προκύπτουν οι σχέσεις:

$$\Phi_{in}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta) \quad \text{για } r \leq a \quad (2.2a)$$

$$\Phi_{out}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [B_l r^l + C_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad \text{για } r \geq a \quad (2.2b)$$

Οι συντελεστές A_l, B_l, C_l μπορούν να υπολογιστούν από τις συνοριακές συνθήκες για $r \rightarrow \infty$ και για $r = a$ στην επιφάνεια της σφαίρας. Μετά τον υπολογισμό τους καταλήγουμε στις σχέσεις [27]:

$$\Phi_{in} = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad (2.3a)$$

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (2.3b)$$

Από την εξίσωση (2.3b) βλέπουμε, ότι το Φ_{out} περιγράφει την υπέρθεση ενός ομογενούς πεδίου και ενός πεδίου ηλεκτρικού δίπολου, που βρίσκεται στη θέση $r = 0$. Ξαναγράφοντας τη σχέση του Φ_{out} , εισάγοντας την ηλεκτρική διπολική ροπή $\mathbf{p}$, έχουμε [22]:

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_m r^3} \quad (2.4a)$$

$$\mathbf{p} = 4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_m a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (2.4b)$$

Από αυτές τις σχέσεις βλέπουμε, ότι το προσπίπτον πεδίο δημιουργεί μια ηλεκτρική διπολική ροπή στο εσωτερικό της σφαίρας, που είναι ανάλογη του $|\mathbf{E}_0|$. Εισάγοντας την πολωσιμότητα α , που ορίζεται μέσω της σχέσης $\mathbf{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \mathbf{E}_0$, καταλήγουμε στη σχέση :

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (2.5)$$

Η παραπάνω σχέση μας δίνει την πολωσιμότητα σφαιρικού σωματίου στην ηλεκτροστατική προσέγγιση. Το $|\alpha|$ γίνεται μέγιστο, όταν το $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$ γίνεται ελάχιστο, δηλαδή όταν:

$$\varepsilon(\omega) = -2\varepsilon_m \quad (2.6)$$

Η παραπάνω σχέση είναι γνωστή ως συνθήκη *Frohlich* και η αντίστοιχη ταλάντωση του HM πεδίου ονομάζεται *διπολικό επιφανειακό πλάσμονιο (Dipole Surface Plasmon)* του μεταλλικού νανοσωματιδίου. Για μεταλλική σφαίρα στον αέρα ($\epsilon_m = 1$), η συνθήκη *Frohlich* ικανοποιείται για $\omega_0 = \omega_p/\sqrt{3}$, όπου ω_p η συχνότητα πλάσματος [22]. Η σχέση (2.6) εκφράζει επιπλέον την ισχυρή εξάρτηση της συχνότητας συντονισμού (πλάσμονιου) ω_0 από την ϵ_m του διηλεκτρικού περιβάλλοντος και μετατίθεται προς το ερυθρό με την αύξηση της ϵ_m , καθιστώντας τα μεταλλικά νανοσωματίδια ευαίσθητα μέσα οπτικής ανίχνευσης των αλλαγών στο περιβάλλον του. Για τον υπολογισμό του ηλεκτρικού πεδίου $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ χρησιμοποιούμε τις σχέσεις (2.3) και καταλήγουμε [22]:

$$\mathbf{E}_{in} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (2.7a)$$

$$\mathbf{E}_{out} = \mathbf{E}_0 + \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3}, \quad \mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (2.7b)$$

Ο συντονισμός στην α συνεπάγεται συντονιστική ενίσχυση και του εσωτερικού πεδίου. Στην ενίσχυση αυτή του πεδίου, στη συχνότητα ω_0 του επιφανειακού πλάσμονιου, στηρίζεται η κατασκευή οπτικών συσκευών και ανιχνευτών από μεταλλικά νανοσωματίδια.

Μέχρι εδώ έχουμε συζητήσει την ηλεκτροστατική εικόνα, στη συνέχεια θα επικεντρωθούμε στο HM πεδίο, που εκπέμπεται από ένα μεταλλικό νανοσωματίδιο, όταν διεγείρεται στη συχνότητα του πλάσμονικού συντονισμού. Για μικρή σφαίρα, με $a \ll \lambda$, η θεώρηση της ως ένα ιδανικό δίπολο, ισχύει στην ημιστατική περιοχή, όπου επιτρέπονται χρονομεταβαλλόμενα πεδία, αλλά παραλείπονται φαινόμενα χωρικής καθυστέρησης στον όγκο του σωματίου, διότι $a/c \ll \lambda/c = T$ (περίοδος ταλάντωσης HM πεδίου).

Για $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ έχουμε $\vec{p}(t) = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ και η ακτινοβολία του δίπολου αυτού εκφράζει τη σκέδαση του επίπεδου HM κύματος από τη σφαίρα, η οποία θεωρείται ως σημειακό δίπολο. Για ένα τέτοιο ταλαντούμενο δίπολο τα πεδία είναι [27]:

$$\mathbf{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 - \frac{1}{ikr}\right) \quad (2.8a)$$

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \left\{ k^2 (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2}\right) e^{ikr} \right\} \quad (2.8b)$$

με $k = 2\pi/\lambda$. Στην περιοχή του εγγύς πεδίου ($kr \ll 1$) προκύπτει ο διπολικός όρος της (2.7b):

$$\mathbf{E} = \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3} \quad (2.9a)$$

Καθώς και το:

$$\mathbf{H} = \frac{i\omega}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{1}{r^2} \quad (2.9b)$$

Από αυτές τις σχέσεις βλέπουμε ότι:

$$\frac{H}{E} \sim \frac{\frac{\omega}{r^2}}{\frac{1}{\epsilon_0} r^3} = \epsilon_0 \omega r = \epsilon_0 c k r = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} k r \rightarrow 0 \quad \text{όταν} \quad kr \rightarrow 0$$

δηλαδή στην περιοχή του εγγύς πεδίου το ΗΜ πεδίο είναι κυρίως ηλεκτρικής φύσης, και για στατικά πεδία ($kr = 0$) το μαγνητικό πεδίο είναι μηδενικό. Στο άλλο άκρο της ζώνης ακτινοβολίας $kr \gg 1$ οι εξισώσεις (2.8a,b) παίρνουν τη γνωστή μορφή των σφαιρικών κυμάτων [22]:

$$\mathbf{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (2.10a)$$

$$\mathbf{E} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0\epsilon_m}} \mathbf{H} \times \mathbf{n} \quad (2.10b)$$

Μια πολύ σημαντική συνέπεια της συντονιστικής ενίσχυσης της πολωσιμότητας α , όσον αφορά το πεδίο της οπτικής, είναι το πώς τα νανοδοματίδια σκεδάζουν και απορροφούν το φως. Οι ενεργές διατομές για τη σκέδαση C_{sca} και την απορρόφηση C_{abs} της ακτινοβολίας, υπολογίζονται από τις σχέσεις (2.8) [28] και βρίσκουμε πως είναι:

$$C_{sca} = \frac{k^2}{6\pi} |\alpha^2| = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (2.11a)$$

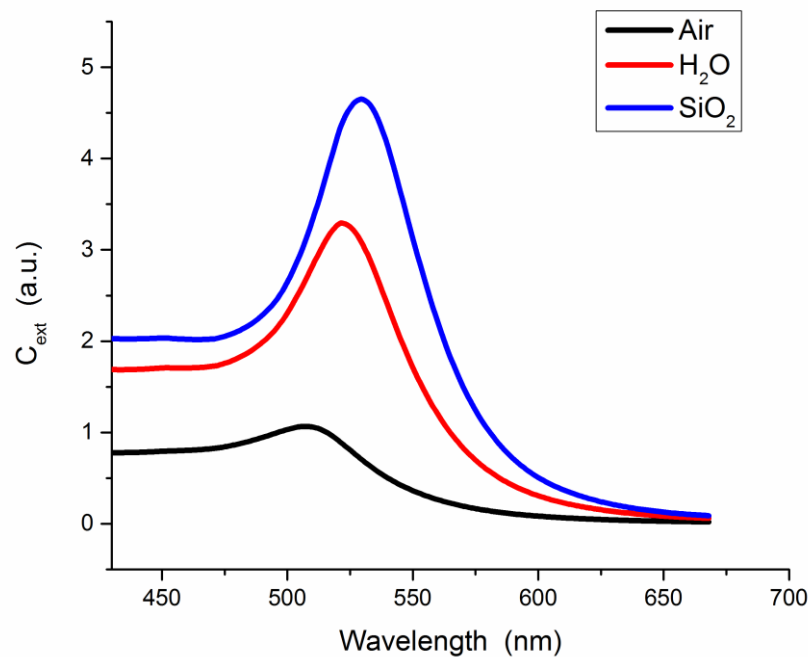
$$C_{abs} = k \text{Im}[\alpha] = 4\pi a^3 \text{Im} \left[\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right] \quad (2.11b)$$

Για μικρά σωματίδια με $a \ll \lambda$, η απορρόφηση που μεταβάλλεται με τον παράγοντα a^3 , υπερισχύει της σκέδασης, που μεταβάλλεται με τον παράγοντα a^6 . Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί, ότι δεν έχει γίνει καμία παραδοχή για το υλικό της σφαίρας, που σημαίνει ότι οι σχέσεις (2.11) ισχύουν και για μη μεταλλικά νανοσωματίδια.

Από τις σχέσεις (2.11) προκύπτει πως, για μεταλλικά νανοσωματίδια, η απορρόφηση και η σκέδαση (και κατά συνέπεια η εξασθένηση) ενισχύονται συντονιστικά στη συχνότητα του διπολικού πλάσμονιου, όταν δηλαδή ισχύει η συνθήκη *Frohlich* ($\varepsilon(\omega) = -2\varepsilon_m$) [29]. Για σφαίρα όγκου V και διηλεκτρική σταθερά $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ στο ημιστατικό όριο ($kr \ll 1$), η εξίσωση που μας δίνει την ενεργό διατομή της μείωσης της διερχόμενης ακτινοβολίας $C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}$ είναι:

$$C_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V \frac{\varepsilon_2}{[\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2^2} \quad (2.12)$$

Στο Σχήμα 2.5, φαίνεται η ενεργός διατομή της μείωσης της διερχόμενης ακτινοβολίας νανοσωματιδίων χρυσού, για τρία διαφορετικά περιβάλλοντα (αέρας, νερό, γυαλί), χρησιμοποιώντας τη σχέση (2.12).



Σχήμα 2.5 Η ενεργός διατομή της μείωσης της διερχόμενης ακτινοβολίας νανοσωματιδίων χρυσού, για τρία διαφορετικά περιβάλλοντα (αέρας, νερό, γυαλί).

Αν και η περίπτωση των σφαιρικών νανοσωματιδίων εκφράζει τη βασική φυσική των εντοπισμένων επιφανειακών πλασμονίων μεταλλικών νανοσωματιδίων, εξετάζουμε στη συνέχεια μια πιο γενική γεωμετρία σωματιδίων, που μπορεί να μελετηθεί αναλυτικά. Πρόκειται συγκεκριμένα για νανοσωματίδια ελλειψοειδούς σχήματος με κύριους ημιάξονες $a_1 \leq a_2 \leq a_3$ και $\frac{x^2}{a_1^2} + \frac{y^2}{a_2^2} + \frac{z^2}{a_3^2} = 1$.

Οι πολωσιμότητες α_i ($i = 1, 2, 3$) κατά μήκος των κυρίων αξόνων βρίσκουμε πως είναι [28]:

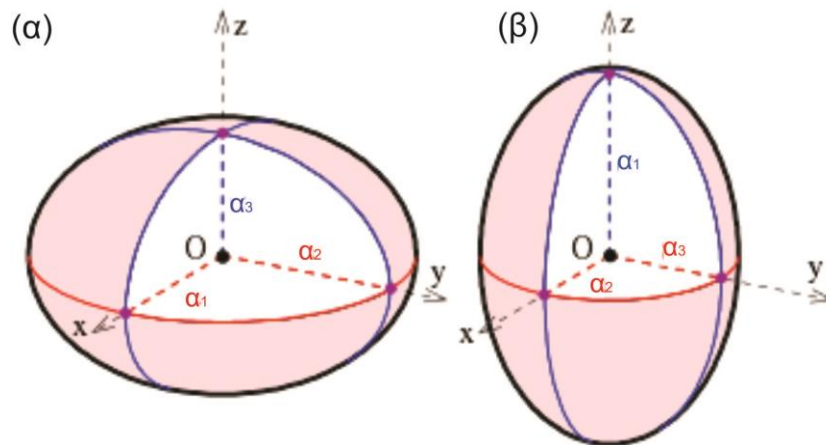
$$\alpha_i = 4\pi a_1 a_2 a_3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_i(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)} \quad (2.13)$$

όπου L_i , είναι ένας γεωμετρικός παράγοντας, που δίνεται από την σχέση:

$$L_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(a_i^2 + q)f(q)} \quad (2.14)$$

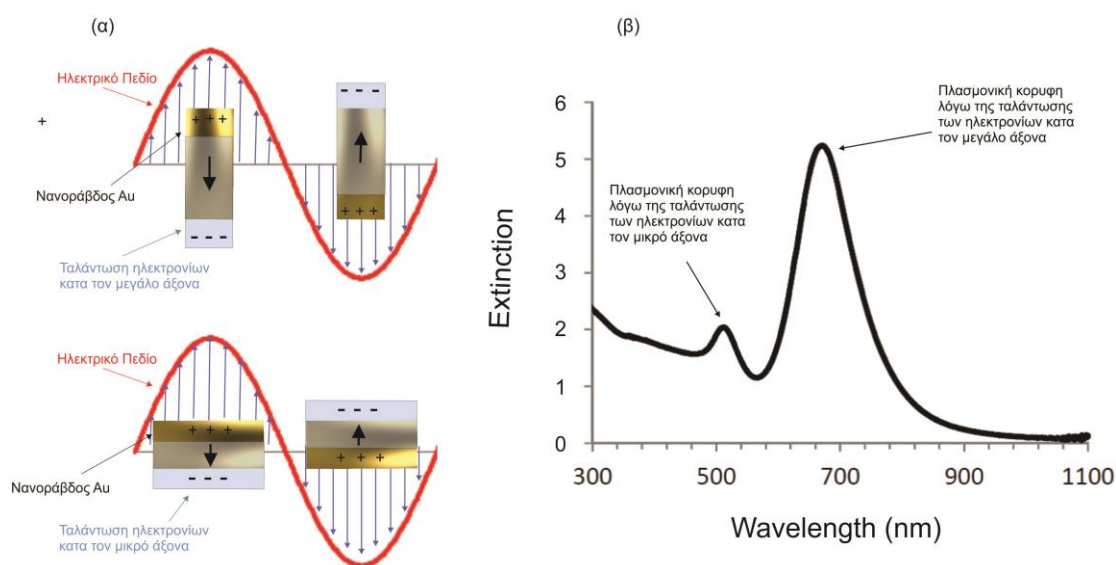
με $f(q) = \sqrt{(q + a_1^2)(q + a_2^2)(q + a_3^2)}$. Οι γεωμετρικοί παράγοντες ικανοποιούν τη σχέση $\sum L_i = 1$, και για την περίπτωση της σφαίρας ισχύει $L_1 = L_2 = L_3 = \frac{1}{3}$.

Μια σημαντική υποκατηγορία των νανοσωματιδίων ελλειψοειδούς σχήματος είναι τα σφαιροειδή, τα όποια διακρίνονται σε δυο κατηγορίες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6, τα *ωοειδή σφαιροειδή* (Oblate spheroids), όπου οι δυο κύριοι άξονες είναι ίσοι ($a_1 = a_2$) και τα *σφαιροειδή πεπλατυσμένα στους πόλους* (Prolate spheroids), όπου οι δυο δευτερεύοντες άξονες είναι ίσοι ($a_2 = a_3$).



Σχήμα 2.6 Απεικόνιση σφαιροειδών. (α) ωοειδές. (β) πεπλατυσμένο στους πόλους.

Από τη σχέση (2.13) προκύπτει ότι σε ένα σφαιροειδές νανοσωματίδιο εμφανίζονται δυο ξεχωριστές φασματικές LSPR κορυφές, που αντιστοιχούν σε ταλαντώσεις των ηλεκτρονίων κατά το μεγάλο και μικρό άξονα. Ο δε συντονισμός, λόγω της ταλάντωσης κατά το μεγάλο άξονα, είναι αρκετά μετατοπισμένος προς το ερυθρό σε σύγκριση με την LSPR κορυφή μιας σφαίρας ίδιου όγκου. Έτσι οι συχνότητες των LSPR μπορούν να ελαττωθούν προς το κοντινό υπέρυθρο χρησιμοποιώντας μεταλλικά νανοσωματίδια με μεγάλο κλάσμα a_3/a_1 . Με βάση τα παραπάνω μπορούμε να ερμηνεύσουμε και τις δυο πλάσμονικές κορυφές που εμφανίζουν οι νανοράβδοι. Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.7, για την περίπτωση των ταλαντώσεων των ηλεκτρονίων κατά τον μεγάλο άξονα, η απόσταση μεταξύ των φορτίων στις απέναντι επιφάνειες του σωματίου είναι μεγάλη, έτσι έχουμε μικρότερη δύναμη επαναφοράς και μικρότερη συχνότητα συντονισμού, με αποτέλεσμα την εμφάνιση της LSPR κορυφής σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Αντίθετα, για την περίπτωση των ταλαντώσεων των ηλεκτρονίων κατά τον μικρό άξονα, η απόσταση μεταξύ των φορτίων στις απέναντι επιφάνειες του σωματίου είναι μικρή, η δύναμη επαναφοράς και άρα και η συχνότητα συντονισμού είναι μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα την εμφάνιση της LSPR κορυφής σε μικρότερα μήκη κύματος.



Σχήμα 2.7 Απεικόνιση: (α) Του LSPR φαινομένου και για τους δύο άξονες. (β) Ενός τυπικού LSPR φάσματος απωλειών, για νανοράβδους χρυσού.

2.3 Θεωρία Mie

Η θεωρία, στην οποία αναφερθήκαμε μέχρι τώρα, για την περιγραφή της σκέδασης και της απορρόφησης από μια μικρή σφαίρα, ισχύει αυστηρά για απειροστά μικρά σωματίδια και αποτελεί καλή προσέγγιση για σωματίδια με διαστάσεις μικρότερες των 100 nm, που φωτίζονται από ορατή ή υπέρυθη ακτινοβολία. Για μεγαλύτερα όμως σωματίδια, όπου η ημιστατική προσέγγιση δεν ισχύει, λόγω μεταβολής της χωρικής φάσης του ΗΜ πεδίου στο χώρο του σωματίου, οι σχέσεις που προκύπτουν για την απορρόφηση, τη σκέδαση και την εξασθένηση, δεν μπορούν να αποδώσουν την επίδραση του μεγέθους της σφαίρας και απαιτείται μια άλλη ηλεκτροδυναμική προσέγγιση, η οποία είναι γνωστή ως θεωρία Mie [30]. Σύμφωνα με αυτή, λόγω της σφαιρικής συμμετρίας της σφαίρας καταφεύγουμε στο ακόλουθο μαθηματικό τέχνασμα, εκφράζουμε το εσωτερικό και το σκεδαζόμενο πεδίο με ένα πολυπολικό ανάπτυγμα (σειρά), τάξης N με τη χρήση σφαιρικών αρμονικών. Έτσι λοιπόν οι εκφράσεις για την απόδοση της σκέδασης και της εξασθένησης κατά Mie είναι επίσης με τη σειράς τους αθροίσματα και υπολογίζονται ως [28,29]:

$$Q_{sca}^N = \frac{2}{x^2} (2N + 1) (|b_N|^2 + |d_N|^2) \quad (2.15)$$

$$Q_{ext}^N = \frac{2}{x^2} (2N + 1) \text{Re}(b_N + d_N) \quad (2.16)$$

Όπου $x = kr = \hbar\omega r n_{medium}/(\hbar c)$, $k = 2\pi/\lambda$ και b_N, d_N οι συντελεστές Mie (Mie coefficients) που υπολογίζονται από τις σχέσεις:

$$b_N = \frac{m\psi_N(mx)\psi'_N(x) - \psi_N(x)\psi'_N(mx)}{m\psi_N(mx)\xi'_N(x) - \xi_N(x)\psi'_N(mx)} \quad (2.17)$$

$$d_N = \frac{\psi_N(mx)\psi'_N(x) - m\psi_N(x)\psi'_N(mx)}{\psi_N(mx)\xi'_N(x) - m\xi_N(x)\psi'_N(mx)} \quad (2.18)$$

Όπου $m = \sqrt{\epsilon_r} = n_{particle}/n_{medium}$ και ψ_N, ξ_N συναρτήσεις Riccati-Bessel [28].

Από αυτές τις εξισώσεις μπορεί να υπολογιστούν οι ενεργές διατομές της σκέδασης, της εξασθένησης και εμμέσως της απορρόφησης ($C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}$) με τη χρήση αλγεβρικών προγραμμάτων όπως το MATHEMATICAtm. Τα ημιστατικά αποτελέσματα προκύπτουν από τη θεωρία Mie, αναπτύσσοντας σε σειρά όρων τους συντελεστές απορρόφησης και σκέδασης και κρατώντας μόνο τον πρώτο όρο ($N = 1$). Ο πρώτος όρος λέγεται διπολικός, ο δεύτερος τετραπολικός ($N = 2$) κ.ο.κ. μειούμενης επίδρασης. Για σχετικά ασθενή ΗΜ πεδία οι δύο πρώτοι όροι είναι αρκετοί και είναι το συνηθισμένο στη βιβλιογραφία. Για τους σκοπούς μας εδώ, οι όροι μεγαλύτερης τάξης δε χρειάζονται και αρκεί η εξέταση των φυσικών συνεπειών των διορθώσεων πρώτης τάξης της ημιστατικής προσέγγισης.

2.4 Περαιτέρω διερεύνηση της ημιστατικής προσέγγισης

Θα εξετάσουμε τις ακόλουθες δυο περιοχές μεγέθους των σωμάτων:

- A) Μεγαλύτερα σώματα, όπου οι συνέπειες του χρόνου διάδοσης, ακυρώνουν την ημιστατική προσέγγιση.
 B) Πολύ μικρά μεταλλικά σώματα, ακτίνας $a < 10 \text{ nm}$, όπου οι διαστάσεις τους είναι σημαντικά μικρότερες της μέσης ελεύθερης διαδρομής των ταλαντούμενων ηλεκτρονίων τους.

Για τα σώματα της πρώτης κατηγορίας, η ανάπτυξη του πρώτου ιδιοκύματος της θεωρίας Mie, δίνει για την πολωσιμότητα μιας σφαίρας όγκου V [22,31]:

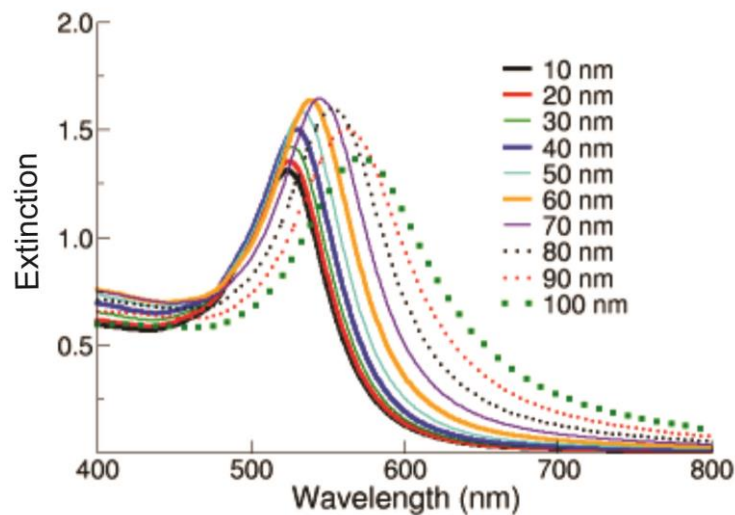
$$\alpha_{\text{sphere}} = \frac{1 - \left(\frac{1}{10}\right)(\varepsilon + \varepsilon_m)x^2 + O(x^4)}{\left(\frac{1}{3} + \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon - \varepsilon_m}\right) - \frac{1}{30}(\varepsilon + 10\varepsilon_m)x^2 - i\frac{4\pi^2\varepsilon_m^{3/2}}{3}\frac{V}{\lambda_0^3} + O(x^4)}V \quad (2.19)$$

όπου $x = \frac{\pi a}{\lambda_0}$ είναι η παράμετρος μεγέθους. Συγκρίνοντας τη σχέση (2.19) με τη (2.5), προς την οποία τείνει για $x \rightarrow 0$, παρατηρούμε τα εξής: α) Ο όρος με το x^2 στον αριθμητή εκφράζει την επίδραση του χρόνου διάδοσης στο χώρο της σφαίρας και προκαλεί μια μετατόπιση του LSPR. β) Ο όρος με το x^2 στον παρονομαστή προκαλεί επίσης μετατόπιση του LSPR, που οφείλεται στο χρόνο διάδοσης του πεδίου αποπλωσης στο εσωτερικό του σώματιου [31]. Για ευγενή μέταλλα και μέταλλα Drude, τελικά η μετατόπιση του LSPR γίνεται προς το ερυθρό καθώς αυξάνει το μέγεθος του σώματιου. Μια τέτοια συμπεριφορά εξηγείται, από το ότι η απόσταση των φορτίων στις απέναντι επιφάνειες σώματιου αυξάνεται με το μέγεθος του, πράγμα που οδηγεί σε μικρότερη δύναμη επαναφοράς και κατά συνέπεια σε μικρότερη συχνότητα συντονισμού. Αυτή δε η μετατόπιση προς το ερυθρό έχει ως αποτέλεσμα, οι συνέπειες των διαζωνικών μεταβάσεων (που περιέχονται στον $Im\varepsilon$), οι οποίες δεν υπάρχουν στα μέταλλα Drude, να μειώνονται, καθώς το LSPR απομακρύνεται από το άκρο των διαζωνικών μεταβάσεων. γ) Ο τετραγωνικός όρος του x στον παρονομαστή αυξάνει επίσης το μέγεθος της πόλωσης και έτσι μειώνει την επίδραση της απορρόφησης, που οφείλεται στο $Im\varepsilon$. Εντούτοις, η αύξηση αυτή της πόλωσης μειώνεται από τον τρίτο φανταστικό όρο του παρονομαστή, που εκφράζει την ακτινοβολητική εφησύχηση. Τέλος, δ) οι όροι μεγαλύτερης τάξης ως προς το x οδηγούν στην εμφάνιση συντονισμών υψηλότερης τάξης. Η ακτινοβολητική εφησύχηση της συλλογικής ταλάντωσης των ηλεκτρονίων είναι η κύρια αιτία της εξασθένησης της οξύτητας του LSPR, καθώς αυξάνει ο όγκος (το x) των σωματιδίων [32]. Έτσι παρά το ότι η αύξηση στον όγκο του σώματιου μειώνει την επίδραση της απορρόφησης, η ακτινοβολητική εφησύχηση εισάγει μια σημαντική διαπλάτυνση της φασματικής κορυφής που αντιστοιχεί στο LSPR.

Συνοψίζοντας, η διαδικασία που οδηγεί σε LSPR σε σωμάτια πέρα από την ημιστατική περιοχή εφησυχάζει λόγω δυο ανταγωνιστικών διαδικασιών, λόγω: α) της ακτινοβολητικής εφησυχασής, που υπερισχύει σε μεγαλύτερα σωμάτια και β) της απορρόφησης εξαιτίας των ενδοζωνικών διεγέρσεων στη ζώνη αγωγιμότητας και των διαζωνικών διεγέρσεων από τις χαμηλότερες ενεργειακά d-ζώνες, στη sp-ζώνη αγωγιμότητας (για τα ευγενή μέταλλα) [33]. Το φασματικό εύρος Γ του LSPR εκφράζεται με το χρόνο εφησυχασής T μέσω της σχέσης (σε μονάδες ενέργειας) [22]:

$$\Gamma = \frac{2\hbar}{T} \quad (2.20)$$

Για μικρές νανοσφαίρες Au και Ag το T έχει γενικά τιμές στο διάστημα 5-10 fsec, ανάλογα με το μέγεθος τους και το περιβάλλον μέσο. Στο Σχήμα 2.8, φαίνεται τόσο η μετατόπιση της LSPR κορυφής προς το ερυθρό, όσο και η αύξηση του φασματικού εύρους με την αύξηση του μεγέθους σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού.

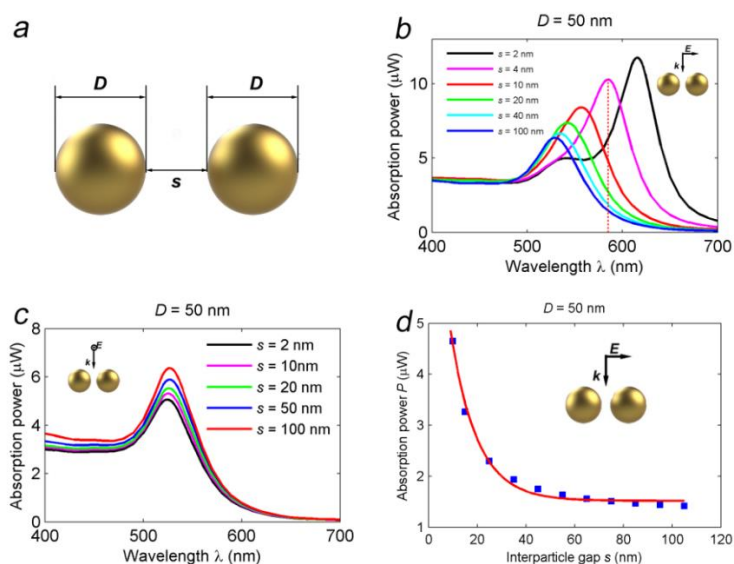


Σχήμα 2.8 LSPR φάσματα απωλειών για σφαιρικά νανοσωματίδια χρυσού διαφορετικών μεγεθών.

Για την περίπτωση των πολύ μικρών νανοσωματιδίων της κατηγορίας (B), σε σωμάτια Au και Ag ακτίνας $a < 10 \text{ nm}$ εμφανίζεται μια επιπλέον διαδικασία εφησυχασής, αυτή της ελαστικής σκέδασης των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια των σωματιδίων, επειδή οι διαστάσεις τους είναι αισθητά μικρότερες από τη μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων ($\approx 30 - 50 \text{ nm}$). Εκτός όμως από τη διαπλάτυνση του LSPR για τόσο μικρά σωμάτια, παρατηρείται και μετατόπιση της συχνότητάς του. Η φορά όμως της μετατόπισης αυτής, φαίνεται να εξαρτάται έντονα από τη χημική σύσταση της επιφάνειας των σωματιδίων και έχουν παρατηρηθεί μετατοπίσεις και προς το μπλε και προς το ερυθρό [29]. Στην περίπτωση νανοσωματιδίων με ακτίνα $a < 1 \text{ nm}$ έχουμε την εμφάνιση κβαντικών φαινομένων, λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας $n \approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ στα μέταλλα. Σε αυτή την περιοχή το μοντέλο του πλασμονίου, ως σύμφωνη ταλάντωση ηλεκτρονίων, καταρρέει και πρέπει να προσεγγίσουμε το πρόβλημα, χρησιμοποιώντας την κβαντική εικόνα μιας *πολλαπλής διέγερσης σωματιδίου (Multiple particle excitation)* [29].

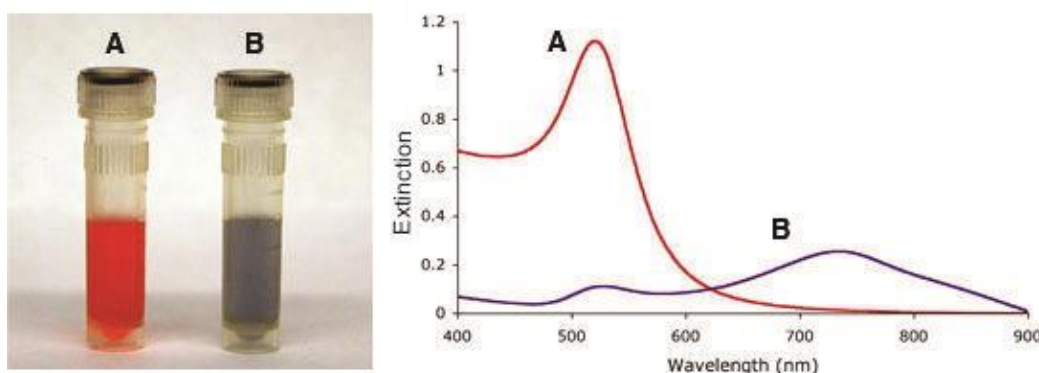
2.5 Σύζευξη μεταξύ επιφανειακών πλασμονίων

Πέραν της μετατόπισης του LSPR λόγω μεταβολής του σχήματος και του μεγέθους των μεμονωμένων νανοσωματιδίων, όταν έχουμε συλλογές νανοσωματιδίων, έχουμε επιπλέον μετατοπίσεις λόγω ηλεκτρομαγνητικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των εντοπισμένων ηλεκτρονιακών ταλαντώσεων γειτονικών σωματιδίων. Για μικρά σωματίδια, η αλληλεπίδραση αυτή είναι βασικά διπολικής φύσεως και η συλλογή νανοσωματιδίων μπορεί, σε πρώτη προσέγγιση, να θεωρηθεί ως μια συλλογή αλληλεπιδρώντων ηλεκτρικών διπόλων [22]. Στην απλή περίπτωση, που έχουμε μόνο δυο νανοσωματίδια διαμέτρου D , που απέχουν απόσταση S , έχει βρεθεί, ότι όταν ισχύει $S > 2.5D$ δεν εμφανίζεται σύζευξη μεταξύ αυτών οπότε τα νανοσωματίδια συμπεριφέρονται σαν να είναι μεμονωμένα [34]. Όσο μειώνεται η μεταξύ τους απόσταση τότε προκαλείται μια επιπλέον μετατόπιση του LSPR σε σχέση με αυτόν των μεμονωμένων σωματιδίων. Η φορά της μετατόπισης του LSPR για συμμασική ακτινοβολία, μπορεί να προσδιοριστεί εξετάζοντας τις δυνάμεις Coulomb, οι οποίες σχετίζονται με την πόλωση των σωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα, η δύναμη επαναφοράς (και συνεπώς και η συχνότητα του LSPR) στα ταλαντευόμενα ηλεκτρόνια αυξάνεται ή ελαττώνεται λόγω της επίδρασης της κατανομής φορτίου των γειτονικών σωματιδίων. Ανάλογα λοιπόν με την πόλωση του διεγείροντος πεδίου, έχουμε μετατόπιση προς το μπλε, για διέγερση των εγκάρσιων ταλαντώσεων και μετατόπιση προς το ερυθρό, για διαμήκεις ταλαντώσεις [35]. Τα παραπάνω φαίνονται στο Σχήμα 2.9, για την περίπτωση δύο σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 50 nm.



Σχήμα 2.9 Σύζευξη μεταξύ επιφανειακών πλασμονίων σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 50 nm: (a) Απεικόνιση των δύο νανοσωματιδίων. (b),(c) Τα LSPR φάσματα απορρόφησης ως συνάρτηση της μεταξύ τους απόστασης D , για προσπίπτον φως με πόλωση (b) παράλληλη και (c) κάθετη, ως προς τον μεταξύ τους άξονα. (d) Μεταβολή της οπτικής έντασης της πλασμονικής κορυφής για την περίπτωση της παράλληλης πόλωσης. Αναδημοσίευση σχήματος από την αναφορά [35] κατόπιν αδείας από την Optical Society of America.

Για τη ρεαλιστική περίπτωση όπου υπάρχουν περισσότερα των δυο νανοσωματιδίων, έχουμε τη δημιουργία *συσσωματωμάτων* (*aggregation*) νανοσωματιδίων και η θεωρητική περιγραφή της διασωματιακής σύζευξης γίνεται πιο δύσκολη [36]. Για την περιγραφή των οπτικών ιδιοτήτων των συσσωματωμάτων έχει προταθεί η *θεωρία ενεργού μέσου* (*Effective Medium Theory, EMT*) [37]. Σύμφωνα με αυτή, επειδή το μήκος κύματος του διεγείροντος πεδίου είναι πολύ μεγαλύτερο των διαστάσεων των νανοσωματιδίων και της μεταξύ τους απόστασης, έχει νόημα να ορίσουμε μια μέση διηλεκτρική συνάρτηση για την περιγραφή των οπτικών ιδιοτήτων ολόκληρου του συσσωματώματος. Μια υπεραπλουστευμένη μορφή της EMT, είναι να εκλάβουμε το συσσωμάτωμα σφαιρικό και να θεωρήσουμε, ότι η συνολική του πολωσιμότητα προκύπτει από το άθροισμα των πολωσιμότητων όλων των επιμέρους σφαιρικών νανοσωματιδίων, που το αποτελούν. Όσο αυξάνει ο αριθμός των νανοσωματιδίων, που αποτελούν το συσσωμάτωμα, έχουμε μετατόπιση της LSPR κορυφής προς το ερυθρό, διαπλάτυνσή της και για πολύ μεγάλα συσσωματώματα, έχουμε την εμφάνιση ακόμα μιας φασματικής μπάντας σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (Σχήμα 2.10).



Σχήμα 2.10 LSPR φάσματα απωλειών για δύο κολλοειδή διαλύματα σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού χωρίς (A) και με (B), την εμφάνιση συσσωμάτων λόγω σύζευξης μεταξύ πλασμονίων.

Η εμφάνιση συσσωματωμάτων σε ανιχνευτικές διατάξεις που βασίζονται στο LSPR, είναι περιοριστική για τις επιδόσεις τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να γίνεται ειδική μέριμνα κατά το σχεδιασμό και κατασκευή αυτών των ανιχνευτών προς την κατεύθυνση περιορισμού ή εξάλειψης των συσσωματωμάτων [38–41].

Κεφάλαιο 3. Επίδραση ακτινοβολίας laser σε νανοσωματίδια

3.1 Εισαγωγή

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι διαστάσεις καθώς και το σχήμα των νανοσωματιδίων είναι βασικοί παράμετροι, που επηρεάζουν τις οπτικές τους ιδιότητες. Η δυνατότητα *τροποποίησής* τους (*tailoring*), μετά το πέρας της διαδικασίας κατασκευής, αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο ελέγχου των οπτικών χαρακτηριστικών τους. Σε αντίθεση με την πλειάδα των μεθόδων σύνθεσης των νανοσωματιδίων, οι μέθοδοι τροποποίησης του μεγέθους και του σχήματος τους, μετά τη διαδικασία κατασκευής είναι περιορισμένες. Περιλαμβάνει τεχνικές χημικής, θερμικής και οπτικής επεξεργασίας. Η σημαντικότερη από αυτές, βάση του αριθμού των δημοσιευμένων εργασιών, είναι η επεξεργασία των νανοσωματιδίων με χρήση ακτινοβολίας παλμικών laser [42].

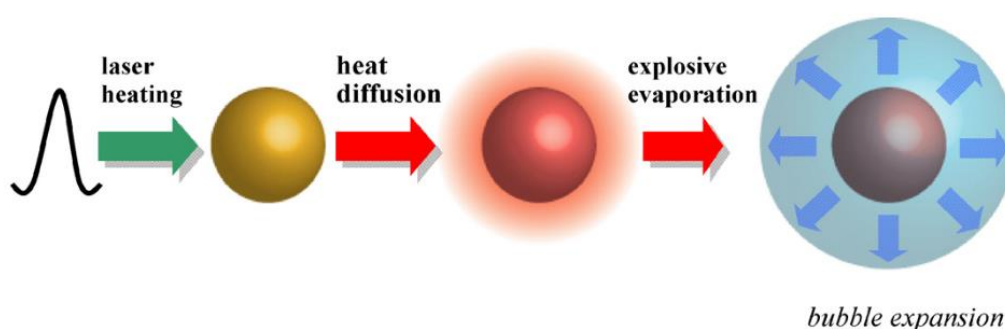
3.2 Φωτοθερμική απόκριση μεταλλικών νανοσωματιδίων

Η απορρόφηση του φωτός από τα νανοσωματίδια, έχει σαν αποτέλεσμα την ταχύτατη θέρμανση τους [43,44], με συνέπεια την εμφάνιση φαινομένων τόσο στο ίδιο το νανοσωματίδιο, όσο και στο περιβάλλον του. Τα φαινόμενα που εμφανίζονται στο νανοσωματίδιο μπορούν να περιγραφούν από την ηλεκτροδυναμική [45–48], από τις *σύμφωνες ακουστικές ταλαντώσεις του πλέγματος* (*coherent acoustic lattice vibrations*) [47,49,50], το λιώσιμο και την εξάτμιση της επιφάνειας του νανοσωματιδίου [51,52] και την *εκρηκτική διάσπαση* (*explosive fragmentation*) [53,54].

Τα φαινόμενα, που εμφανίζονται από τη μεταφορά της θερμότητας του νανοσωματιδίου στο περιβάλλον του, μπορούν να περιγραφούν από φαινόμενα *κοιλότητας* (*cavitation*) [55–58] και από την εμφάνιση *κυμάτων πίεσης* (*stress wave generation*) [59,60]. Η εμφάνιση των παραπάνω φαινομένων εξαρτάται από το μέγεθος, το υλικό και το σχήμα των νανοσωματιδίων, το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται, την ύπαρξη *συσσωματωμάτων* (*aggregations*), καθώς επίσης από την ένταση, το μήκος κύματος και τη διάρκεια των παλμών της ακτινοβολίας laser.

Τα φαινόμενα αλληλεπίδρασης μεταξύ ηλεκτρονίων και φωνονίων λόγω της ακτινοβολίας παλμικών laser, έχουν μελετηθεί για νανοσωματίδια Au και Ag και έχει βρεθεί, ότι έχουμε μεταφορά ενέργειας σύμφωνα με τα επόμενα τέσσερα στάδια [42,44,61]. Αρχικά η ακτινοβολία του laser απορροφάται από το ηλεκτρονιακό σύστημα, δημιουργώντας μη θερμικά ηλεκτρόνια. Μετά από μερικά (100) fs, επιτυγχάνεται θερμική ισορροπία ως αποτέλεσμα ηλεκτρονιακών σκεδάσεων με τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας. Στη συνέχεια, κατά το δεύτερο στάδιο, η ενέργεια των ηλεκτρονίων μεταφέρεται στο υλικό των νανοσωματιδίων μέσω σύζευξης ηλεκτρονίων-φωνονίων (μερικά ps). Η ενέργεια, που έχει μεταφερθεί στο

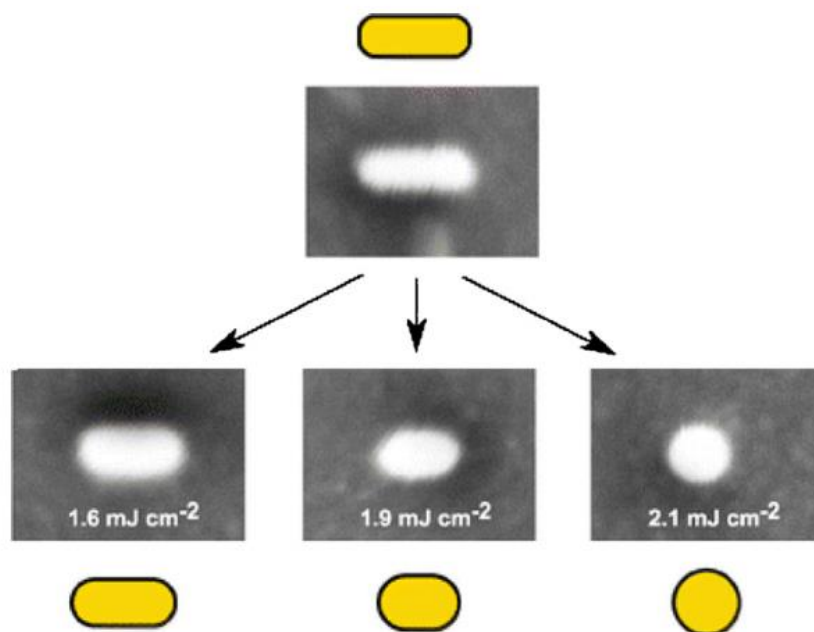
υλικό των νανοσωματιδίων, μεταφέρεται στο περιβάλλον τους, μέσω αλληλεπίδρασης φωνονίων-υλικού (μερικές δεκάδες με εκατοντάδες ps), με άμεση συνέπεια τη θέρμανση του περιβάλλοντος και την ψύξη των νανοσωματιδίων. Το τελικό στάδιο περιλαμβάνει τη διάχυση της θερμότητας στο περιβάλλον. Στην περίπτωση που αυτό είναι υγρό, η μεταφορά της θερμότητας από τα νανοσωματίδια στο περιβάλλον, έχει σαν αποτέλεσμα την *εκρηκτική εξάτμιση (explosive evaporation)* του υπερθερμασμένου περιβάλλοντος υγρού υλικού και οδηγεί στην εμφάνιση μιας *φωτοθερμικής φουσαλλίδας (photo-thermal bubble)* με αυξανόμενες διαστάσεις ως προς το χρόνο [55,56]. Η σχηματική περιγραφή της διαδικασίας δημιουργίας αυτής της φουσαλλίδας, φαίνεται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1 Σχηματική περιγραφή της διαδικασίας δημιουργίας της φωτοθερμικής φουσαλλίδας. Αναδημοσίευση σχήματος από την αναφορά [42] κατόπιν αδείας από την Elsevier.

3.3 Φωτο-επαγόμενη τροποποίηση του σχήματος μεταλλικών νανοσωματιδίων

Το φαινόμενο της τροποποίησης του σχήματος μεταλλικών νανοσωματιδίων, μέσω της χρήσης παλμικών laser έχει μελετηθεί εκτενώς, για διαφορετική διάρκεια παλμών (ns, ps, fs) και για διαφορετικά μήκη κύματος ακτινοβολίας laser. Τα αρχικά σχήματα των νανοσωματιδίων μπορεί να έχουν διάφορες μορφές, με πιο συνηθισμένη αυτή των νανοράβδων και των ελλειψοειδών σχημάτων και σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις καταλήγουμε σε σφαιρικά νανοσωματίδια (Σχήμα 3.2) [51,52,62–64]. Τα φωτοθερμικά φαινόμενα, έχουν σαν αποτέλεσμα το επιφανειακό λιώσιμο των νανοσωματιδίων, που οδηγεί στην τροποποίηση του σχήματός τους. Σε όλες τις πειραματικές μελέτες έχει βρεθεί, ότι αυτή η τροποποίηση του σχήματος συντελείται σε θερμοκρασίες αρκετά μικρότερες από τη θερμοκρασία, που λιώνει το *συμπαγές (bulk)* υλικό. Αυτό οφείλεται στο *φαινόμενο του λόγου της επιφάνειας ως προς τον συνολικό όγκο* των νανοσωματιδίων (*effect of the surface to volume ratio*), και χαρακτηριστικά, όσο μεγαλώνει η ακτίνα του νανοσωματιδίου, η θερμοκρασία, όπου έχουμε επιφανειακό λιώσιμο, πλησιάζει τη θερμοκρασία που λιώνει το συμπαγές υλικό [65–67].

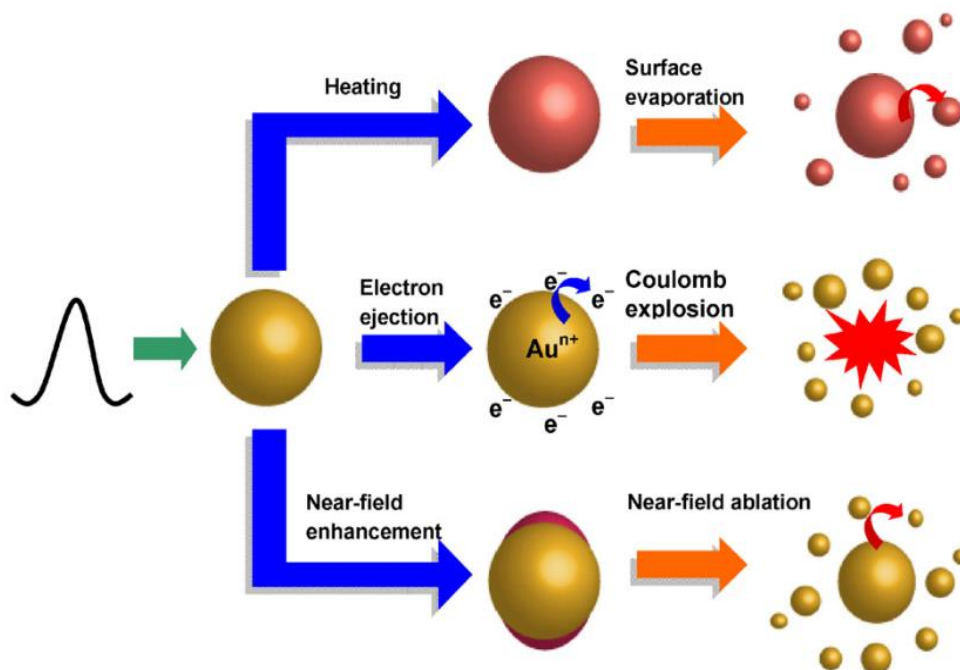


Σχήμα 3.2 Φωτο-επαγόμενη τροποποίηση του σχήματος μεταλλικών νανοράβδων με χρήση ενός fs παλμού laser διαφορετικών εντάσεων. Αναδημοσίευση σχήματος από την αναφορά [64] κατόπιν αδείας από την Royal Society of Chemistry.

Ενδεικτικό παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 38 nm, όπου η θερμοκρασία που λιώνουν μετρήθηκε $\sim 1067\text{ K}$ ($\sim 830^\circ\text{C}$), που είναι αρκετά μικρότερη από την θερμοκρασία τήξης του συμπαγή χρυσού $\sim 1337\text{ K}$ ($\sim 1064^\circ\text{C}$) [68]. Για την περίπτωση που έχουμε επιφανειακό λιώσιμο (και όχι ολικό), ελλειψοειδών νανοσωματιδίων Au, με μέση διάμετρο 38 nm ακινητοποιημένα πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου, η μετατροπή του σχήματος τους σε σφαιρικό παρατηρήθηκε για θερμοκρασία $\sim 673\text{ K}$ ($\sim 400^\circ\text{C}$) [68], δηλαδή ακόμα πιο μικρή και από τη θερμοκρασία, που λιώνουν τα σφαιρικά νανοσωματίδια χρυσού παραπλήσιου μεγέθους.

3.4 Φωτο-επαγόμενη διάσπαση και μείωση του μεγέθους μεταλλικών νανοσωματιδίων

Η έκθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων σε έναν ή περισσότερους παλμούς, έχει επιτρέψει τη μείωση του μεγέθους τους ή τη *διάσπαση* (*fragmentation*) τους σε μικρότερα νανοσωματίδια [51,52,69–80]. Αυτή η φωτο-επαγόμενη μείωση των διαστάσεων τους έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων, από διαφορετικά επιστημονικά πεδία, και προς την κατεύθυνση της εξήγησης των μηχανισμών, που ενέχονται στην αλληλεπίδραση ακτινοβολίας –νανοσωματιδίων και προς την κατεύθυνση της χρήσης της σε εφαρμογές, όπως είναι η κατασκευή νανοσωματιδίων, μέσω της τεχνικής της *εκρηκτικής αποδόμησης* (*ablation*) [81–83]. Μέχρι σήμερα έχουν προταθεί τρεις μηχανισμοί που περιγράφουν τη μείωση του μεγέθους και τη διάσπαση των νανοσωματιδίων (Σχήμα 3.3) [42,69].



Σχήμα 3.3 Απεικόνιση των μηχανισμών που περιγράφουν την Φωτο-επαγόμενη διάσπαση και μείωση του μεγέθους μεταλλικών νανοσωματιδίων. Αναδημοσίευση σχήματος από την αναφορά [42] κατόπιν αδείας από την Elsevier.

Ο πρώτος μηχανισμός προτείνει ένα συνδυασμό θέρμανσης-λιωσίματος-εξάχνωσης των νανοσωματιδίων λόγω της ακτινοβολίας laser [70]. Όλες οι μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε νανοσωματίδια χρυσού διαφορετικών μεγεθών, μέσα σε υδατικά διαλύματα, με τη χρήση pico και nano παλμών και σε διαφορετικά μήκη κύματος ακτινοβολίας laser. Τα σημαντικότερα συμπεράσματα αυτών των μελετών είναι:

- η μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων εμφανίζεται, όταν η θερμοκρασία τους υπερβαίνει τη θερμοκρασία βρασμού του συμπαγούς χρυσού [70].
- η ακτινοβολία με pico παλμούς είναι πιο αποδοτική και ο μηχανισμός μείωσης του μεγέθους λαμβάνει χώρα τμηματικά, *επίπεδο προς επίπεδο (layer by layer)* [71].
- η επιλογή του μήκους κύματος της ακτινοβολίας laser στα 532 nm είναι προτιμότερη από άλλα μήκη κύματος, λόγω του ότι είναι κοντά στη LSPR συχνότητα των νανοσωματιδίων χρυσού και έτσι έχουμε τη μέγιστη απορρόφηση της ακτινοβολίας [72].

Προκειμένου για την αποδόμηση μέσω *έκρηξης Coulomb (Coulomb explosion)*, η προσπίπτουσα ακτινοβολία απορροφάται από τα ηλεκτρόνια των νανοσωματιδίων, με αποτέλεσμα αυτά να αποκτούν ενέργεια και να διαφεύγουν στο περιβάλλον (φωτοηλεκτρόνια). Έτσι έχουμε τη δημιουργία ενός μεγάλου πληθυσμού ιονισμένων νανοσωματιδίων, τα οποία στη συνέχεια διασπώνται λόγω της ισχυρής ηλεκτροστατικής άπωσης [74–76].

Ο τρίτος μηχανισμός, που έχει προταθεί, είναι η *εγγύς-πεδίου εκρηκτική αποδόμηση* (*near-field ablation*) και αφορά αποκλειστικά στην περίπτωση χρήσης πολύ μεγάλης έντασης fs παλμών laser [84]. Σύμφωνα με αυτόν το μηχανισμό η διάσπαση των σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού προκαλείται από μια πλασματική εγγύς-πεδίου ενίσχυση, χωρίς να παρατηρείται λιώσιμο των νανοσωματιδίων. Ο μηχανισμός δεν απολαμβάνει καθολικής αποδοχής από την επιστημονική κοινότητα, καθώς υπάρχουν αμφισβητούμενα πειραματικά δεδομένα [63,64]. Πιο συγκεκριμένα σε μια από αυτές τις μελέτες έχει αναφερθεί το λιώσιμο νανοράβδων χρυσού με τη χρήση fs παλμών laser, αλλαγή στο σχήμα τους σε σφαίρες, χωρίς να έχουμε τη διάσπασή τους. Λαμβάνοντας υπόψη και το γεγονός ότι οι νανοράβδοι έχουν πολύ μεγαλύτερο παράγοντα ενίσχυσης πλασματικού πεδίου από ότι οι νανοσφαίρες, θα έπρεπε να είχε παρατηρηθεί η διάσπαση τους, για τις τιμές της έντασης ακτινοβολίας laser, που χρησιμοποιήθηκαν.

Ο φωτοθερμικός και ο μηχανισμός της έκρηξης Coulomb, μελετήθηκαν και προτάθηκαν ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο και μέχρι σήμερα δεν υπάρχει κάποια πρόταση για ενοποίησή τους. Δηλαδή δεν είναι ξεκάθαρο κάτω από ποιες συνθήκες (διαφορετικοί παλμοί, ενέργεια ακτινοβολίας laser, μήκος κύματος ακτινοβολίας και μέγεθος νανοσωματιδίου), ο ένας μηχανισμός κυριαρχεί του άλλου. Στην περίπτωση της έκρηξης Coulomb, η ηλεκτροδυναμική είναι κυρίαρχη, αντίθετα στο μηχανισμό φωτοθερμικής εξάτμισης, η θερμοδυναμική κυριαρχεί, καθώς η θερμική ενέργεια, που εναποτίθεται στα νανοσωματίδια, έχει σαν αποτέλεσμα τη θέρμανση και στη συνέχεια την εξάχνωση τους.

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει κάποιες προσπάθειες θεωρητικών υπολογισμών, με τη χρήση θερμικών μοντέλων, για τον καθορισμό του κατωφλίου εμφάνισης του καθενός από αυτούς τους δυο μηχανισμούς. Σε μία από αυτές τις μελέτες, υπολογίστηκε, ότι για νανοσωματίδια χρυσού διαστάσεων 60 nm η θερμοκρασία, που πρέπει να αποκτήσει το νανοσωματίδιο, για να έχουμε την έναρξη της έκρηξης Coulomb είναι 7300 °K, όταν είναι σε υγρή μορφή και 8200 °K, όταν είναι σε στερεή. Για την πρώτη περίπτωση ο αριθμός των ηλεκτρονίων που θεωρητικά διαφεύγουν στο περιβάλλον είναι 600, ενώ για τη δεύτερη περίπτωση ο αριθμός υπολογίστηκε σε 1500 [42]. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί, ότι όλα τα θεωρητικά θερμικά μοντέλα στηρίζονται στην εμφάνιση των φωτοθερμικών φυσαλλίδων (άρα στην ύπαρξη υγρού περιβάλλοντος) και ότι δυστυχώς ο ακριβής μηχανισμός δημιουργίας τους, καθώς και τα δυναμικά φαινόμενα που εμφανίζονται δεν είναι ακόμα πλήρως γνωστά. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε, ότι υπάρχει ακόμα απόσταση μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών μελετών και απαιτείται περαιτέρω μελέτη, για να μπορέσουμε να καθορίσουμε με ακρίβεια το κατώφλι εμφάνισης του κάθε μηχανισμού, ώστε να μπορούμε να αναγνωρίζουμε ποιος από τους δύο είναι επικρατέστερος σε κάθε περίπτωση.

3.5 Φωτο-επαγόμενη αύξηση του μεγέθους μεταλλικών νανοσωματιδίων

Σε αντίθεση με τη φωτο-επαγόμενη μείωση του μεγέθους των μεταλλικών νανοσωματιδίων, έχουν αναφερθεί αρκετές περιπτώσεις, που η ακτινοβολήση νανοσωματιδίων με παλμικά laser οδηγεί στη δημιουργία μεγαλύτερων νανοσωματιδίων [85–93]. Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις η παρατήρηση αυτή αποδίδεται σε φωτοθερμικά φαινόμενα, όπου τα μικρότερα αρχικά νανοσωματίδια λιώνουν και στη συνέχεια ενώνονται μεταξύ τους, δημιουργώντας μεγαλύτερα σφαιρικά νανοσωματίδια. Αν συνεχιστεί η έκθεση τους στην ακτινοβολία laser, τα νανοσωματίδια διασπώνται σε μικρότερα ή μειώνεται το μέγεθος τους.

Κεφάλαιο 4. LSPR αισθητήρες οπτικών ινών

4.1 Εισαγωγή

Η ανάπτυξη και χρήση των LSPR αισθητήρων οπτικών ινών παρουσιάζει τα τελευταία χρόνια μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον. Ο συνδυασμός των προτερημάτων των οπτικών ινών με τα προτερήματα του LSPR, έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ανιχνευτικών διατάξεων, που είναι μικρές σε μέγεθος, παρουσιάζουν ευκολία στο χειρισμό, είναι ανθεκτικές σε χημικά και επικίνδυνα περιβάλλοντα, έχουν τη δυνατότητα απομακρυσμένου χειρισμού και πολλαπλών μετρήσεων και διακρίνονται από μεγάλες ευαισθησίες, ακρίβεια και χρόνους απόκρισης ανίχνευσης [23]. Στη συνέχεια αυτού του κεφαλαίου θα παρουσιάσουμε τα κυριότερα χαρακτηριστικά και τις βασικές τεχνικές κατασκευής τους.

4.2 Τα κύρια μέρη ενός LSPR αισθητήρα οπτικών ινών

Γενικά, ένας LSPR αισθητήρας οπτικών ινών, αποτελείται από τα παρακάτω τέσσερα κύρια μέρη:

- *Αναλύτης (Analyte)*
- *Δέκτης (Receptor)*
- *Μετατροπέας (Transducer)*
- *Ανιχνευτής (Detector)*

Ο αναλύτης είναι η ουσία/υλικό, που είναι προς ανίχνευση. Μπορεί να είναι χημικές, βιολογικές, φυσικές, περιβαλλοντολογικές ποσότητες (π.χ. pH, βακτήρια, DNA, ρύποι, θερμοκρασία, υγρασία), που βρίσκονται σε βιομηχανικά/χημικά/βιολογικά δείγματα, όπως αίμα, υγρά, αέρια, στερεά, τρόφιμα. Θα αναφερθούμε μόνο σε δύο περιπτώσεις ουσιών με τις οποίες ασχοληθήκαμε και στην παρούσα διατριβή: την ανίχνευση αλκοολών και ζάχαρης. Οι αλκοόλες χρησιμοποιούνται ευρέως στη χημική βιομηχανία. Από αυτές, πολύ σημαντική είναι η αιθανόλη και για τη βιομηχανία των βιοκαυσίμων η καθαρότητα της πρέπει να προσεγγίζει το 92%, ενώ για την περίπτωση της φαρμακοβιομηχανίας πρέπει να αγγίζει το 100% [94]. Για τη ζάχαρη, που εμφανίζεται σε όλες τις εκφάνσεις της ζωής του ανθρώπου, ο ακριβής προσδιορισμός της περιεκτικότητας του αίματος σε αυτήν είναι πολύ σημαντικός, μιας και η υψηλή περιεκτικότητά της στο αίμα οδηγεί σε διαβήτη, ενώ αντίθετα η χαμηλή περιεκτικότητα οδηγεί σε εγκεφαλικές ασθένειες [95].

Οι δέκτες είναι ουσίες που αλληλεπιδρούν με τους αναλύτες είτε αντιδρώντας, είτε δεσμευοντάς τους. Μπορεί να είναι ένζυμα, αντιγόνα, νουκλειικά οξέα, κύτταρα, ιστοί (οργανωμένες ομάδες κυττάρων) και χημικές ενώσεις. Πολλοί LSPR

αισθητήρες οπτικών ινών λειτουργούν και χωρίς απαραίτητα τη χρήση κάποιου δέκτη, αξιοποιώντας μόνο τα υλικά με τα οποία είναι κατασκευασμένοι.

Το πιο σημαντικό κομμάτι ενός αισθητήρα είναι ο μετατροπέας. Η βασική λειτουργία του είναι να μετατρέπει μια μορφή ενέργειας σε μία άλλη. Παραδείγματος χάρη, μπορεί να μετατρέψει τη χημική ενέργεια, κατά την αλληλεπίδραση ενός αναλύτη με το δέκτη του αισθητήρα, σε ένα σήμα με άλλη μορφή όπως ηλεκτρικό ρεύμα, ένταση, φάση, θερμοκρασία, απορρόφηση, κτλ. Οι μετατροπείς ανάλογα με την αρχή λειτουργίας τους χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες:

- Ηλεκτροχημικοί
- Πιεζοηλεκτρικοί
- Θερμομετρικοί
- Οπτικοί

Οι μετατροπείς της οπτικής κατηγορίας, μετατρέπουν την αλληλεπίδραση του αναλύτη με τον αισθητήρα σε οπτικό σήμα, δηλαδή φθορισμό, αποσβεγμένο πεδίο, LSPR, κτλ. Οι αλλαγές των χαρακτηριστικών του οπτικού σήματος μπορεί να είναι στην ένταση, το μήκος κύματος και τη φάση. Το ρόλο του μετατροπέα στους LSPR αισθητήρες οπτικών ινών παίζουν τα μεταλλικά νανοσωματίδια.

Το τέταρτο και τελευταίο κομμάτι ενός αισθητήρα είναι ο ανιχνευτής. Μπορεί να είναι ένα οποιοδήποτε όργανο μέτρησης όπως ένα αμπερόμετρο, ένα θερμόμετρο, ένα όργανο μέτρησης της οπτικής έντασης, μια κάμερα, ένα φασματομέτρο.

4.3 Παράμετροι αξιολόγησης της λειτουργίας ενός αισθητήρα

Για να είναι εφικτός ο έλεγχος και η σύγκριση των διαφόρων LSPR αισθητήρων οπτικών ινών, έχουν καθοριστεί κάποιες χαρακτηριστικές παράμετροι λειτουργίας τους. Επιγραμματικά οι σημαντικότερες από αυτές είναι [94]:

- 1) Η ευαισθησία (Sensitivity), που ορίζεται ως ο λόγος της διαφοράς της μεταβαλλόμενης ποσότητας του σήματος εξόδου προς την διαφορά της μεταβαλλόμενης ποσότητας του αναλύτη. Για έναν LSPR αισθητήρα μεταβολής του δείκτη διάθλασης, που μετρά την μεταβολή της οπτικής έντασης της LSPR κορυφής του φάσματος των απωλειών, η ευαισθησία δίνεται από τη σχέση:

$$S = \frac{\Delta E}{\Delta n} \cdot \frac{1}{RIU} \quad (4.1)$$

Οπού το ακρωνύμιο RIU σημαίνει: μονάδα δείκτη διάθλασης (Refractive Index Unit, RIU)

- 2) Η επιλεκτικότητα (Selectivity), η οποία δείχνει το κατά ποσό ο αισθητήρας μπορεί να ανιχνεύσει μια συγκεκριμένη ουσία μέσα σε ένα περιβάλλον, όπου συνυπάρχουν πολλές ουσίες.
- 3) Το όριο ανίχνευσης (Limit of detection), που ορίζεται ως η μικρότερη τιμή συγκέντρωσης του αναλύτη, που μπορεί να ανιχνευθεί από τον αισθητήρα.
- 4) Η ακρίβεια (Accuracy), δηλαδή με πόσα σημαντικά ψηφία μπορεί να μετρηθεί μια ποσότητα.
- 5) Η επαναληψιμότητα (Repeatability), η οποία δείχνει πόσες φορές ο αισθητήρας δείχνει το ίδιο αποτέλεσμα, όταν επαναλαμβάνουμε την ίδια μέτρηση.
- 6) Η αναπαραγωγιμότητα (Reproducibility), δηλαδή κατασκευάζοντας με τις ίδιες συνθήκες πολλούς αισθητήρες, πόσοι από αυτούς έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά.
- 7) Το εύρος (Range), που ορίζεται σαν το εύρος τιμών μεταξύ του ορίου ανίχνευσης και της μεγαλύτερης ανιχνεύσιμης τιμής.
- 8) Ο χρόνος απόκρισης (Response time), είναι ο χρόνος που απαιτείται, ώστε ο αισθητήρας να ανιχνεύσει μια αλλαγή στον αναλύτη.
- 9) Η γραμμικότητα (Linearity), αναφέρεται στην κλίμακα βαθμονόμησης του αισθητήρα και κατά πόσο αυτή παρουσιάζει γραμμική συμπεριφορά. Όσο πιο γραμμική είναι, τόσο καλύτερος είναι ο αισθητήρας.
- 10) Το Figure of merit (FOM), που ορίζεται ως ο λόγος της ευαισθησίας S ως προς το εύρος του LSPR φάσματος απωλειών. Συνήθως ως εύρος παίρνουμε το εύρος στο μισό της μέγιστης οπτικής έντασης (Full Width at Half Maximum, FWHM).

4.4 Κατηγορίες LSPR αισθητήρων οπτικών ινών

Από το 2006 που κατασκευάστηκαν οι πρώτοι αισθητήρες που συνδυάζουν τις οπτικές ίνες με το LSPR των μεταλλικών νανοσωματιδίων μέχρι σήμερα, έχουν κατασκευαστεί και μελετηθεί αναρίθμητοι LSPR αισθητήρες οπτικών ινών [26,96–108]. Η κατηγοριοποίησή τους θα μπορούσε να γίνει σύμφωνα με:

- Το είδος και τη γεωμετρία των οπτικών ινών.
- Το υλικό, το σχήμα και τη μορφή των μεταλλικών νανοσωματιδίων.
- Από τις μεθόδους εναπόθεσης των νανοσωματιδίων πάνω στις οπτικές ίνες.
- Σε ποιο τμήμα της οπτικής ίνας γίνεται η εναπόθεση των νανοσωματιδίων.
- Τον μηχανισμό που χρησιμοποιείται για να μετρηθεί το LSPR.
- Από το αν χρησιμοποιούνται δέκτες.

4.4.1 Είδος και γεωμετρία οπτικών ινών

Ένα από τα σημαντικότερα μέρη των LSPR αισθητήρων οπτικών ινών είναι αναμφισβήτητα η οπτική ίνα από την οποία αποτελείται. Ο ρόλος της, εκτός από το να προσφέρει την επιφάνεια, στην οποία θα ακινητοποιηθούν τα μεταλλικά νανοσωματίδια, είναι και να αποτελεί το μέσο μέσα στο οποίο θα κυματοδηγηθεί το φως, που αρχικά θα διεγείρει το LSPR των νανοσωματιδίων και στη συνέχεια, αφού υποστεί αλλαγές λόγω της ύπαρξης του αναλύτη, θα μεταφέρει αυτές τις πληροφορίες στον ανιχνευτή του αισθητήρα. Έχουν αναφερθεί LSPR αισθητήρες οπτικών ινών κατασκευασμένοι από διαφορετικά είδη (πολυρυθμικές, μονορυθμικές, ίνες που διατηρούν την πόλωση), από διαφορετικά υλικά (πυριτύαλο, πολυμερή), με διάφορες προσμίξεις (ερβίου, βισμούθιου), διαφορετικά χαρακτηριστικά (διπλός πυρήνας, διπλό περίβλημα, φωτονικοί κρύσταλλοι), ίνες με εγγεγραμμένα φράγματα περιόδου (FBG, LPBG) και διαφορετικές γεωμετρίες (ευθεία, διαβαθμισμένης διαμέτρου, γεωμετρίες D/U). Η επιλογή της κατάλληλης γεωμετρίας είναι πολύ σημαντική, μιας και μέσω αυτής μπορούμε να αυξήσουμε το αποσβεσμένο πεδίο και το μήκος διείσδυσής του. Έχει βρεθεί, ότι η γεωμετρία U που χρησιμοποιείται και στην παρούσα διατριβή παρουσιάζει ενίσχυση του αποσβεσμένου πεδίου κατά έναν παράγοντα 10 σε σύγκριση με την ευθεία γεωμετρία [108].

4.4.2 Υλικό, σχήμα και μορφή μεταλλικών νανοσωματιδίων

Λόγω της εξάρτησης του LSPR από το υλικό, το σχήμα και τη μορφή των μεταλλικών νανοσωματιδίων, έχουν αναφερθεί LSPR αισθητήρες οπτικών ινών διαφορετικών υλικών, σχημάτων και μορφών. Έχουν χρησιμοποιηθεί νανοσωματίδια χρυσού, αργύρου, πλατίνας, αλουμινίου, χαλκού, οξειδίων μετάλλων κτλ. Προτιμάται περισσότερο η χρήση ευγενών μετάλλων, λόγω του ότι το φάσμα του LSPR τους εμφανίζεται στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν απλές και χαμηλού κόστους πολυχρωματικές πηγές φωτός. Από τα νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων, τα νανοσωματίδια αργύρου παρουσιάζουν την πιο στενή LSPR φασματική κορυφή, κάτι που είναι το επιθυμητό για τη χρήση τους σε ανιχνευτικές διατάξεις. Το γεγονός όμως, ότι υφίστανται γρήγορα επιφανειακή οξείδωση, μειώνει τις προσδοκίες ως τέλει αισθητήρα. Αντίθετα τα νανοσωματίδια χρυσού, ακριβώς γιατί παρουσιάζουν χημική ουδετερότητα, προτιμούνται στις περισσότερες περιπτώσεις.

Στα διαφορετικά σχήματα νανοσωματιδίων, που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα στους LSPR αισθητήρες οπτικών ινών, συγκαταλέγονται σφαίρες, ράβδοι, κύβοι, τρίγωνα, αστέρες κτλ. Τα νανοσωματίδια νανοράβδων εμφανίζουν δύο πλασματικές κορυφές, οι οποίες μπορούν να μεταβληθούν, αλλάζοντας κατά τη διαδικασία κατασκευής τους, τις διαστάσεις των δυο αξόνων τους. Αυτή η διαδικασία όμως, είναι σχετικά δύσκολη, καθιστώντας τα σφαιρικά νανοσωματίδια προτιμητέα.

Τέλος, έχει αναφερθεί η χρήση νανοσωματιδίων, τα οποία έχουν τη μορφή κελύφους ή περιβάλλονται από άλλα υλικά. Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι κάποια άλλα μέταλλα ή πολυμερή, που σκοπό έχουν σε κάποιες περιπτώσεις να ενισχύσουν το LSPR φάσμα, να προστατεύσουν τα νανοσωματίδια από την οξείδωση ή να αποτρέψουν τη δημιουργία συσσωματωμάτων.

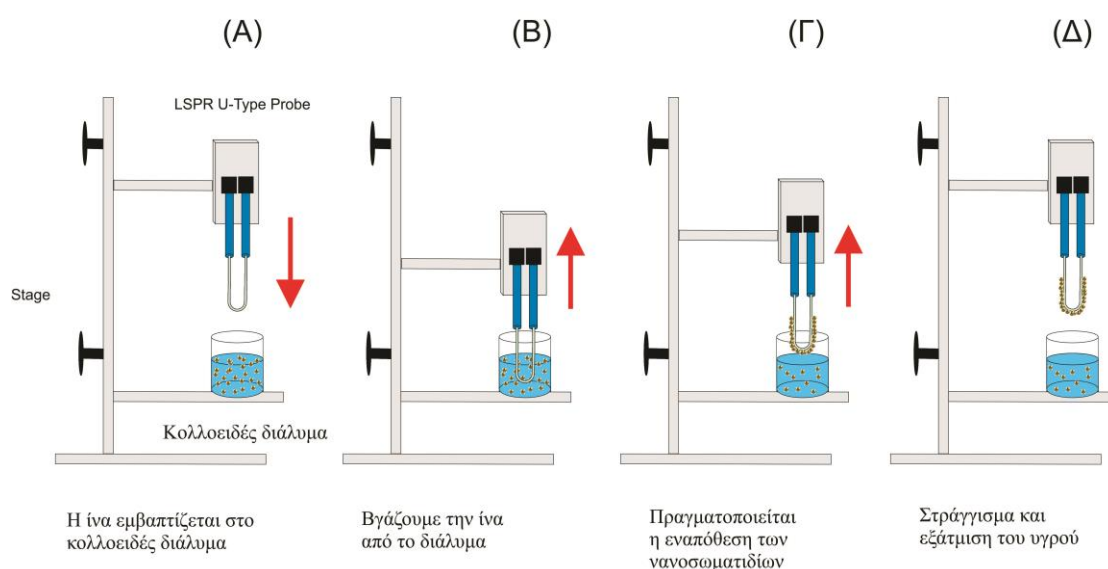
4.4.3 Μέθοδοι εναπόθεσης νανοσωματιδίων στις οπτικές ίνες.

Για την εναπόθεση των νανοσωματιδίων σε επιφάνειες έχουν αναπτυχθεί πληθώρα τεχνικών όπως η *εναπόθεση μέσω εξάχνωσης (Spattering Deposition, SD)*, η *χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD)*, η *εναπόθεση μέσω παλμών laser (Pulse Laser Deposition, PLD)* κτλ. Οι τεχνικές αυτές, έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία σε επίπεδες επιφάνειες, είναι όμως σύνθετες, υψηλού κόστους και δύσκολα εφαρμόσιμες στην περίπτωση των οπτικών ινών, λόγω της κυλινδρικής συμμετρίας τους. Οι παραπάνω λόγοι έστρεψαν το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων, που ασχολούνται με την ανάπτυξη των LSPR αισθητήρων οπτικών ινών στη χρήση κολλοειδών διαλυμάτων μεταλλικών νανοσωματιδίων.

Για την ακινητοποίηση των κολλοειδών νανοσωματιδίων πάνω στις οπτικές ίνες χρησιμοποιούνται τεχνικές *αυτό-οργάνωσης σε υγρά (Wet Self-Assemble)* [40,41,109–111]. Με τον όρο αυτό-οργάνωση περιγράφεται ο αυθόρμητος σχηματισμός δομών λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των νανοσωματιδίων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές έχουν σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση αρκετών δυνάμεων

όπως: van der Waals, υδροφοβικές (hydrophobic), δεσμών υδρογόνου (hydrogen bonding), τριχοειδής (capillary), μεταξύ σωματίων διαφορετικού μεγέθους (depletion), στερεοχημικές (steric), ιξώδους (viscous), τριβής (friction) και βαρυτικές [109].

Μια τεχνική αυτό-οργάνωσης σε υγρά, που χρησιμοποιήσαμε και στην παρούσα διατριβή είναι η εναπόθεση μέσω εμβάπτισης (dip coating). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.1, μπορεί να περιγραφεί σαν διαδικασία τεσσάρων διαδοχικών σταδίων [109]: α) η ίνα εμβαπτίζεται στο κολλοειδές διάλυμα, β) βγάζουμε την ίνα από το διάλυμα, γ) πραγματοποιείται η εναπόθεση των νανοσωματιδίων, δ) ακολουθεί στράγγισμα και εξάτμιση του υγρού. Ο αριθμός των νανοσωματιδίων, που ακινητοποιούνται πάνω στην ίνα, εξαρτάται από πολλές παραμέτρους όπως το υλικό, το μέγεθος, το σχήμα και τη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων, το υγρό του διαλύματος, το χρόνο που μένει η ίνα εμβαπτισμένη στο διάλυμα, την ταχύτητα εμβάπτισης και τον αριθμό των συνεχόμενων κύκλων εμβάπτισης [109].



Σχήμα 4.1 Απεικόνιση των τεσσάρων σταδίων εναπόθεσης NPs, μέσω εμβάπτισης.

Σε όλες τις τεχνικές ακινητοποίησης κολλοειδών μεταλλικών νανοσωματιδίων δεν είναι δυνατή η αποφυγή της εμφάνισης συσσωματωμάτων. Καθώς αυξάνει ο αριθμός των νανοσωματιδίων, που ακινητοποιούνται πάνω στην επιφάνεια της ίνας, μειώνεται η μεταξύ τους απόσταση και έχουμε το φαινόμενο της σύζευξης πλασμονίων, που αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 2.5. Για να αποφευχθεί αυτό η ίνα ή/και τα νανοσωματίδια υπόκεινται σε χημική και θερμική επεξεργασία με διάφορα χημικά και πολυμερή. Η επεξεργασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου, του κόστους και της πολυπλοκότητας των τεχνικών κατασκευής των LSPR αισθητήρων οπτικών ινών. Αξίζει να σημειωθεί, ότι παρόλο τις προσπάθειες που έχουν γίνει, μέχρι σήμερα δεν έχει αναφερθεί κάποια τεχνική, που να λύνει τελείως τα προβλήματα που δημιουργεί η σύζευξη πλασμονίων [38,39,98,99,101,103,104,112,113].

4.4.4 Τμήμα της οπτικής ίνας που γίνεται η εναπόθεση των νανοσωματιδίων.

Το τμήμα της οπτικής ίνας, που θα γίνει η εναπόθεση των νανοσωματιδίων, επιλέγεται ανάλογα, με το σχεδιασμό και την προβλεπόμενη χρήση του αισθητήρα και καθορίζει το μηχανισμό μέτρησης του LSPR, που θα εξετάσουμε στη συνέχεια. Έχουν αναφερθεί LSPR αισθητήρες οπτικών ινών, όπου τα νανοσωματίδια έχουν ακινητοποιηθεί πάνω από το περίβλημα, στην άκρη (*Tip*) της ίνας, στο εσωτερικό των φωτονικών κρυστάλλων και πάνω στον απογυμνωμένο πυρήνα. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί, ότι ένας από τους λόγους της αλματώδους ανάπτυξης των LSPR αισθητήρων οπτικών ινών, είναι η εμφάνιση των ινών με πυρήνα από πυριτύαλο και περίβλημα από πολυμερές (SPF), που εμφανίστηκαν πριν από μερικά χρόνια και έκαναν πιο εύκολη την αφαίρεση του περιβλήματος. Μέχρι τότε το περίβλημα ήταν κατασκευασμένο από παρόμοιο υλικό με αυτό του πυρήνα (συνήθως πυριτύαλο) και η απομάκρυνση του γινόταν μόνο με μηχανικό τρίψιμο ή με χρήση ενός επικίνδυνου χημικού, του *Υδροφθορικού οξέος (Hydrofluoric acid, HF)*, χωρίς μεγάλη επιτυχία και στις δυο περιπτώσεις.

4.4.5 Μηχανισμός μέτρησης του LSPR

Όπως αναφέραμε προηγουμένως, το φως που κυματοδηγείται μέσα στην ίνα έχει δυικό ρολό, δηλαδή και να διεγείρει το LSPR των νανοσωματιδίων, άλλα και να μεταφέρει τις αλλαγές που επιφέρει ο αναλύτης, στον ανιχνευτή του αισθητήρα. Έτσι σε συνάρτηση και σε ποιο τμήμα της ίνας έχει γίνει η εναπόθεση, έχουν αναφερθεί LSPR αισθητήρες οπτικών ινών που μετρούν, το ανακλώμενο ή το διερχόμενο φως. Στην πρώτη περίπτωση το φως εισέρχεται και εξέρχεται από το ίδιο άκρο και απαιτείται η χρήση συζευκτών (couplers) οπτικών ινών για το διαχωρισμό των δυο σημάτων, ενώ στη δεύτερη περίπτωση το φως εισέρχεται από τη μια άκρη της ίνας και εξέρχεται από την άλλη.

4.4.6 Χρήση δεκτών

Έχουν προταθεί LSPR αισθητήρες οπτικών ινών, όπου γίνεται η χρήση δεκτών. Οι δέκτες όπως αναφέραμε στο υποκεφάλαιο 4.2, μπορεί να είναι διάφορες ουσίες, οι οποίες συνήθως εναποτίθενται πάνω από τα ακινητοποιημένα νανοσωματίδια και ο κύριος σκοπός τους είναι να αυξήσουν την επιλεξιμότητα και την ευαισθησία του αισθητήρα. Η χρήση δεκτών είναι απαραίτητη για τους βιο-αισθητήρες, αλλά όχι υποχρεωτική για άλλες εφαρμογές.

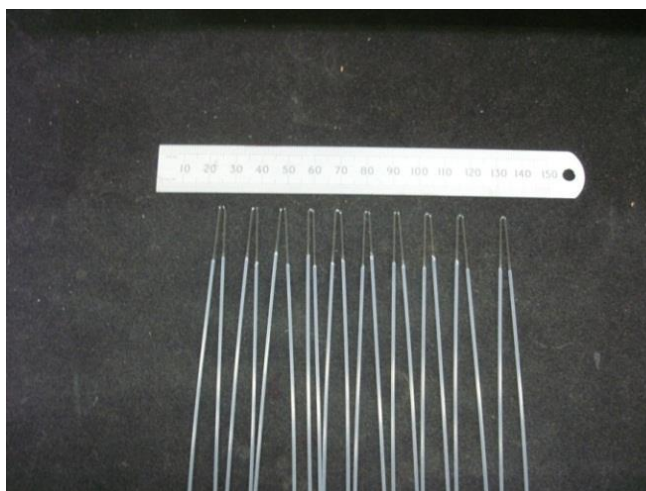
Κεφάλαιο 5. Πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες

5.1 Εισαγωγή

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής αναπτύξαμε και μελετήσαμε μια τεχνική κατασκευής LSPR αισθητήρων οπτικών ινών, η οποία συνδυάζει οπτικές ίνες σε γεωμετρία U , νανοσωματίδια χρυσού και τη χρήση ακτινοβολίας παλμικών laser. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει δυο στάδια κατασκευής: Στο πρώτο στάδιο γίνεται η τροποποίηση της οπτικής ίνας σε γεωμετρία U και ακολουθεί η ακινητοποίηση νανοσωματιδίων χρυσού πάνω της, με τη βοήθεια μιας τεχνικής εναπόθεσης μέσω εμβάπτισης (*dip coating*). Στη συνέχεια κατά το δεύτερο στάδιο της τεχνικής γίνεται ακτινοβολήση του αισθητήρα με τη βοήθεια παλμικών laser, που έχει σαν αποτέλεσμα τη βελτιστοποίηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του. Ονομάσαμε την τεχνική που αναπτύξαμε ως «*Διαμόρφωση Σχηματισμών νανοσωματιδίων μέσω Ακτινοβολήσης Laser*» (*Tailoring Decorations by Laser Irradiation, TDLI*) [114,115]. Οι αισθητήρες, που κατασκευάστηκαν με αυτή την τεχνική, χρησιμοποιήθηκαν ως ανιχνευτές της μεταβολής του δείκτη διάθλασης. Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγράψουμε τις πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες, που αναπτύχθηκαν για την κατασκευή μελέτη και χρήση αυτών των LSPR αισθητήρων οπτικών ινών.

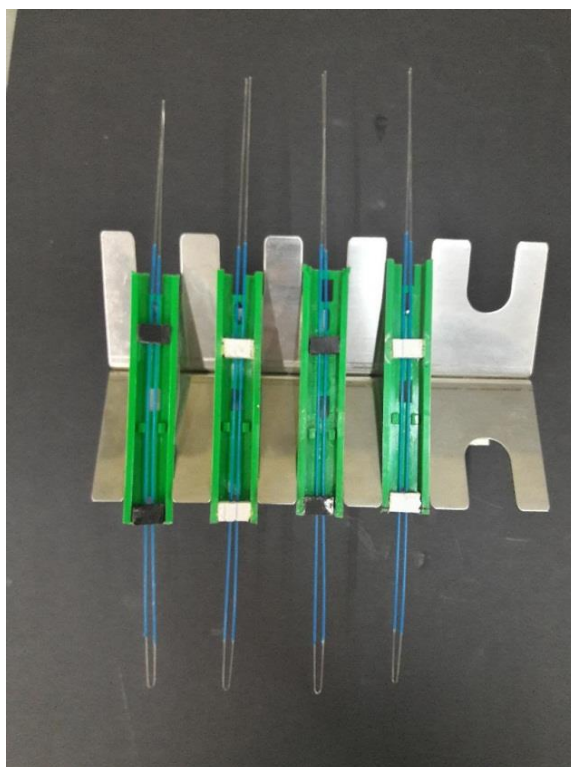
5.2 Επεξεργασία και τροποποίηση των οπτικών ινών

Οι οπτικές ίνες που χρησιμοποιήθηκαν είναι πολυρυθμικές βηματικού δείκτη διάθλασης με πυρήνα από πυριτύαλο και περίβλημα από πολυμερές (Thorlabs, FP600URT). Οι διαστάσεις της διαμέτρου του πυρήνα και του περιβλήματος είναι 600 και 630 μm αντίστοιχα και έχουν $\text{NA}=0.5$. Οι ίνες κόπηκαν σε κομμάτια μήκους 50 cm και τα δυο άκρα τους απογυμνώθηκαν από το εξωτερικό πλαστικό περίβλημα (*buffer*) κατά 4 cm με την βοήθεια ενός απογυμνωτή οπτικών ινών. Στη συνέχεια το κεντρικό τμήμα της ίνας απογυμνώθηκε κατά 4 cm από το εξωτερικό πλαστικό περίβλημα και από το περίβλημα (*cladding*) με τη βοήθεια μιας χειρουργικής λεπίδας, αφήνοντας εκτεθειμένο τον πυρήνα της. Με τη χρήση ενός φλόγιστρου βουτανίου οι ίνες κάμφθηκαν σε γεωμετρία U , με ακτίνα κάμψης περίπου 0.75 mm (Σχήμα 5.1).



Σχήμα 5.1 Φωτογραφία τροποποιημένων οπτικών ινών σε γεωμετρία U (UTF).

Οι απογυμνωμένες περιοχές των ινών, τοποθετήθηκαν μέσα σε διάλυμα «πιράνχα» (70% H_2SO_4 , 30% H_2O_2) για χρονικό διάστημα 30 min ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα καύσης ή του περιβλήματος από τον εκτεθειμένο πυρήνα τους. Τέλος οι τροποποιημένες UTF τοποθετήθηκαν σε ένα πλαστικό πλαίσιο/βάση (Σχήμα 5.2), που παρέχει μηχανική υποστήριξη, για να αποφευχθούν τυχών τάσεις, που θα οδηγούσαν στην καταστροφή τους και αποθηκεύτηκαν σε ελεγχόμενο περιβάλλον για την προστασία τους από σκόνες και υγρασία.



Σχήμα 5.2 Φωτογραφία τεσσάρων UTF τοποθετημένων σε πλαστικά πλαίσια.

5.3 Εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού πάνω στις ίνες.

Για την εναπόθεση των νανοσωματιδίων πάνω στις απογυμνωμένες περιοχές των ινών, χρησιμοποιήθηκαν κολλοειδή διαλύματα σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού διαφορετικών διαμέτρων: 20, 40, 60, 80, 100 nm (nanoComposix), των οποίων οι κατανομές μεγεθών για την κάθε διάμετρο (κάθε κολλοειδούς διαλύματος) είναι πολύ στενές, όπως φαίνεται και στον πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1

Κατανομές μεγεθών για κάθε κολλοειδές διάλυμα

Κολλοειδές διάλυμα νανοσωματιδίων (nm)	Κατανομή μεγεθών (nm)	
	92%	8%
20	20	19-21
40	40	37-43
60	60	57-63
80	80	77-85
100	100	96-104

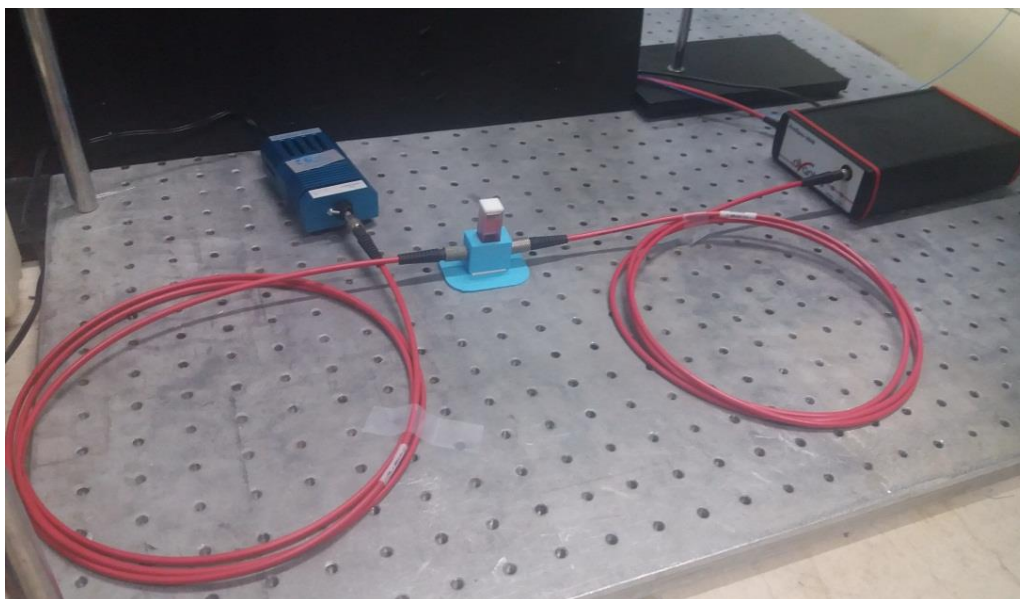
Σε όλα τα κολλοειδή διαλύματα, τα νανοσωματίδια βρίσκονται μέσα σε αποσταγμένο νερό και η ύπαρξη άλλων ουσιών (κατάλοιπα από την διαδικασία κατασκευής τους), αν υπάρχουν, είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης. Για την αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων, τα κολλοειδή διαλύματα φυλάσσονται μέσα σε πλαστικά φιαλίδια (Σχήμα 5.3), σε θερμοκρασίες 2-8 °C και μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ασφάλεια για διάστημα ενός χρόνου.



Σχήμα 5.3 Φωτογραφία κολλοειδών διαλυμάτων χρυσού διαφορετικών μεγεθών, από αριστερά προς τα δεξιά: 40, 60, 80, 100 nm.

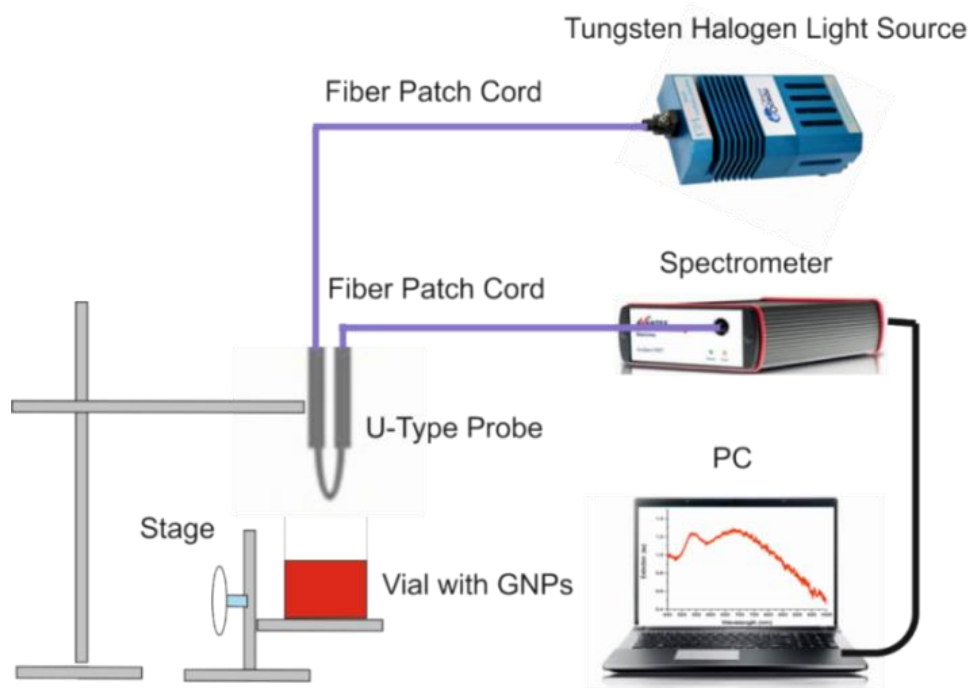
Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό και μελέτη των κολλοειδών διαλυμάτων φαίνεται στο Σχήμα 5.4. Τα νανοσωματίδια τοποθετούνται μέσα σε μια κυψελίδα από χαλαζία (quartz), η οποία τοποθετείται σε μία βάση, που κατασκευάστηκε με την βοήθεια 3D εκτυπωτή, ώστε να έχει τις επιθυμητές διαστάσεις. Φως από μια λάμπα αλογόνου (Ocean Optics LS-1) κυματοδηγείται μέσω ενός καλωδίου οπτικών ινών και αφού εισέρθει στο εσωτερικό

της κυψελίδας συλλέγεται από ένα δεύτερο οπτικό καλώδιο και καταλήγει σε ένα φασματόμετρο (Avantes, AvaSpec-ULS3648-USB2), το οποίο είναι συνδεδεμένο με ένα φορητό υπολογιστή για την καταγραφή των δεδομένων.



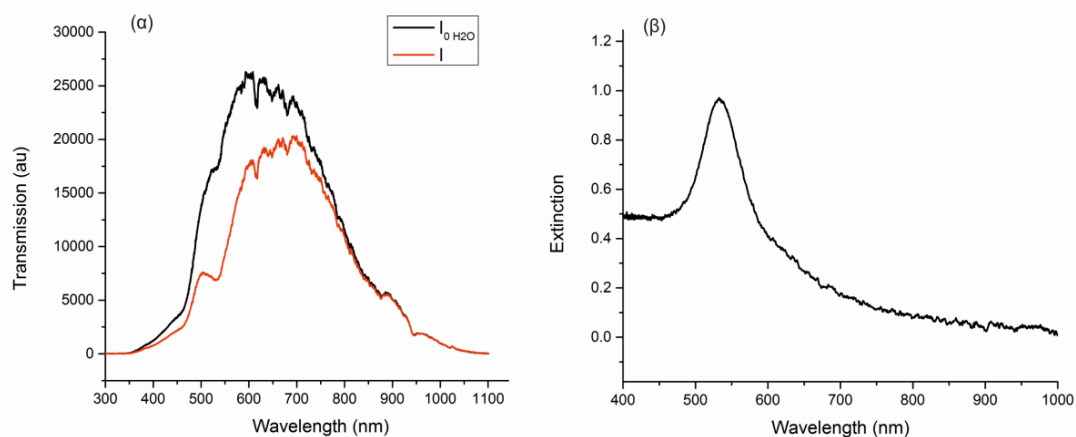
Σχήμα 5.4 Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης μελέτης και χαρακτηρισμού των κολλοειδών διαλλειμάτων AuNP.

Τα νανοσωματίδια των διαφόρων μεγεθών ακινητοποιήθηκαν πάνω στον εκτεθειμένο πυρήνα της ίνας, σε μια περιοχή μήκους περίπου 1 cm, αξιοποιώντας την αυτό-οργάνωση σε υγρά, που λαμβάνει χώρα με την εναπόθεση μέσω εμβάπτισης (dip-coating), τα βασικά στάδια της οποίας παρουσιάστηκαν στο υποκεφάλαιο 4.4.3. Η εναπόθεση των σωματιδίων παρακολουθείται πειραματικά σε πραγματικό χρόνο. Η πειραματική διάταξη, που χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση των σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού πάνω στην UTF, φαίνεται στο Σχήμα 5.5. Και οι δύο άκρες της UTF, καθαρίστηκαν και κόπηκαν για τη μεγιστοποίηση της έντασης του φωτός, που κυματοδηγείται στον πυρήνα της και τοποθετήθηκαν μεταβλητοί προσαρμογείς (adaptors). Στη συνέχεια η UTF συνδέθηκε στην πειραματική διάταξη μέσω δυο καλωδίων οπτικών ινών (fiber patch cords), με διάμετρο πυρήνα ίδια με αυτή της UTF 600 μm . Φως στην ορατή περιοχή του φάσματος από μια λάμπα αλογόνου (Ocean Optics LS-1) εισέρχεται με τη βοήθεια ενός συγκεντρωτικού φακού στο ένα άκρο της UTF, ενώ το άλλο άκρο καταλήγει σε ένα φασματόμετρο (Avantes, AvaSpec-ULS3648-USB2), το οποίο είναι συνδεδεμένο με ένα φορητό υπολογιστή για την καταγραφή των δεδομένων, με τη βοήθεια του προγράμματος Avasoft 8. Το πρόγραμμα αυτό επιτρέπει την καταγραφή του φάσματος του φωτός, που κυματοδηγείται μέσα στην UTF σε πραγματικό χρόνο, καθιστώντας την όλη διαδικασία πλήρως ελεγχόμενη [114,115].



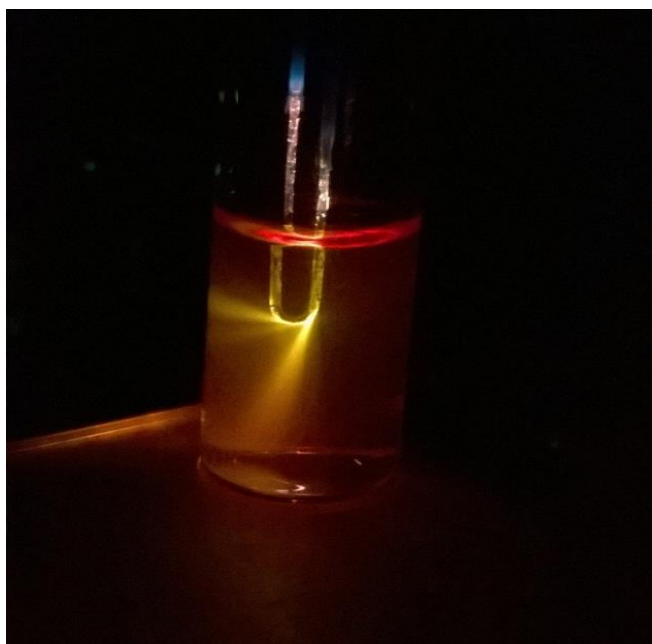
Σχήμα 5.5 Πειραματική διάταξη εναπόθεσης νανοσωματιδίων χρυσού πάνω στην UTF.

Πριν ξεκινήσει η διαδικασία της εμφάνισης της UTF μέσα στα κολλοειδή διαλύματα, καταγράφουμε το φάσμα της φωτεινής πηγής, όταν η UTF είναι στον αέρα ($I_{0\text{ AIR}}$) και όταν είναι εμφάνισμένη σε αποσταγμένο νερό ($I_{0\text{ H}_2\text{O}}$) και τα δυο αυτά φάσματα αποτελούν τα φάσματα αναφοράς για όλα τα στάδια κατασκευής του αισθητήρα. Το φάσμα της εξασθένησης του φωτός (Extinction), που είναι το άθροισμα των απωλειών λόγω σκέδασης και απορρόφησης, υπολογίζεται με τη βοήθεια του νόμου των Beer-Lambert και πιο συγκεκριμένα κάνοντας χρήση της έκφρασης με το νεπέριο λογάριθμο: $E = \ln(\frac{I_0}{I})$, όπου I_0 είναι το φάσμα αναφοράς και I το φάσμα, που παίρνουμε για την εκάστοτε μέτρηση. Ένα παράδειγμα υπολογισμού της εξασθένησης του φωτός παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.6. Σε αυτό το σχήμα φαίνεται το φάσμα αναφοράς του φωτός, που κυματοδηγείται στο εσωτερικό μιας UTF, όταν αυτή είναι βυθισμένη σε αποσταγμένο νερό $I_{0\text{ H}_2\text{O}}$ και το φάσμα του φωτός όταν είναι βυθισμένη σε κολλοειδές διάλυμα σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 40 nm I (Σχήμα 5.6α). Στο σχήμα 5.6β φαίνεται το φάσμα της εξασθένησης του φωτός, που οφείλεται στα ακινητοποιημένα νανοσωματίδια χρυσού πάνω στην ίνα.



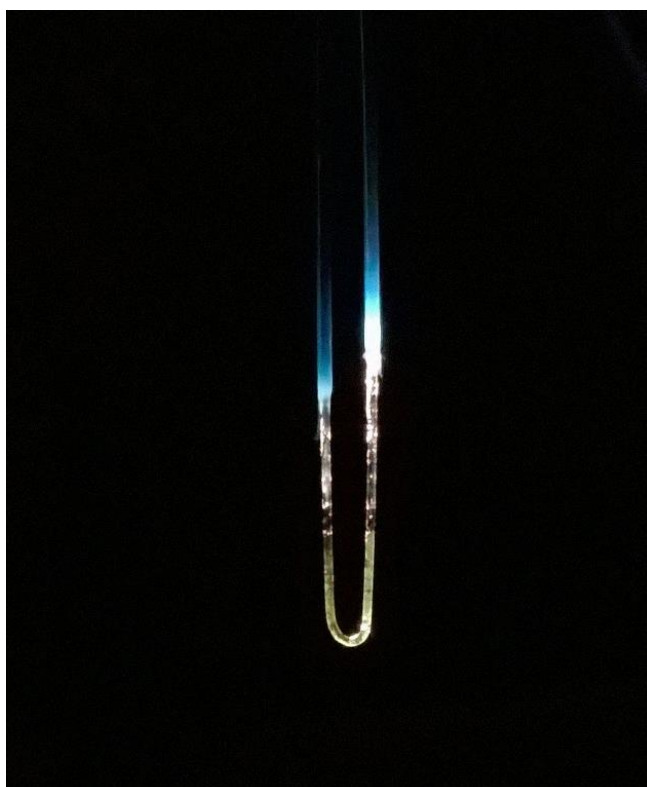
Σχήμα 5.6 Απεικόνιση: (α) Του διερχόμενου φάσματος μέσα από την UTF, όταν αυτή είναι βυθισμένη στο νερό (μαύρο) και σε κolloειδές διάλυμα νανοσωματιδίων χρυσού 40 nm (κόκκινο). (β) Το φάσμα της εξασθένησης του φωτός, που οφείλεται στα ακινητοποιημένα νανοσωματίδια χρυσού πάνω στην ίνα.

Για την εναπόθεση των νανοσωματιδίων χρυσού πάνω στον εκτεθειμένο πυρήνα της ίνας, η UTF εμβαπτίζεται μέσα στα κolloειδή διαλύματα σύμφωνα με ένα πρωτόκολλο. Το πρωτόκολλο αυτό που αναπτύξαμε, αποτελείται από συγκεκριμένους κύκλους. Ο κάθε κύκλος περιλαμβάνει μια σειρά διαδοχικών σταδίων: α) πρώτα η UTF εμβαπτίζεται σε αποσταγμένο νερό και ακολουθεί, β) η εμβάπτιση της σε διάλυμα αιθυλικής αλκοόλης ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), καθαρότητας 95.5% (Sigma Aldrich). γ) στη συνέχεια η UTF εμβαπτίζεται πολλές συνεχόμενες φορές μέσα στο κolloειδές διάλυμα, με συγκεκριμένη ταχύτητα και δ) στο τελικό στάδιο έχουμε την εμβάπτιση και παραμονή της μέσα στο κolloειδές διάλυμα για καθορισμένο χρόνο (Σχήμα 5.7).



Σχήμα 5.7 Φωτογραφία μιας UTF εμβαπτισμένης μέσα σε κolloειδές διάλυμα νανοσωματιδίων χρυσού 60 nm.

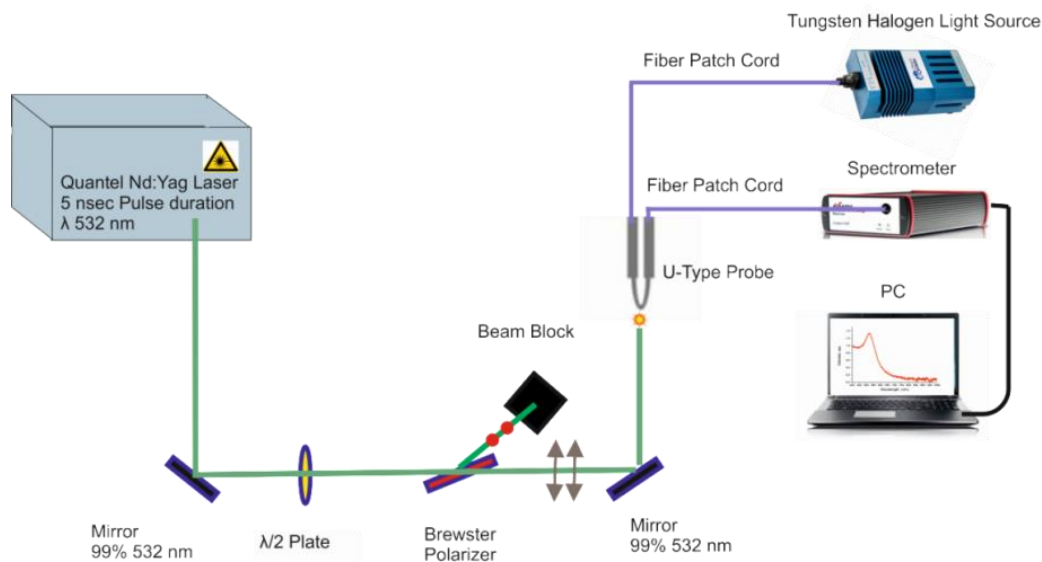
Το παραπάνω γενικό πρωτόκολλο ακολουθήθηκε με μικρές διαφοροποιήσεις για όλα τα διαφορετικά μεγέθη νανοσωματιδίων. Αυτές οι διαφοροποιήσεις έχουν να κάνουν με τον αριθμό των συνεχόμενων εμβάπτισεων, το χρόνο παραμονής της UTF μέσα στο κολλοειδές διάλυμα και την ταχύτητα εμβάπτισης. Ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων κύκλων εξαρτάται από τη μορφή ή/και την τιμή της *οπτικής πυκνότητας* (*Optical Density, OD*) του φάσματος εξασθένησης, που θέλουμε να έχουμε. Με την ολοκλήρωση της φάσης ακινητοποίησης των νανοσωματιδίων χρυσού η περιοχή, στην οποία έχει γίνει εναπόθεση, είναι ορατή και με γυμνό μάτι (Σχήμα 5.8). Για την προστασία τους οι UTF αποθηκεύονται σε ελεγχόμενο περιβάλλον, μέχρι να χρησιμοποιηθούν στο επόμενο στάδιο κατασκευής των αισθητήρων.



Σχήμα 5.8 Φωτογραφία μιας UTF μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας εναπόθεσης νανοσωματιδίων χρυσού 60 nm.

5.4 Ακτινοβολήση των UTF αισθητήρων

Το επόμενο και τελευταίο στάδιο κατασκευής των UTF αισθητήρων περιλαμβάνει την ακτινοβολήση τους με τη χρήση ns και ps παλμών laser. Για την πρώτη περίπτωση η δέσμη laser, που χρησιμοποιήθηκε, ήταν η θεμελιώδης ($\lambda=1064$ nm) και η δεύτερη αρμονική ($\lambda=532$ nm) ενός συστήματος Nd:YAG (Quantel model), που εκπέμπει με συχνότητα 10 Hz, παλμούς χρονικής διάρκειας 5 ns. Η εκπεμπόμενη δέσμη είναι γραμμικά πολωμένη. Για την περίπτωση της δεύτερης αρμονικής η πειραματική διάταξη, που χρησιμοποιήθηκε, φαίνεται στο Σχήμα 5.9. Η UTF τοποθετήθηκε οριζόντια και συνδέθηκε στην πειραματική διάταξη μέσω δυο καλωδίων οπτικών ινών. Φως στην ορατή περιοχή του φάσματος παραγόμενο από λάμπα αλογόνου (Ocean Optics LS-1), εισέρχεται με την βοήθεια ενός συγκεντρωτικού φακού στο ένα άκρο της, ενώ το άλλο άκρο καταλήγει σε ένα φασματόμετρο (Avantes, AvaSpec-ULS3648-USB2), το οποίο είναι συνδεδεμένο με έναν φορητό υπολογιστή για την καταγραφή των δεδομένων σε πραγματικό χρόνο [114].



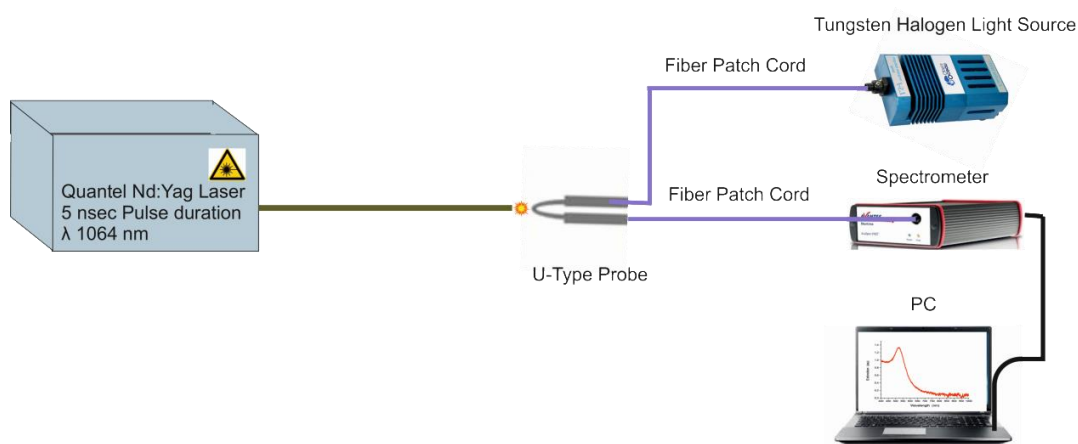
Σχήμα 5.9 Πειραματική διάταξη ακτινοβολήσης της UTF με δέσμη, παλμικής διάρκειας 5 ns και $\lambda = 532$ nm.

Η δέσμη laser με τη βοήθεια δύο κατόπτρων (ανακλαστικότητα 99% για μήκος κύματος 532 nm) οδηγείται έτσι ώστε να ακτινοβολεί ανεστίαστη την εκτεθειμένη άκρη της UTF, όπου βρίσκονται ακινητοποιημένα τα νανοσωματίδια χρυσού. Η ρύθμιση της έντασης της δέσμης του laser, στο επιθυμητό κάθε φορά επίπεδο, επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ένα πλακίδιο $\lambda/2$ και ένα πολωτή Brewster. Το εύρος τιμών της έντασης laser, που χρησιμοποιήθηκαν, κυμαίνεται στο διάστημα 0.26-30 MW/cm² και προσδιορίζεται με τη χρήση ενεργειόμετρου (joulemeter model: OPHIR Nova Display) και δεδομένη τη διάμετρο της δέσμης και τη χρονική διάρκεια του παλμού. Η δέσμη, που προσπίπτει στο δεύτερο κάτοπτρο μετά τον πολωτή, είναι γραμμικώς πολωμένη. Τα αποτελέσματα της ακτινοβολήσης της UTF

παρακολουθούνται σε πραγματικό χρόνο μέσω των φασμάτων εξασθένησης, που καταγράφονται στο φορητό υπολογιστή.

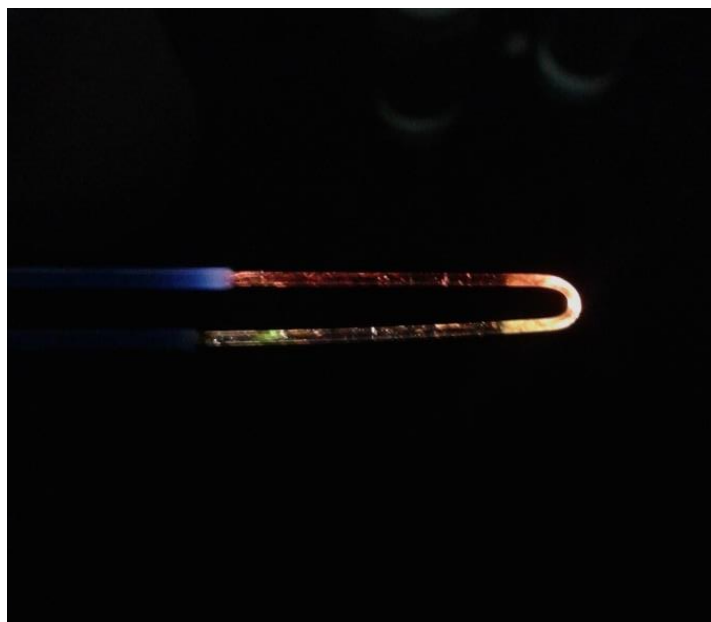
Για την περίπτωση της ακτινοβολήσης με τη θεμελιώδη ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), παρακάμπτουμε τον κρύσταλλο υποδιπλασιασμού και η ενέργεια ρυθμίζεται με βάση το συγχρονισμό των λαμπτήρων έκλαμψης (flash lamps), τα οποία διεγείρουν το ενεργό υλικό (Nd:YAG κρύσταλλος) και του ηλεκτρικού παλμού διέγερσης των rockels cells, ο οποίος ορίζει τη χρονική στιγμή παραγωγής του παλμού laser (διαδικασία Q-switch). Η χρονική εξέλιξη της αντιστροφής πληθυσμού του ενεργού υλικού ακολουθεί τον παλμό έκλαμψης και φθάνει σε μέγιστη τιμή σε $\sim 120 \mu\text{sec}$ από την στιγμή της εφαρμογής του τελευταίου. Διαφοροποιώντας το χρονισμό μεταξύ Q-switch και των λαμπτήρων έκλαμψης, μπορούμε να καθορίσουμε την ενέργεια που παράγεται στην κοιλότητα του laser, αφού η διαδικασία ξεκινάει σε διαφορετική φάση της αντιστροφής πληθυσμού.

Η UTF τοποθετείται ακριβώς στην έξοδο του laser και η ακτινοβολήση γίνεται χωρίς τα οπτικά, που χρησιμοποιήθηκαν στην περίπτωση της δεύτερης αρμονικής (Σχήμα 5.10). Στο Σχήμα 5.11, φαίνεται μια UTF (100 nm AuNP) μετά το τέλος της διαδικασίας ακτινοβολήσης.



Σχήμα 5.10 Πειραματική διάταξη ακτινοβολήσης της UTF με δέσμη, παλμικής διάρκειας 5 ns και $\lambda = 1064 \text{ nm}$.

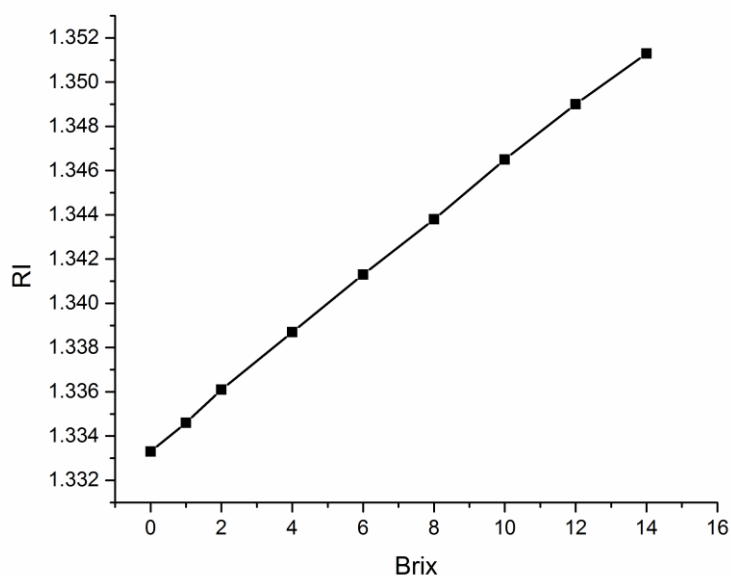
Για την ακτινοβολήση με ps παλμούς, η δέσμη laser που χρησιμοποιήθηκε ήταν η δεύτερη αρμονική ($\lambda = 532 \text{ nm}$) ενός συστήματος Nd:YAG (Quantel model), που εκπέμπει πολωμένη δέσμη, παλμικής διάρκειας 35 ps με συχνότητα 10 Hz . Η πειραματική διάταξη διαφοροποιείται μόνο σε ότι αφορά στο σύστημα laser, ενώ κατά τα λοιπά είναι η ίδια με αυτή του Σχήματος 5.9.



Σχήμα 5.11 Φωτογραφία μιας UTF (100 nm AuNP) μετά το τέλος της διαδικασίας ακτινοβολήσης με παλμούς χρονικής διάρκειας 5 ns και μήκους κύματος $\lambda=1064$ nm.

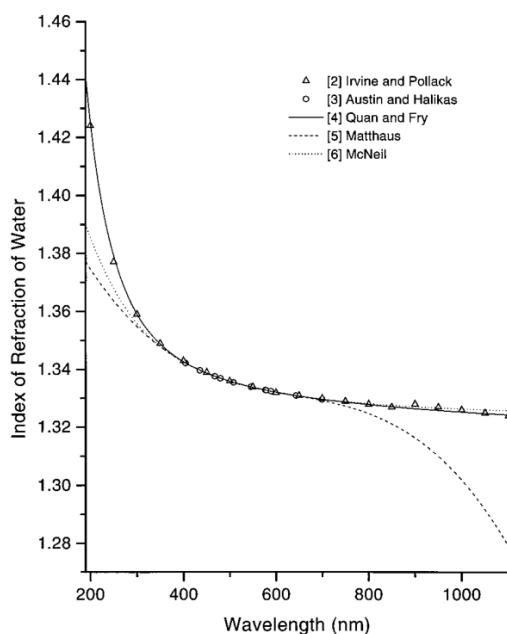
5.5 Χρήση των UTF αισθητήρων για μετρήσεις του δείκτη διάθλασης

Οι UTF αισθητήρες που κατασκευάστηκαν με την TDLI τεχνική χρησιμοποιήθηκαν ως αισθητήρες μεταβολής του δείκτη διάθλασης (RI) σε διαλύματα ζάχαρης και αλκοολών [115]. Παρασκευάστηκαν διαφορετικά διαλύματα ζάχαρης 1 – 14 *Brix* σε αποσταγμένο νερό. Η μονάδα *Brix* χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της ποσότητας καθαρής ζάχαρης μέσα σε διάλυμα νερού και μία μονάδα *Brix* ($^{\circ}$ *Brix*) ισοδυναμεί σε 1 *gr* καθαρής ζάχαρης διαλυμένη σε 100 *gr* νερού. Για την παρασκευή των διαφόρων διαλυμάτων προσθέσαμε ζάχαρη καθαρότητας 99.5 % (Sigma) μέσα σε φιαλίδια που περιείχαν 7 *gr* αποσταγμένου νερού. Ο δείκτης διάθλασης των διαλυμάτων ζάχαρης μετρήθηκε με ένα ψηφιακό διαθλασίμετρο (Atago PAL-RI) και το εύρος τιμών τους ήταν από 1.3348 μέχρι 1.3514. Το διαθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε, έχει ονομαστική ακρίβεια $\sim \pm 0.0003$ *RIU*, εύρος λειτουργίας 1.3206-1.5284 *RIU* και για να λειτουργήσει απαιτείται ελάχιστη ποσότητα δείγματος ~ 0.3 *ml*. Στο Σχήμα 5.12 φαίνεται η αντιστοιχία των *Brix* με τις τιμές του δείκτη διάθλασης, που μετρήθηκαν, το σημείο 0 $^{\circ}$ *Brix* αφορά το φιαλίδιο αποσταγμένου νερού χωρίς ζάχαρη ($RI = 1.3333$).



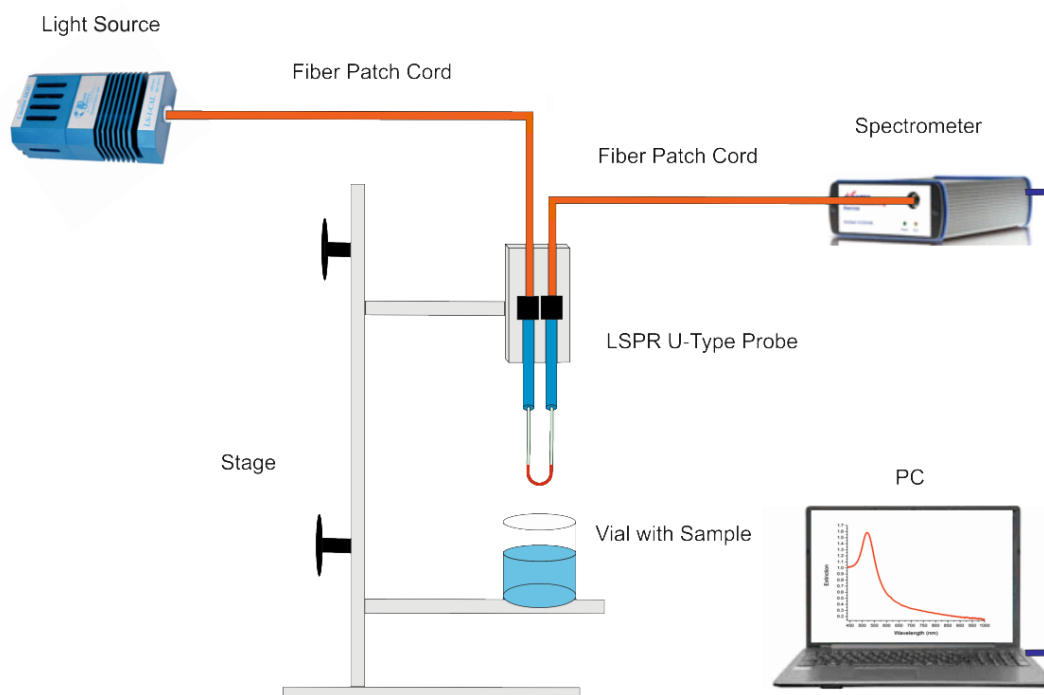
Σχήμα 5.12 Αντιστοιχία των *Brix* με τις τιμές του δείκτη διάθλασης.

Ο δείκτης διάθλασης εν γένει εξαρτάται από το μήκος κύματος. Για την περίπτωση του νερού, που παίζει τον ρόλο του διαλύτη στην παρούσα διατριβή, η εξάρτηση του από το μήκος κύματος καθώς επίσης και τα σημαντικότερα μοντέλα που την περιγράφουν, φαίνεται στο Σχήμα 5.13 [116].



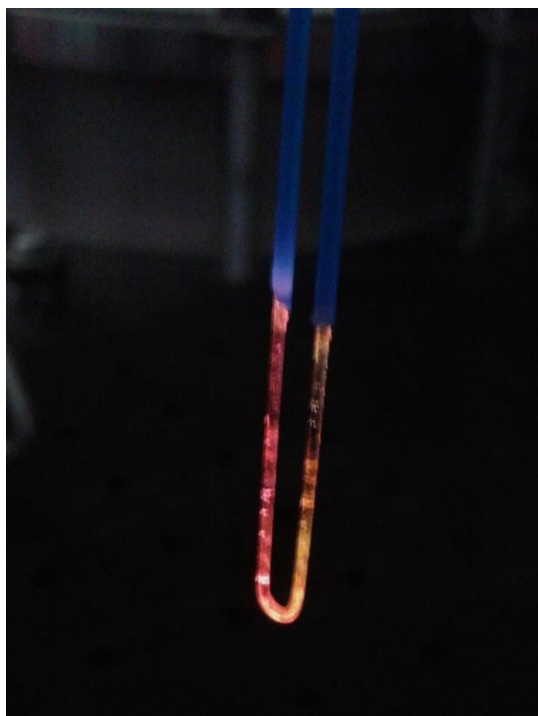
Σχήμα 5.13. Η εξάρτηση του δείκτη διάθλασης από το μήκος κύματος και τα σημαντικότερα μοντέλα, που την περιγράφουν. Αναδημοσίευση σχήματος από την αναφορά [116] κατόπιν αδείας από την Optical Society of America.

Για τη χρήση των UTF αισθητήρων στη μέτρηση των δεικτών διάθλασης των αλκοολών, χρησιμοποιήθηκαν καθαρά υγρά δείγματα από αιθυλική αλκοόλη (C_2H_6O) καθαρότητας 99.99% (Fisher Chemical), μεθυλική αλκοόλη (CH_3OH) καθαρότητας 99.99% (Carlo Erba Reagents), ακετόνη (C_3H_6O) καθαρότητας 99.5% (Sigma Aldrich) και 2-προπανόλη (C_3H_8O) καθαρότητας 99.8% (Sigma Aldrich). Οι δείκτες διάθλασής τους, που μετρήθηκαν με το διαθλασίμετρο, ήταν 1.3619, 1.3294, 1.3595, και 1.376 αντίστοιχα. Η πειραματική διάταξη, που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του RI, φαίνεται στο Σχήμα 5.14 [115].



Σχήμα 5.14 Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση του RI.

Οι UTF αισθητήρες εμβαπτίστηκαν πρώτα σε αποσταγμένο νερό και στη συνέχεια στα διαφορετικά διαλύματα ζάχαρης και αλκοολών. Το διαφορετικό RI του κάθε διαλύματος έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή της κορυφής του LSPR φάσματος εξασθένισης, το οποίο καταγράφεται σε πραγματικό χρόνο. Για να αποφευχθούν λάθος μετρήσεις ή αλλοίωση των διαλυμάτων, λόγω υπολειμμάτων από το προηγούμενο διάλυμα, που μετρήθηκε, ειδικά για την περίπτωση της ζάχαρης (Σχήμα 5.15), οι UTF αισθητήρες πριν από κάθε μέτρηση νέου διαλύματος εμβαπτίστηκαν σε αποσταγμένο νερό πολλές φορές, έτσι ώστε να καθαριστούν και να επανέρθουν στην αρχική τους κατάσταση.



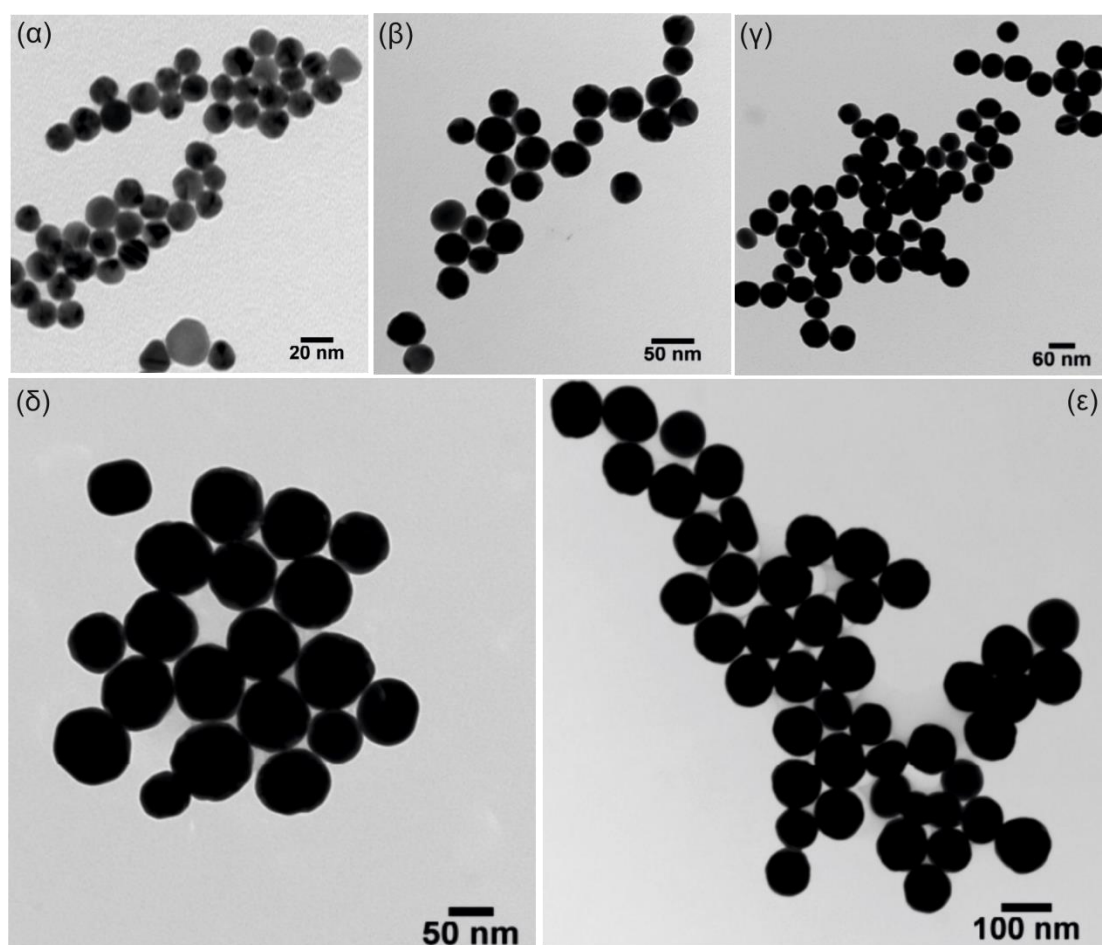
Σχήμα 5.15 Φωτογραφία ενός UTF αισθητήρα στον αέρα, μετά από μέτρηση RI διαλύματος ζάχαρης.

Προκειμένου να υπολογίσουμε την ευαισθησία του εκάστοτε UTF αισθητήρα, κάνουμε γραφική παράσταση της έντασης της LSPR κορυφής ως συνάρτηση του δείκτη διάθλασης. Υπολογίζοντας την κλίση από αυτή τη γραφική παράσταση βρίσκουμε την ευαισθησία $\Delta E/\Delta RI$. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί, ότι στη σχετική βιβλιογραφία των RI αισθητήρων κάποιες φορές για τον υπολογισμό της ευαισθησίας, χρησιμοποιείται η έκφραση του νόμου των Beer-Lambert με βάση τον δεκαδικό λογάριθμο $\Delta A/\Delta RI$ σε αντίθεση με εμάς, που χρησιμοποιούμε τον νεπέριο, όπως αναφέρθηκε και στο υποκεφάλαιο 5.3. Σε αυτή την περίπτωση για να είναι εφικτή η σύγκριση της ευαισθησίας αυτών των αισθητήρων με τους UTF αισθητήρες, που αναπτύξαμε με την TDLI τεχνική, πρέπει να χρησιμοποιηθεί η παρακάτω εξίσωση:

$$\Delta E/\Delta RI = 2.303 \cdot \Delta A/\Delta RI$$

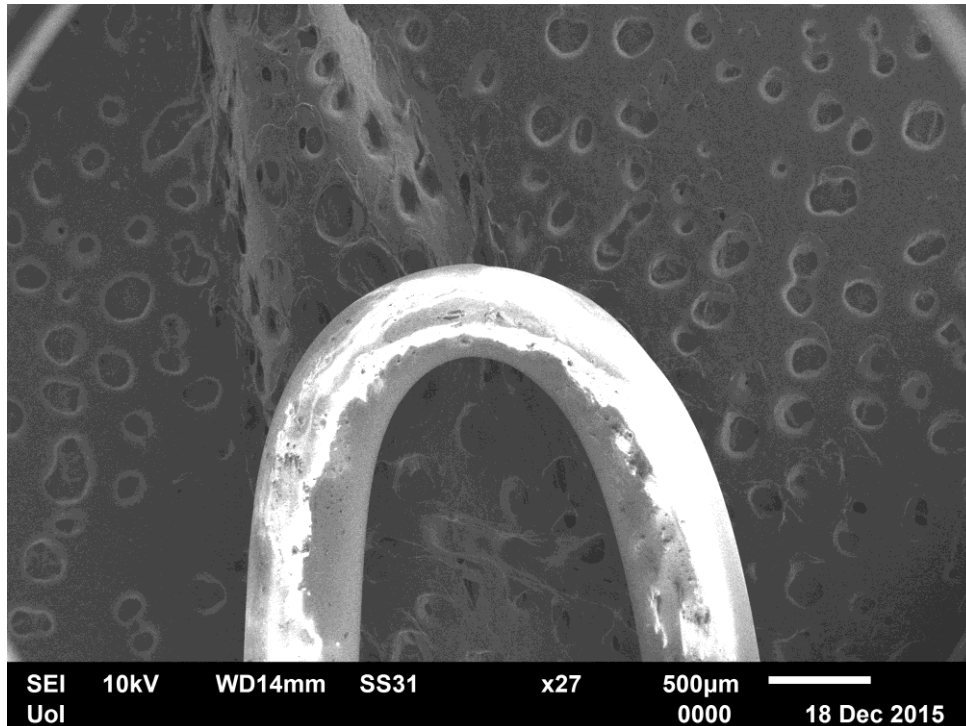
5.6 Χαρακτηρισμός νανოსωματιδίων και UTF αισθητήρων

Μια από τις ασφαλέστερες μεθόδους χαρακτηρισμού των νανοςωματιδίων και των σχηματισμών τους πάνω σε επιφάνειες, είναι η χρήση φωτογραφιών, που λαμβάνονται με τη μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (Scanning Electron Microscopy, SEM) και τη μικροσκοπία διέλευσης ηλεκτρονίων (Transmission Electron Microscopy, TEM). Για την παρούσα διατριβή, ο χαρακτηρισμός των κολλοειδών σφαιρικών νανοςωματιδίων χρυσού πραγματοποιήθηκε με φωτογραφίες TEM από την εταιρία nanoComposix με χρήση του συστήματος JEOL 1010 Transmission Electron Microscope (Σχήμα 5.16).



Σχήμα 5.16 Φωτογραφίες TEM των νανοςωματιδίων χρυσού που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή. (α) 20 nm, (β) 40 nm, (γ) 60 nm, (δ) 80 nm, (ε) 100 nm.

Ο χαρακτηρισμός των ακινητοποιημένων νανοςωματιδίων και των σχηματισμών τους πάνω στις UTF πριν και μετά την ακτινοβόληση τους, έγινε με φωτογραφίες SEM με χρήση του συστήματος JEOL JSM-6510LV SEM, το οποίο είναι εξοπλισμένο και με ειδικό ανιχνευτή (Energy Dispersive X-ray detector, EDX), για να πραγματοποιεί χημικές αναλύσεις. Στο Σχήμα 5.17 φαίνεται μία SEM φωτογραφία της κορυφής του UTF αισθητήρα.



Σχήμα 5.17 Φωτογραφία SEM της κορυφής ενός UTF αισθητήρα.

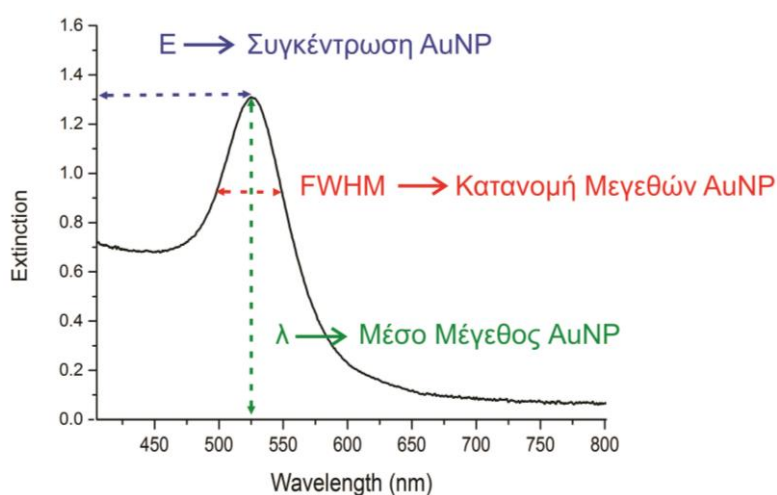
Για τον χαρακτηρισμό των UTF αισθητήρων με φωτογραφίες SEM κόβεται τμήμα της κορυφή τους (μήκους περίπου 1 cm), για να τοποθετηθεί στον θάλαμο του SEM συστήματος με αποτέλεσμα την καταστροφή τους.

Κεφάλαιο 6. Αποτελέσματα, ανάλυση και συζήτηση

6.1 Χαρακτηρισμός και μελέτη κολλοειδών διαλυμάτων AuNP

6.1.1 Εισαγωγή

Για την κατασκευή των LSPR αισθητήρων, επιλέχθηκε η χρήση κολλοειδών διαλυμάτων σφαιρικών νανოსωματιδίων χρυσού διαφορετικών μεγεθών. Οι κύριοι λόγοι αυτής της επιλογής είναι η εύκολη κατασκευή, αποθήκευση και χρήση τους. Για τη μελέτη και το χαρακτηρισμό αυτών των νανοςωματιδίων, πολύτιμο εργαλείο αποτελεί το LSPR φάσμα εξασθένησης. Από τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά του, μπορούμε να εξάγουμε σημαντικά συμπεράσματα. Πιο συγκεκριμένα: α) από το μήκος κύματος της κορυφής του LSPR μπορούμε να εκτιμήσουμε το μέσο μέγεθος των AuNP, β) από την τιμή της εξασθένησης της πλασματικής κορυφής να βγάλουμε συμπεράσματα για τη συγκέντρωση των νανοςωματιδίων και γ) από το εύρος της φασματικής κορυφής (FWHM) να εξάγουμε πληροφορίες για την κατανομή των μεγεθών τους. Τα παραπάνω φαίνονται σχηματικά για την περίπτωση του LSPR φάσματος εξασθένησης ενός κολλοειδούς διαλύματος σφαιρικών νανοςωματιδίων χρυσού διαμέτρου 40 nm στο Σχήμα 6.1.



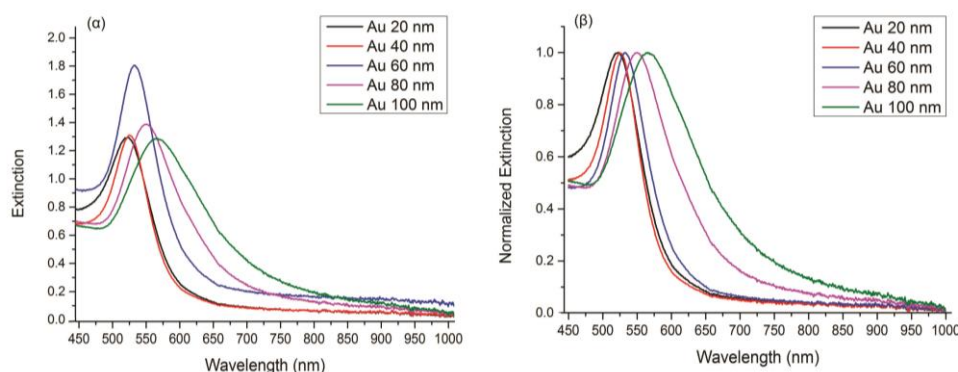
Σχήμα 6.1. LSPR φάσμα εξασθένησης κολλοειδούς διαλύματος σφαιρικών νανοςωματιδίων χρυσού διαμέτρου 40 nm, όπου δίνονται τα βασικά χαρακτηριστικά του και οι πληροφορίες, που εξάγονται από αυτά.

Μια ακόμα σημαντική πληροφορία, που μας δίνει το LSPR φάσμα εξασθένησης, είναι η ύπαρξη συσσωματωμάτων, που καταγράφεται με την εμφάνιση επιπλέον φασματικών ταινιών σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, όπως έχει αναφερθεί στο υποκεφάλαιο 2.4 (Σχήμα 2.10).

Η γνώση όλων των παραπάνω πληροφοριών είναι σημαντική για το σχεδιασμό και την κατασκευή των LSPR αισθητήρων, γιατί επηρεάζουν τις χαρακτηριστικές παραμέτρους λειτουργίας τους. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού και της μελέτης των κολλοειδών διαλυμάτων χρυσού, που χρησιμοποιήθηκαν.

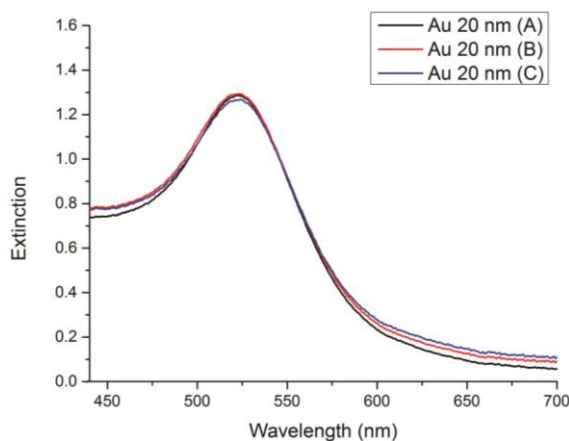
6.1.2 Αποτελέσματα, ανάλυση και συζήτηση

Για την ολοκλήρωση της παρούσας μελέτης, χρησιμοποιήθηκαν επτά διαφορετικές παρτίδες κolloειδών διαλυμάτων σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού διαφορετικών μεγεθών. Για το χαρακτηρισμό και τη μελέτη τους, χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη του Σχήματος 5.4 (υποκεφάλαιο 5.3) και καταγράφηκαν τα LSPR φάσματα εξασθένησης. Στο Σχήμα 6.2α, δίνονται τα φάσματα εξασθένησης μιας συγκεκριμένης παρτίδας κolloειδών διαλυμάτων.



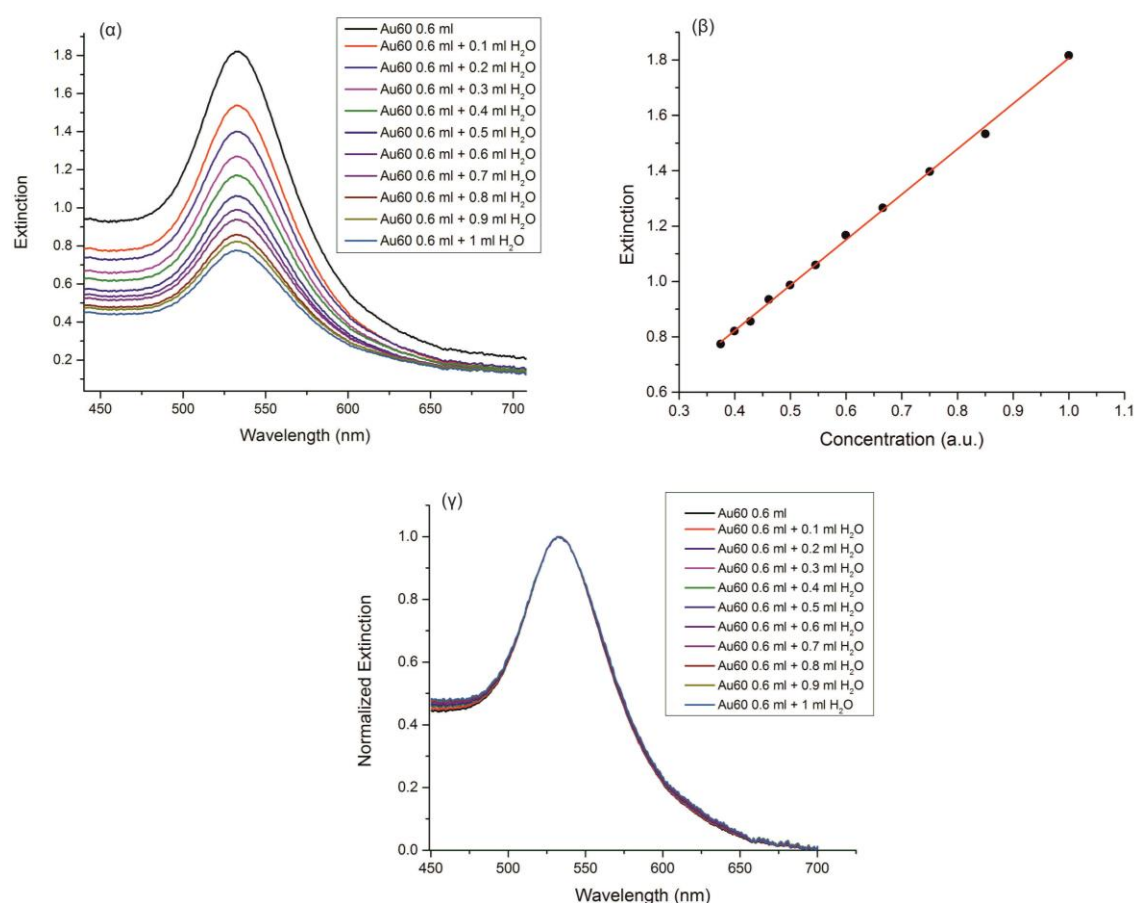
Σχήμα 6.2. (α) LSPR φάσματα εξασθένησης για πέντε διαφορετικά κolloειδή διαλύματα σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού. (β) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης κανονικοποιημένα ως προς τη μονάδα.

Από τα φάσματα αυτά προκύπτει, ότι όλα τα διαλύματα με διαφορετικά μεγέθη AuNP εκτός από την περίπτωση του διαλύματος των 20 nm, έχουν περίπου την ίδια συγκέντρωση νανοσωματιδίων και η πλασματική τους κορυφή μετατοπίζεται προς το ερυθρό καθώς αυξάνει το μέγεθός τους. Αυτό γίνεται ακόμα καλύτερα αντιληπτό από το Σχήμα 6.2β, όπου έχει γίνει η κανονικοποίησή τους ως προς τη μονάδα. Τα αποτελέσματα αυτά, που επαναλήφθηκαν για όλες τις παρτίδες AuNP, που χρησιμοποιήθηκαν, είναι σε πλήρη συμφωνία με τη θεωρία Mie. Ενδεικτικά στο Σχήμα 6.3 δίνεται το LSPR φάσμα εξασθένησης για τρία κolloειδή διαλύματα νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 20 nm από διαφορετικές παρτίδες.



Σχήμα 6.3. LSPR φάσματα εξασθένησης τριών κolloειδών διαλυμάτων χρυσού διαμέτρου 20 nm, διαφορετικών παρτίδων.

Για τη μελέτη της εξάρτησης της πλασμαονικής κορυφής από τη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων, τοποθετήθηκε στην κυψελίδα της πειραματικής διάταξης 0.6 ml κολλοειδές διάλυμα σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 60 nm και προσθέταμε σταδιακά 0.1 ml H_2O , μέχρι ο τελικός όγκος του κολλοειδούς διαλύματος να γίνει 1.6 ml καταγράφοντας τα φάσματα εξασθένησης. Τα φάσματα αυτά δίνονται στο Σχήμα 6.4α, ενώ στο Σχήμα 6.4β φαίνεται η γραμμική εξάρτηση της εξασθένησης της πλασμαονικής κορυφής, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των μεταλλικών νανοσωματιδίων μέσα στο κολλοειδές διάλυμα. Στο Σχήμα 6.4γ, όπου δίνονται τα φάσματα κανονικοποιημένα ως προς τη μονάδα, είναι προφανές, ότι η κατανομή των μεγεθών τους, καθώς και το μέσο μέγεθός τους, δεν έχει μεταβληθεί κατά τη διάρκεια αυτής της μελέτης, καθώς δεν έχει μεταβληθεί το FWHM και το μήκος κύματος, όπου καταγράφεται το μέγιστο της πλασμαονικής κορυφής τους.

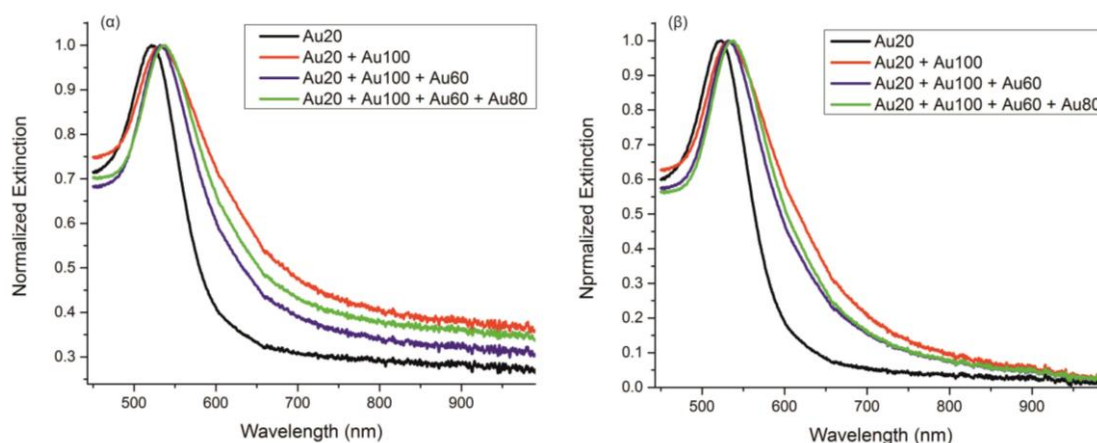


Σχήμα 6.4. (α) LSPR φάσματα εξασθένησης κατά τη μεταβολή της συγκέντρωσης AuNP διαμέτρου 60 nm. (β) Η γραμμική εξάρτηση της εξασθένησης της πλασμαονικής κορυφής ως συνάρτηση της συγκέντρωσης. (γ) LSPR φάσματα εξασθένησης κανονικοποιημένα ως προς τη μονάδα κατά τη μεταβολή της συγκέντρωσης AuNP διαμέτρου 60 nm.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης της ταυτόχρονης παρουσίας νανοσωματιδίων χρυσού, διαφορετικών μεγεθών στα LSPR φάσματα εξασθένησης. Στην κυψελίδα της πειραματικής διάταξης προστέθηκε 0.4 ml

κολλοειδές διάλυμα χρυσού διαμέτρου 20 nm και προστέθηκαν διαδοχικά 0.4 ml από τα κολλοειδή διαλύματα 100, 60, και 80 nm. Τα LSPR φάσματα εξασθένησης, κανονικοποιημένα ως προς τη μονάδα, δίνονται στο Σχήμα 6.5α. Από το σχήμα αυτό φαίνεται, ότι η ανάμειξη των διαφορετικών μεγεθών έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή του εύρους του LSPR φάσματος εξασθένησης. Πιο συγκεκριμένα για τα τέσσερα αυτά διαλύματα Au(20), Au(20+100), Au(20+100+60), Au(20+100+60+80) το FWHM τους μετρήθηκε 46.6, 67, 56.2, 60.4 αντίστοιχα. Τη μεγαλύτερη τιμή του FWHM την έχουμε για το διάλυμα Au(20+100). Πέρα από τη μεταβολή του εύρους των LSPR φασμάτων εξασθένησης στο σχήμα 6.5α παρατηρείται και μετατόπιση της εξασθένησης των πλασμονικών κορυφών προς το ερυθρό (μεγαλύτερα μήκη κύματος), που οφείλεται στην αλλαγή του μέσου μεγέθους των νανοσωματιδίων στο κάθε νέο κολλοειδές διάλυμα, που κατασκευάσαμε. Οι τιμές του μήκους κύματος, της πλασμονικής κορυφής για τα τέσσερα κολλοειδή διαλύματα, μετρήθηκαν 521.6, 533.4, 533.6, 536.5 nm αντίστοιχα. Για τα δυο κολλοειδή διαλύματα Au(20+100) και Au(20+100+60), όπου το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι 60 nm το μήκος κύματος είναι πρακτικά το ίδιο, ενώ για την περίπτωση του Au(20+100+60+80), όπου το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι 65 nm το μήκος κύματος, είναι μεγαλύτερο.

Για να επαληθεύσουμε όλα τα παραπάνω αποτελέσματα/συμπεράσματα, πήραμε τα LSPR φάσματα εξασθένησης των κολλοειδών διαλυμάτων χρυσού 20, 60, 80 και 100 nm και προσθέτοντάς τα, κατάλληλα μεταξύ τους, υπολογίσαμε τα ‘θεωρητικά’ LSPR φάσματα εξασθένησης για τα Au(20), Au(20+100), Au(20+100+60) και Au(20+100+60+80). Τα ‘θεωρητικά’ LSPR φάσματα εξασθένησης, κανονικοποιημένα ως προς τη μονάδα, δίνονται στο Σχήμα 6.5β.



Σχήμα 6.5. Πειραματική μελέτη ανάμειξης διαφορετικών μεγεθών AuNP. (α) LSPR φάσματα εξασθένησης κανονικοποιημένα ως προς την μονάδα για 20, 20+100, 20+100+60, 20+100+60+80 nm κολλοειδών διαλυμάτων σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού. (β) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης κανονικοποιημένα ως προς τη μονάδα για τα διαλύματα Au(20), Au(20+100), Au(20+100+60), Au(20+100+60+80), που προκύπτουν από την πρόσθεση των απομονομένων 20, 60, 80, 100 nm κολλοειδών διαλυμάτων σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού.

Για τα φάσματα αυτά μετρήθηκαν επίσης οι αντίστοιχες τιμές του FWHM και του μήκους κύματος, της πλασμαονικής κορυφής και συγκρίνοντάς τα με αυτά, που μετρήσαμε πειραματικά (πίνακας 6.1) φαίνεται, ότι υπάρχει πλήρη συμφωνία.

Πίνακας 6.1

Αποτελέσματα μελέτης ανάμειξης νανοσωματιδίων.

Κολλοειδές διάλυμα Au	Μέσο μέγεθος AuNP (nm)	Πειραματικά αποτελέσματα		‘Θεωρητικά’ αποτελέσματα	
		FWHM (nm)	λ (nm)	FWHM (nm)	λ (nm)
20	20	46.6	521.6	47	521.6
20+100	60	67	533.4	66.5	532.8
20+100+60	60	56.2	533.6	57	533.5
20+100+60+80	65	60.4	536.5	61	536.2

Ένα επιπλέον σημαντικό συμπέρασμα, που μπορεί να εξαχθεί από αυτή τη σύγκριση μεταξύ πειραματικών και ‘θεωρητικών’ αποτελεσμάτων είναι, ότι τα κολλοειδή διαλύματα, που κατασκευάσαμε, συμπεριφέρονται σαν να έχουν απομονωμένα τα νανοσωματίδια των διαφορετικών μεγεθών, χωρίς να αλληλεπιδρούν και να δημιουργούν συσσωματώματα.

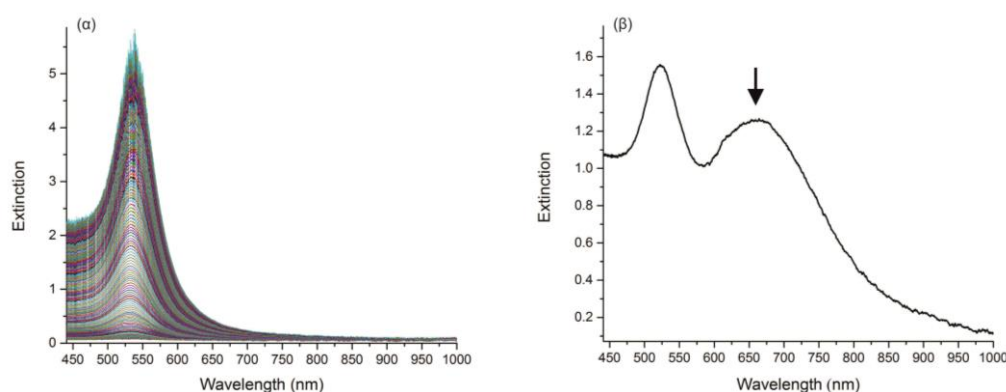
6.2 Εναπόθεση διαφορετικών μεγεθών AuNP στις UTF

6.2.1 Εισαγωγή

Η εναπόθεση των νανοσωματιδίων χρυσού πάνω στην οπτική ίνα, μέσω εμφάνισης (dip-coating) είναι μια τεχνική αυτό-οργάνωσης (self-assemble) σε υγρά, τα βασικά στάδια της οποίας παρουσιάστηκαν στο υποκεφάλαιο 4.4.3. Η τεχνική αυτή είναι απλή, γρήγορη και πλήρως ελεγχόμενη, αλλά χωρίς την κατάλληλη επεξεργασία της ίνας ή/και των νανοσωματιδίων με χημικά, οδηγεί αναπόφευκτα στην εμφάνιση συσσωματωμάτων. Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα πρωτόκολλα εναπόθεσης και οι συνακόλουθες μελέτες προκειμένου να βελτιστοποιήσουμε και να επιταχύνουμε την ακινητοποίηση των διαφορετικών μεγεθών νανοσωματιδίων χρυσού πάνω στις UTF. Για τη μελέτη και την ανάπτυξη των πρωτόκολλων εναπόθεσης των νανοσωματιδίων, πολύτιμο εργαλείο αποτέλεσε το LSPR φάσμα εξασθένησης, επιτρέποντας την καταγραφή και τον έλεγχο της όλης διαδικασίας σε πραγματικό χρόνο. Για την εναπόθεση των νανοσωματιδίων χρυσού πάνω στις UTF χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη του Σχήματος 5.5.

6.2.2 Μελέτη για την ανάπτυξη πρωτοκόλλων εναπόθεσης

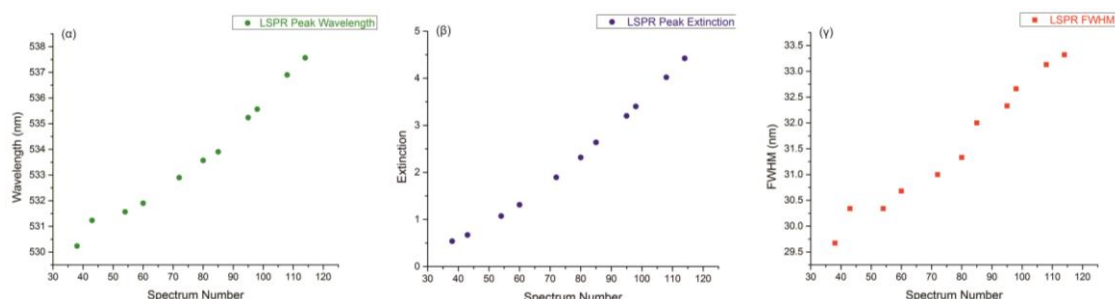
Από τις πρώτες μελέτες ακινητοποίησης νανοσωματιδίων, που πραγματοποιήσαμε, ήταν η εμφάνιση μιας UTF μέσα σε κολλοειδές διάλυμα νανοσωματιδίων χρυσού μεγέθους 40 nm για περίπου 11 h. Κατά τη διάρκεια της εμφάνισης, με τη βοήθεια της πειραματικής διάταξης καταγράφηκαν 200 LSPR φάσματα εξασθένησης ανά 200 s (200 φάσματα x 200 s = 40000 s ~11 h). Μετά το τέλος της εμφάνισης, η UTF αφέθηκε να στεγνώσει και καταγράφηκε το φάσμα εξασθένησης στον αέρα. Τα φάσματα εξασθένησης κατά τη διάρκεια της εμφάνισης μέσα στο κολλοειδές διάλυμα, καθώς και το φάσμα εξασθένησης μετά το πέρας της, φαίνονται στο Σχήμα 6.6.



Σχήμα 6.6. (α) LSPR φάσματα εξασθένησης κατά τη διάρκεια της εμφάνισης μιας UTF σε κολλοειδές διάλυμα χρυσού (καταγράφηκαν 200 φάσματα ανά 200 s). (β) Το LSPR φάσμα εξασθένησης της UTF στον αέρα μετά το τέλος της εμφάνισης, το βελάκι στο γράφημα υποδεικνύει την φασματική ταινία, που αποδίδεται στα συσσωματώματα.

Στο Σχήμα 6.6α, φαίνεται η εξέλιξη της εναπόθεσης των νανοσωματιδίων ως προς το χρόνο, κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης. Το μέγεθος της πλασμονικής κορυφής αυξάνει συνεχώς κάτι που δείχνει, ότι αυξάνει ο αριθμός των νανοσωματιδίων, που ακινητοποιούνται πάνω στην ίνα. Τα τελευταία φάσματα επίσης δείχνουν, ότι η ένταση της πλασμονικής κορυφής φτάνει σε κορεσμό για τιμές της εξασθένησης κοντά στην τιμή 6. Όσον αφορά στο LSPR φάσμα εξασθένησης της UTF στον αέρα μετά το τέλος της εμβάπτισης (Σχήμα 6.6β), φαίνεται καθαρά η φασματική ταινία, που αποδίδεται στην δημιουργία συσσωματωμάτων, πάνω στην ίνα. Αυτό το φασματικό χαρακτηριστικό δεν είναι άμεσα εμφανές, όταν η UTF είναι εμβαπτισμένη μέσα στο κολλοειδές διάλυμα, λόγω του ότι η πλασμονική κορυφή είναι πολύ πιο ευαίσθητη στις αλλαγές του δείκτη διάθλασης σε σύγκριση με τη φασματική ταινία, που οφείλεται στα συσσωματώματα. Έτσι όταν η UTF είναι εμβαπτισμένη στο κολλοειδές διάλυμα με δείκτη διάθλασης περίπου 1.3, ο λόγος της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής σε σχέση με την εξασθένηση της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων, είναι πολύ μεγαλύτερος από όταν η UTF βρίσκεται στον αέρα ($n=1$).

Για να μπορέσουμε να εξάγουμε συμπεράσματα για το μήκος κύματος, όπου καταγράφεται το μέγιστο της πλασμονικής κορυφής, καθώς και για το FWHM του φάσματος εξασθένησης κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης, επιλέχθηκαν από τα 200 φάσματα κάποια ενδιάμεσα, έτσι ώστε η πλασμονική κορυφή να είναι εμφανής και χωρίς να παρουσιάζεται κορεσμός. Οι τιμές του μήκους κύματος, που είναι κεντραρισμένη η πλασμονική κορυφή, οι τιμές της εξασθένησης και το FWHM του φάσματος εξασθένησης αυτών των φασμάτων, δίνονται στο Σχήμα 6.7.

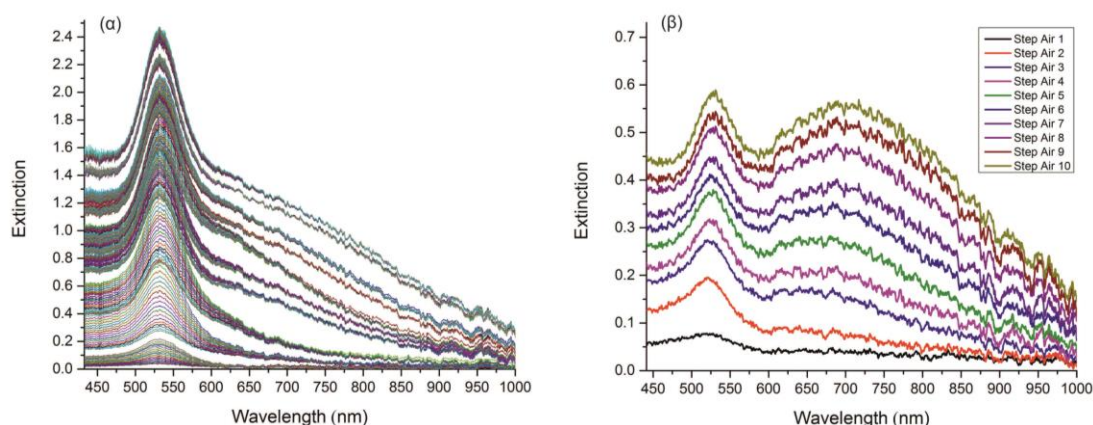


Σχήμα 6.7. Μεταβολή (α) του μήκους κύματος, που είναι κεντραρισμένη η πλασμονική κορυφή, (β) της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής και (γ) του FWHM του LSPR φάσματος εξασθένησης για 11 φάσματα κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης της UTF μέσα σε κολλοειδές διάλυμα AuNP 40 nm.

Από τις γραφικές παραστάσεις του Σχήματος 6.7 φαίνεται καθαρά η μεταβολή των τριών αυτών ποσοτήτων κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης της ίνας μέσα στο κολλοειδές διάλυμα των νανοσωματιδίων χρυσού. Πιο συγκεκριμένα από το Σχήμα 6.7α φαίνεται, ότι η πλασμονική κορυφή μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, ενώ ταυτόχρονα αυξάνει η εξασθένηση της (Σχήμα 6.7β) και το FWHM του LSPR φάσματος εξασθένησης (Σχήμα 6.7γ). Όλα τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα συνηγορούν με τα θεωρητικά προβλεπόμενα (υποκεφάλαιο 2.4), ότι στην αρχή της εναπόθεσης οι αποστάσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων, που ακινητοποιούνται πάνω

στην ίνα, είναι τέτοιες ώστε να μην έχουμε το φαινόμενο της πλασμονικής σύζευξης ($S > 2.5D$). Καθώς όμως ο αριθμός τους αυξάνει κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης, αυτή η συνθήκη παύει να ισχύει με αποτέλεσμα τη μετατόπιση της LSPR κορυφής προς το ερυθρό, τη διαπλάτυνσή της και την εμφάνιση ακόμα μιας φασματικής ταινίας σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η εμφάνιση των συσσωματωμάτων πάνω στις οπτικές ίνες μετά το τέλος της διαδικασίας εναπόθεσης επαληθεύτηκε και με φωτογραφίες SEM, που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια, καταδεικνύοντας τη χρησιμότητα των LSPR φασμάτων εξασθένησης για τον έλεγχο σε πραγματικό χρόνο της διαδικασίας εναπόθεσης των νανοσωματιδίων πάνω στις UTF.

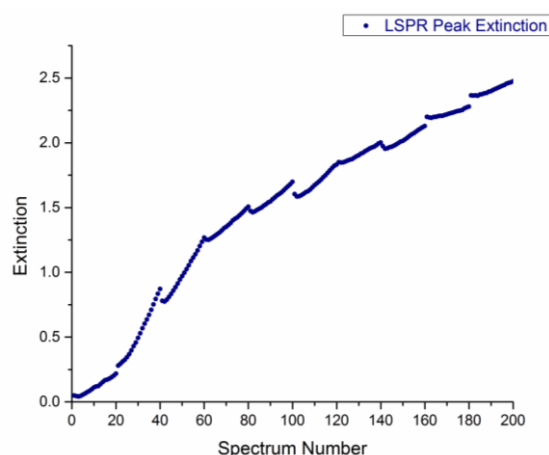
Στη συνέχεια, προκειμένου να μελετήσουμε περαιτέρω την διαδικασία της εναπόθεσης των AuNP πάνω στις ίνες μια UTF εμβαπτίστηκε μέσα στο ίδιο κολλοειδές διάλυμα της προηγούμενης μελέτης για τον ίδιο χρόνο (περίπου 11 h) και καταγράφηκαν επίσης 200 LSPR φάσματα εξασθένησης ανά 200 s με την διαφορά, ότι ανά 20 φάσματα η UTF αφαιρούνταν από το κολλοειδές διάλυμα και καταγραφόταν το φάσμα εξασθένησής της στον αέρα. Τα φάσματα εξασθένησης κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης μέσα στο κολλοειδές διάλυμα, καθώς και τα φάσματα εξασθένησης στον αέρα, δίνονται στο Σχήμα 6.8.



Σχήμα 6.8. (α) LSPR φάσματα εξασθένησης κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης μιας UTF σε κολλοειδές διάλυμα χρυσού (καταγράφηκαν 200 φάσματα ανά 200 s). (β) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης της UTF στον αέρα διακόπτοντας τη διαδικασία εμβάπτισης ανά 20 φάσματα, που η UTF είναι εμβαπτισμένη στο κολλοειδές διάλυμα.

Στο Σχήμα 6.8α, φαίνεται η εξέλιξη της εναπόθεσης των νανοσωματιδίων ως προς το χρόνο, κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης, καθώς παρεμβάλλονται και μετρήσεις του φάσματος εξασθένησης της UTF στον αέρα. Είναι προφανές, ότι η διαδικασία της απομάκρυνσης της ίνας από το κολλοειδές διάλυμα και το στέγνωμα της, ώστε να καταγράφει το φάσμα στον αέρα, επηρεάζει καταλυτικά την όλη διαδικασία. Πιο συγκεκριμένα η αύξηση της έντασης της φασματικής ταινίας σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, που οφείλεται στα συσσωματώματα, είναι πλέον ευδιάκριτη σε αντίθεση με την προηγούμενη μελέτη (Σχήμα 6.6α). Επιπλέον, από τα φάσματα εξασθένησης στον αέρα (Σχήμα 6.8β) φαίνεται το σταδιακό ‘χτίσιμο’ της φασματικής ταινίας, όπου φτάνει να γίνεται ισοϋψής με την πλασμονική κορυφή.

Η εξασθένηση της πλασμονικής κορυφής, όσο η UTF είναι εμβαπτισμένη στο κολλοειδές διάλυμα, δίνεται στο Σχήμα 6.9. Από αυτό το σχήμα προκύπτει, ότι η μεταβολή της δεν είναι γραμμική, όπως στην προηγούμενη μελέτη και παρουσιάζει και ασυνέχειες, όταν παρεμβάλλονται οι μετρήσεις του φάσματος εξασθένησης στον αέρα. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη, ότι κατά τη διαδικασία της επαναεμβάπτισης στο κολλοειδές διάλυμα, όσα νανοσωματίδια δεν έχουν ακινητοποιηθεί σταθερά πάνω στην ίνα αποκολλούνται και επιστρέφουν στο κολλοειδές διάλυμα.



Σχήμα 6.9. Μεταβολή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης της UTF μέσα σε κολλοειδές διάλυμα AuNP 40 nm, όπου η διαδικασία διακόπτεται ανά 20 φάσματα, για να παρεμβληθούν μετρήσεις του φάσματος εξασθένησης της UTF στον αέρα.

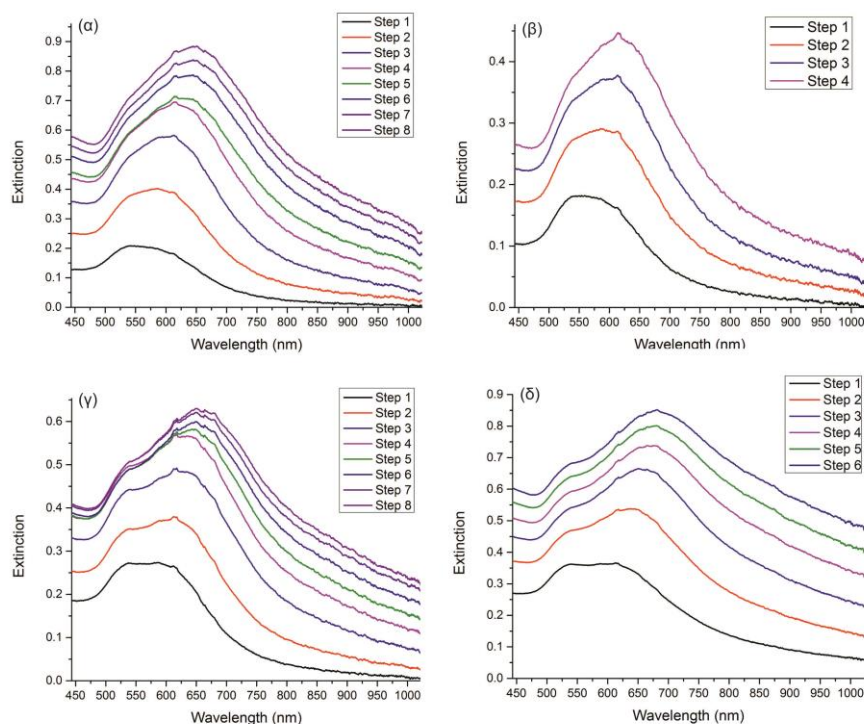
Συγκρίνοντας περεταίρω τις δυο αυτές μελέτες (συνεχόμενη και επαναλαμβανόμενη εμβάπτιση) φαίνεται, ότι η δημιουργία των συσσωματωμάτων είναι αναπόφευκτη, όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο καθώς ούτε η ίνα, ούτε τα νανοσωματίδια έχουν υποστεί κάποια επιπλέον επεξεργασία, ώστε αυτή να αποτραπεί. Δίνεται όμως η δυνατότητα, μέσω του ελέγχου του χρόνου συνεχόμενης εμβάπτισης και του αριθμού των επαναλαμβανόμενων εμβαπτίσεων, να υπάρχει έλεγχος της πλασμονικής κορυφής και της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων αντίστοιχα.

Αξιοποιώντας τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα και επιλέγοντας κατάλληλα τον χρόνο συνεχόμενης εμβάπτισης, τον αριθμό επαναλαμβανόμενων εμβαπτίσεων, καθώς και την ταχύτητα εμβάπτισης, αναπτύξαμε πρωτόκολλα εναπόθεσης των διαφορετικών μεγεθών νανοσωματιδίων χρυσού πάνω στις UTF, που παρουσιάζονται στη συνέχεια. Ο βασικός στόχος όλων των πρωτοκόλλων εμβάπτισης, που αναπτύξαμε, αφού η δημιουργία των συσσωματωμάτων είναι αναπόφευκτη, είναι η μείωση του χρόνου της διαδικασίας εναπόθεσης και ο έλεγχος της μορφής του LSPR φάσματος εξασθένησης. Ελέγχοντας την μορφή του LSPR φάσματος εξασθένησης, δηλαδή την τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής και της φασματικής ταινίας, που αντιστοιχεί στα συσσωματώματα, έχουμε μια ποιοτική ένδειξη για τον αριθμό των νανοσωματιδίων, που έχουν ακινητοποιηθεί πάνω στην UTF, χωρίς την χρήση φωτογραφιών SEM, που δυστυχώς απαιτεί την καταστροφή των UTF αισθητήρων.

6.2.3 Εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 20 nm στις UTF

Για την εναπόθεση των νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 20 nm πάνω στις UTF χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη του Σχήματος 5.5. Κατά τη διάρκεια της μελέτης για την ανάπτυξη του κατάλληλου πρωτόκολλου εναπόθεσης για το συγκεκριμένο μέγεθος, το κοινό αποτέλεσμα για όλες τις UTF, που χρησιμοποιήθηκαν για την ακινητοποίηση των AuNP 20 nm πάνω τους, είναι ότι σε όλα τα LSPR φάσματα εξασθένησης, που καταγράφηκαν κατά την διάρκεια της διαδικασίας εναπόθεσης, η πλασμονική κορυφή και η φασματική ταινία, που οφείλεται στα συσσωματώματα, επικαλύπτονται. Η επικάλυψη αυτή εμφανίζεται ακόμα και από την πρώτη εμφύπτιση της UTF μέσα στο κολλοειδές διάλυμα των AuNP 20 nm. Αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί από το γεγονός, ότι εν γένει η ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων και η αυτό-οργάνωση τους πάνω σε επιφάνειες, είναι πιο εύκολη όσο μικραίνει το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Έτσι, καθώς αυξάνει ο αριθμός των νανοσωματιδίων, που ακινητοποιούνται πάνω στην ίνα, έχουμε πιο γρήγορα την εμφάνιση συσσωματωμάτων.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, ο βασικός στόχος για την ανάπτυξη του κατάλληλου πρωτόκολλου εναπόθεσης για τα AuNP 20 nm, είναι η επιτάχυνση της διαδικασίας εναπόθεσης και η αύξηση της τιμής της εξασθένησης για το συνολικό φάσμα (πλασμονική κορυφή + φάσμα λόγω συσσωματωμάτων). Στο Σχήμα 6.10 παρουσιάζονται τα LSPR φάσματα εξασθένησης όλων των κύκλων εναπόθεσης για τέσσερις UTF.



Σχήμα 6.10. LSPR φάσματα εξασθένησης στον αέρα, όλων των κύκλων εναπόθεσης για τέσσερις UTF (20 nm): (α) UTF-66, (β) UTF-84, (γ) UTF-92, (δ) UTF-94. Η συνολική διάρκεια του κάθε κύκλου είναι 10 min.

Το πρωτόκολλο, που αναπτύξαμε για την εναπόθεση του συγκεκριμένο μεγέθους πάνω στις UTF, αποτελείται από συγκεκριμένους κύκλους. Ο κάθε κύκλος περιλαμβάνει μια σειρά διαδοχικών σταδίων: α) πρώτα η UTF εμβαπτίζεται σε αποσταγμένο νερό και ακολουθεί, β) η εμβάπτιση της σε διάλυμα αιθυλικής αλκοόλης, γ) στη συνέχεια η UTF εμβαπτίζεται 50 συνεχόμενες φορές μέσα στο κολλοειδές διάλυμα, με ταχύτητα περίπου 3 cm/sec και δ) στο τελικό στάδιο έχουμε την εμβάπτιση και παραμονή της μέσα στο κολλοειδές διάλυμα για 5 min. Ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων κύκλων εξαρτάται από την τιμή της εξασθένησης του συνολικού φάσματος, που θέλουμε να έχουμε. Η συνολική διάρκεια του κάθε κύκλου μετρήθηκε περίπου 10 min.

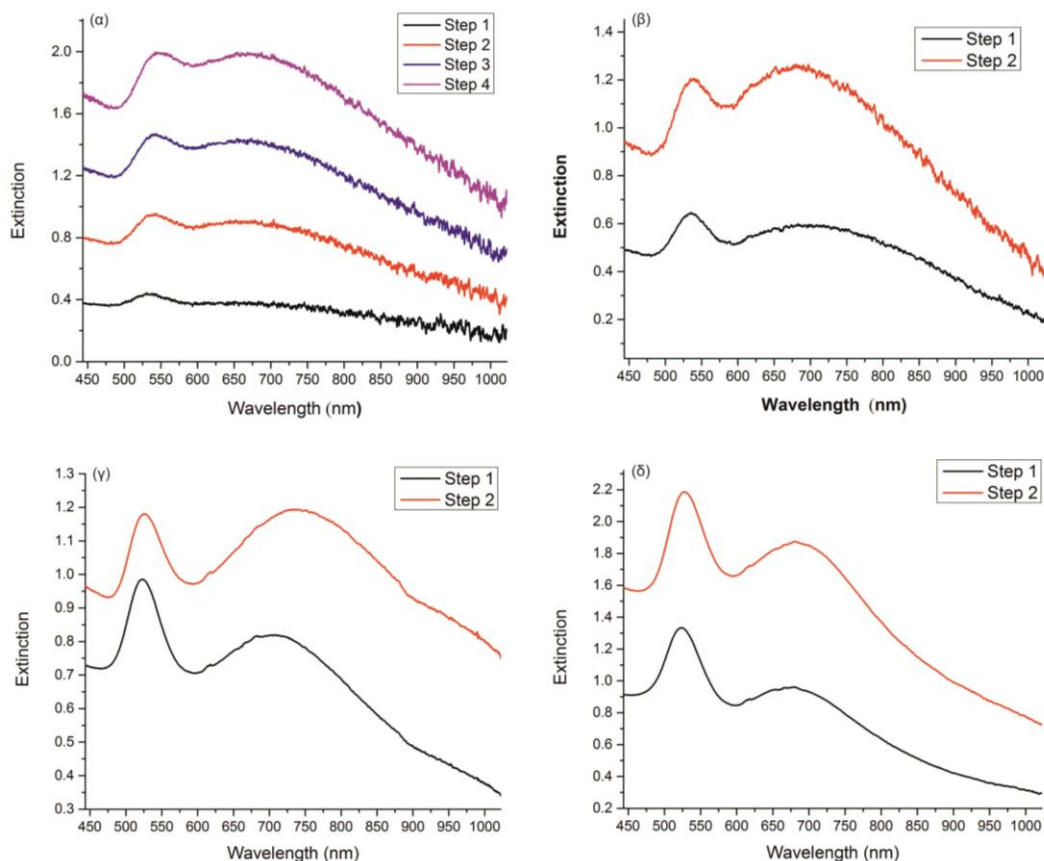
Στο Σχήμα 6.10 φαίνεται η επικάλυψη της πλασμονικής κορυφής και της φασματικής ταινίας, που οφείλεται στα συσσωματώματα από τον πρώτο κύκλο της διαδικασίας της εμβάπτισης και των τεσσάρων UTF στο κολλοειδές διάλυμα AuNP διαμέτρου 20 nm. Το αποτέλεσμα αυτό καταδεικνύει την αδυναμία ακινητοποίησης νανοσωματιδίων μικρών διαστάσεων (<20 nm) σε επιφάνειες προκειμένου να κατασκευαστούν LSPR αισθητήρες, όπου εν γένει απαιτούνται επιστρώσεις απομονωμένων νανοσωματιδίων. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος, που αποφεύγεται η χρήση τους, ειδικά στις μεθόδους υγρής αυτό-οργάνωσης, παρόλο που σε κάποιες εφαρμογές βίο-αισθητήρων λόγω μεγέθους αλληλεπιδρούν καλύτερα με του αντίστοιχου μεγέθους αναλύτες. Η επεξεργασία της ίνας και των νανοσωματιδίων με χρήση χημικών και η επικάλυψη των νανοσωματιδίων με άλλα υλικά περιορίζει εν μέρει το πρόβλημα της δημιουργίας των συσσωματωμάτων, αλλά μειώνει δραματικά τις παραμέτρους λειτουργίας αυτών των αισθητήρων.

6.2.4 Εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 40 nm στις UTF

Για την εναπόθεση των νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 40 nm πάνω στις UTF ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική μέθοδος με την περίπτωση των AuNP 20 nm. Κατά τη διάρκεια της μελέτης ανάπτυξης του κατάλληλου πρωτοκόλλου για το συγκεκριμένο μέγεθος νανοσωματιδίων, λόγω του ότι η πλασμονική κορυφή και η φασματική ταινία, που οφείλεται στα συσσωματώματα, είναι διακριτές (σε αντίθεση με την περίπτωση των AuNP 20 nm), οι βασικοί στόχοι για την ανάπτυξη του κατάλληλου πρωτόκολλου εναπόθεσης, είναι η επιτάχυνση της διαδικασίας και ο έλεγχος της τιμής της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής και της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων.

Το πρωτόκολλο που αναπτύξαμε, αποτελείται από συγκεκριμένους κύκλους. Ο κάθε κύκλος περιλαμβάνει μια σειρά διαδοχικών σταδίων: α) πρώτα η UTF εμβαπτίζεται σε αποσταγμένο νερό και ακολουθεί, β) η εμβάπτιση της σε διάλυμα αιθυλικής αλκοόλης, γ) στη συνέχεια η UTF εμβαπτίζεται 50 συνεχόμενες φορές μέσα στο κολλοειδές διάλυμα, με ταχύτητα περίπου 2.5 cm/sec και δ) στο τελικό στάδιο έχουμε την εμβάπτιση και παραμονή της μέσα στο κολλοειδές διάλυμα για 5 min. Ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων κύκλων εξαρτάται από την τιμή της

εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής και της φασματικής μπάντας των συσσωματωμάτων, που θέλουμε να έχουμε. Η συνολική διάρκεια του κάθε κύκλου είναι περίπου 11 min. Στο Σχήμα 6.11 δίνονται τα LSPR φάσματα εξασθένησης όλων των κύκλων εναπόθεσης για τέσσερις UTF.

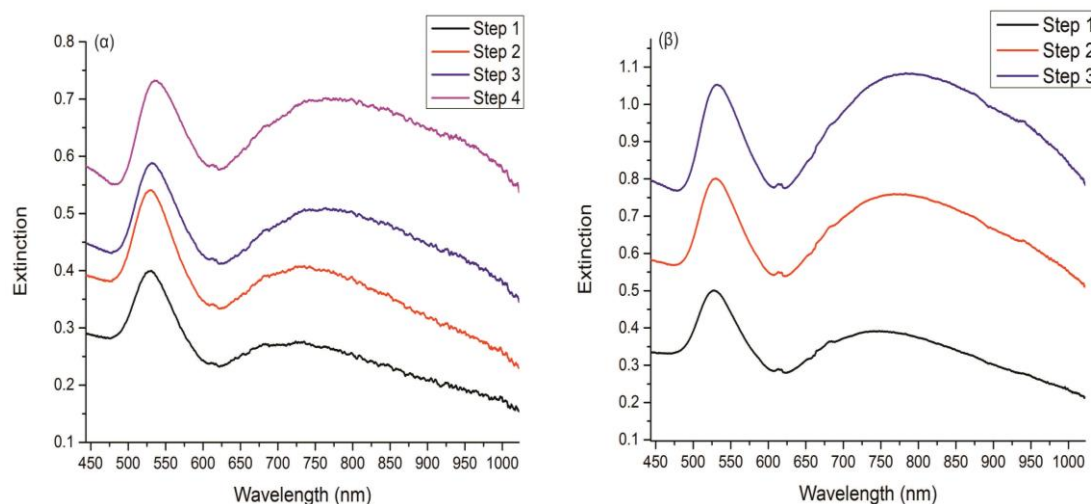


Σχήμα 6.11. LSPR φάσματα εξασθένησης στον αέρα, όλων των κύκλων εναπόθεσης για τέσσερις UTF (40 nm): (α) UTF-20, (β) UTF-27, (γ) UTF-87, (δ) UTF-102. Η συνολική διάρκεια του κάθε κύκλου είναι 11 min.

6.2.5 Εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 60 nm στις UTF

Οι βασικοί στόχοι για την ανάπτυξη του κατάλληλου πρωτοκόλλου εναπόθεσης των νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 60 nm πάνω στις UTF, όπως και στην περίπτωση των 40 nm, είναι η επιτάχυνση της διαδικασίας και ο έλεγχος της τιμής της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής και της φασματικής μπάντας των συσσωματωμάτων. Το πρωτόκολλο που αναπτύξαμε, αποτελείται από συγκεκριμένους κύκλους. Ο κάθε κύκλος περιλαμβάνει μια σειρά διαδοχικών σταδίων: α) πρώτα η UTF εμβαπτίζεται σε αποσταγμένο νερό και ακολουθεί, β) η εμβάπτιση της σε διάλυμα αιθυλικής αλκοόλης, γ) στη συνέχεια η UTF εμβαπτίζεται 50 συνεχόμενες φορές μέσα στο κολλοειδές διάλυμα, με ταχύτητα περίπου 2 cm/sec και δ) στο τελικό στάδιο έχουμε την εμβάπτιση και παραμονή της μέσα στο κολλοειδές διάλυμα για 6 min. Ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων κύκλων

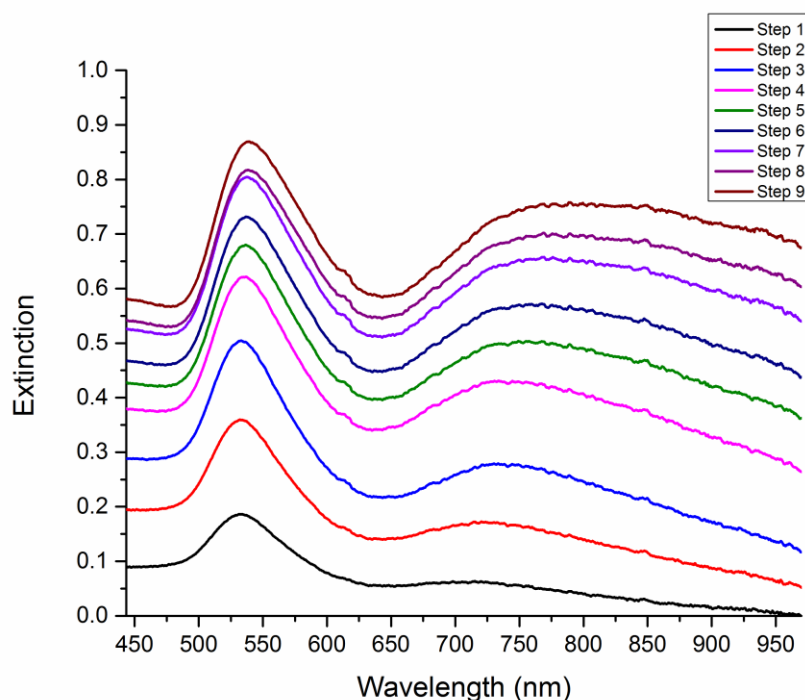
εξαρτάται από την τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής και της φασματικής μπάντας των συσσωματωμάτων, που θέλουμε να έχουμε. Η συνολική διάρκεια του κάθε κύκλου είναι 13 min. Στο Σχήμα 6.12 δίνονται τα LSPR φάσματα εξασθένησης όλων των κύκλων εναπόθεσης για δύο UTF.



Σχήμα 6.12. LSPR φάσματα εξασθένησης στον αέρα, όλων των κύκλων εναπόθεσης για δύο UTF (60 nm): (α) UTF-85, (β) UTF-90. Η συνολική διάρκεια του κάθε κύκλου είναι 13 min.

6.2.6 Εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 80 nm στις UTF

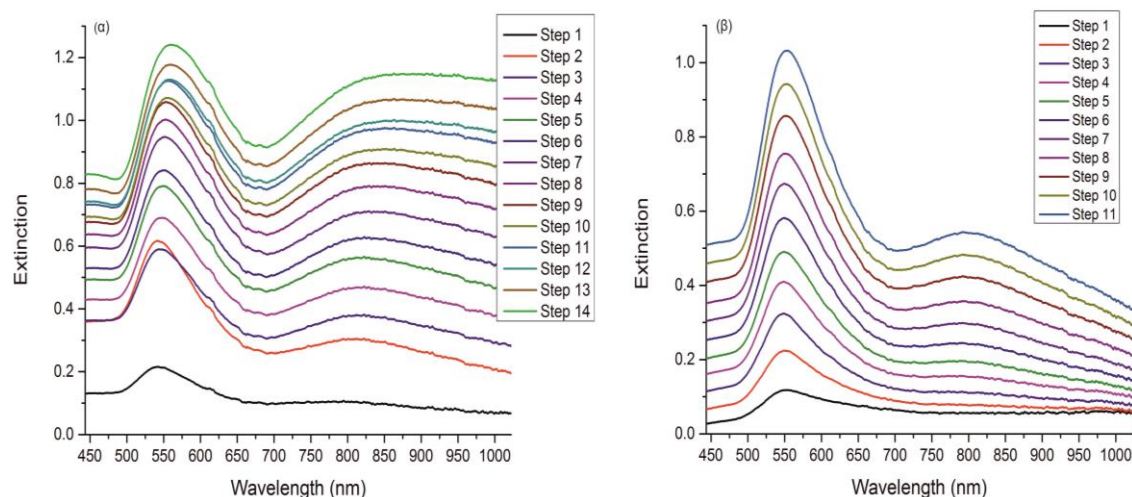
Για την εναπόθεση των νανοσωματιδίων χρυσού διαμέτρου 80 nm, πάνω στις UTF, το πρωτόκολλο που αναπτύξαμε, είναι παρόμοιο με τις προηγούμενες περιπτώσεις AuNP με κάποιες τροποποιήσεις. Πιο συγκεκριμένα αποτελείται από κύκλους, που περιλαμβάνουν μια σειρά διαδοχικών σταδίων: α) πρώτα η UTF εμβαπτίζεται σε αποσταγμένο νερό και ακολουθεί, β) η εμβάπτιση της σε διάλυμα αιθυλικής αλκοόλης, γ) στη συνέχεια η UTF εμβαπτίζεται 60 συνεχόμενες φορές μέσα στο κολλοειδές διάλυμα, με ταχύτητα περίπου 1.5 cm/sec και δ) στο τελικό στάδιο έχουμε την εμβάπτιση και παραμονή της μέσα στο κολλοειδές διάλυμα για 7 min. Ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων κύκλων εξαρτάται από την τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής και της φασματικής μπάντας των συσσωματωμάτων, που θέλουμε να έχουμε. Η συνολική διάρκεια του κάθε κύκλου είναι περίπου 16 min. Στο Σχήμα 6.13 δίνονται τα LSPR φάσματα εξασθένησης όλων των κύκλων εναπόθεσης για μία UTF, όπου ακολουθήθηκε το παραπάνω πρωτόκολλο.



Σχήμα 6.13. LSPR φάσματα εξασθένησης στον αέρα, όλων των κύκλων εναπόθεσης για τη UTF-88 (80 nm). Η συνολική διάρκεια του κάθε κύκλου είναι 16 min.

6.2.7 Εναπόθεση νανოსωματιδίων χρυσού διαμέτρου 100 nm στις UTF

Κατά τη διάρκεια της μελέτης ανάπτυξης του κατάλληλου πρωτοκόλλου εναπόθεσης των νανოსωματιδίων χρυσού διαμέτρου 100 nm πάνω στις UTF, οι βασικοί στόχοι παραμένουν οι ίδιοι όπως και σε όλες τις άλλες περιπτώσεις νανοςωματιδίων (πλην των 20 nm) και είναι η επιτάχυνση της διαδικασίας και ο έλεγχος της τιμής της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής και της φασματικής μπάντας των συσσωματωμάτων. Το τροποποιημένο πρωτόκολλο εναπόθεσης στο οποίο καταλήξαμε αποτελείται από συγκεκριμένους κύκλους, που περιλαμβάνουν μια σειρά διαδοχικών σταδίων: α) πρώτα η UTF εμβαπτίζεται σε αποσταγμένο νερό και ακολουθεί, β) η εμβάπτιση της σε διάλυμα αιθυλικής αλκοόλης, γ) στη συνέχεια η UTF εμβαπτίζεται 70 συνεχόμενες φορές μέσα στο κολλοειδές διάλυμα, με ταχύτητα περίπου 1 cm/sec και δ) στο τελικό στάδιο έχουμε την εμβάπτιση και παραμονή της μέσα στο κολλοειδές διάλυμα για 10 min. Ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων κύκλων εξαρτάται από την τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής και της φασματικής μπάντας των συσσωματωμάτων, που θέλουμε να έχουμε τελικά. Η συνολική διάρκεια του κάθε κύκλου μετρήθηκε περίπου 26 min. Στο Σχήμα 6.14 δίνονται τα LSPR φάσματα εξασθένησης όλων των κύκλων εναπόθεσης για δύο UTF, όπου ακολουθήθηκε το παραπάνω πρωτόκολλο.



Σχήμα 6.14. LSPR φάσματα εξασθένησης στον αέρα, όλων των κύκλων εναπόθεσης για δύο UTF (100 nm): (α) UTF-91, (β) UTF-111. Η συνολική διάρκεια του κάθε κύκλου είναι 26 min.

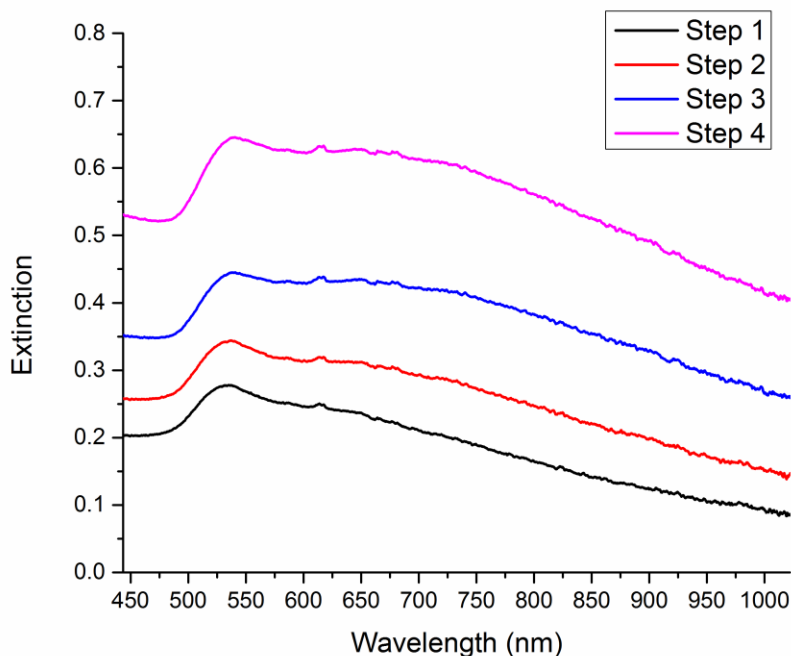
Η χρονική διάρκεια του κάθε κύκλου σε συνδυασμό με τον αριθμό των κύκλων, που απαιτούνται για την εναπόθεση των AuNP 100 nm, καθιστούν τη διαδικασία εναπόθεσης του συγκεκριμένου μεγέθους ως την πιο χρονοβόρα (περίπου 4.5 με 6 h). Παρόλα αυτά ο χρόνος αυτός είναι πολύ μικρότερος από το να αφήναμε την UTF εμβαπτισμένη στο κολλοειδές διάλυμα, αφού και οι δοκιμές, που έγιναν για χρόνο εμβάπτισης 24 h, έδωσαν τιμές τις εξασθένησης της πλασματικής κορυφής κάτω από 0.4.

6.2.8 Εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού διαφορετικών διαμέτρων στις UTF

Σε όλες τις προηγούμενες μελέτες για τη διερεύνηση του κατάλληλου πρωτόκολλου εναπόθεσης όλα τα κολλοειδή διαλύματα, που χρησιμοποιήθηκαν, έχουν πολύ στενές κατανομές μεγεθών. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε ένα κολλοειδές διάλυμα, που κατασκευάστηκε από την ανάμειξη διαφορετικών μεγεθών, ώστε να μελετήσουμε τη διαδικασία της εναπόθεσης από μεγάλες κατανομές μεγεθών. Πιο συγκεκριμένα αναμείξαμε 1 ml από τα 20, 40, 60, 80 και 100 nm κολλοειδών διαλυμάτων σφαιρικών AuNP, που χρησιμοποιήθηκαν στις προηγούμενες μελέτες. Όπως παρουσιάσαμε στο υποκεφάλαιο 6.1.2 το LSPR φάσμα εξασθένησης ενός τέτοιου διαλύματος είναι διαφορετικό από ότι αυτά με τις στενές κατανομές μεγεθών.

Το πρωτόκολλο εναπόθεσης στο οποίο καταλήξαμε για το συγκεκριμένο διάλυμα, αποτελείται από συγκεκριμένους κύκλους, που περιλαμβάνουν μια σειρά διαδοχικών σταδίων: α) πρώτα η UTF εμβαπτίζεται σε αποσταγμένο νερό και ακολουθεί, β) η εμβάπτιση της σε διάλυμα αιθυλικής αλκοόλης, γ) στη συνέχεια η UTF εμβαπτίζεται 50 συνεχόμενες φορές μέσα στο κολλοειδές διάλυμα, με ταχύτητα

περίπου 1.5 cm/sec και δ) στο τελικό στάδιο έχουμε την εμφάνιση και παραμονή της μέσα στο κολλοειδές διάλυμα για 10 min. Στο Σχήμα 6.15 δίνονται τα LSPR φάσματα εξασθένησης όλων των κύκλων εναπόθεσης για μία UTF, όπου ακολουθήθηκε το παραπάνω πρωτόκολλο.

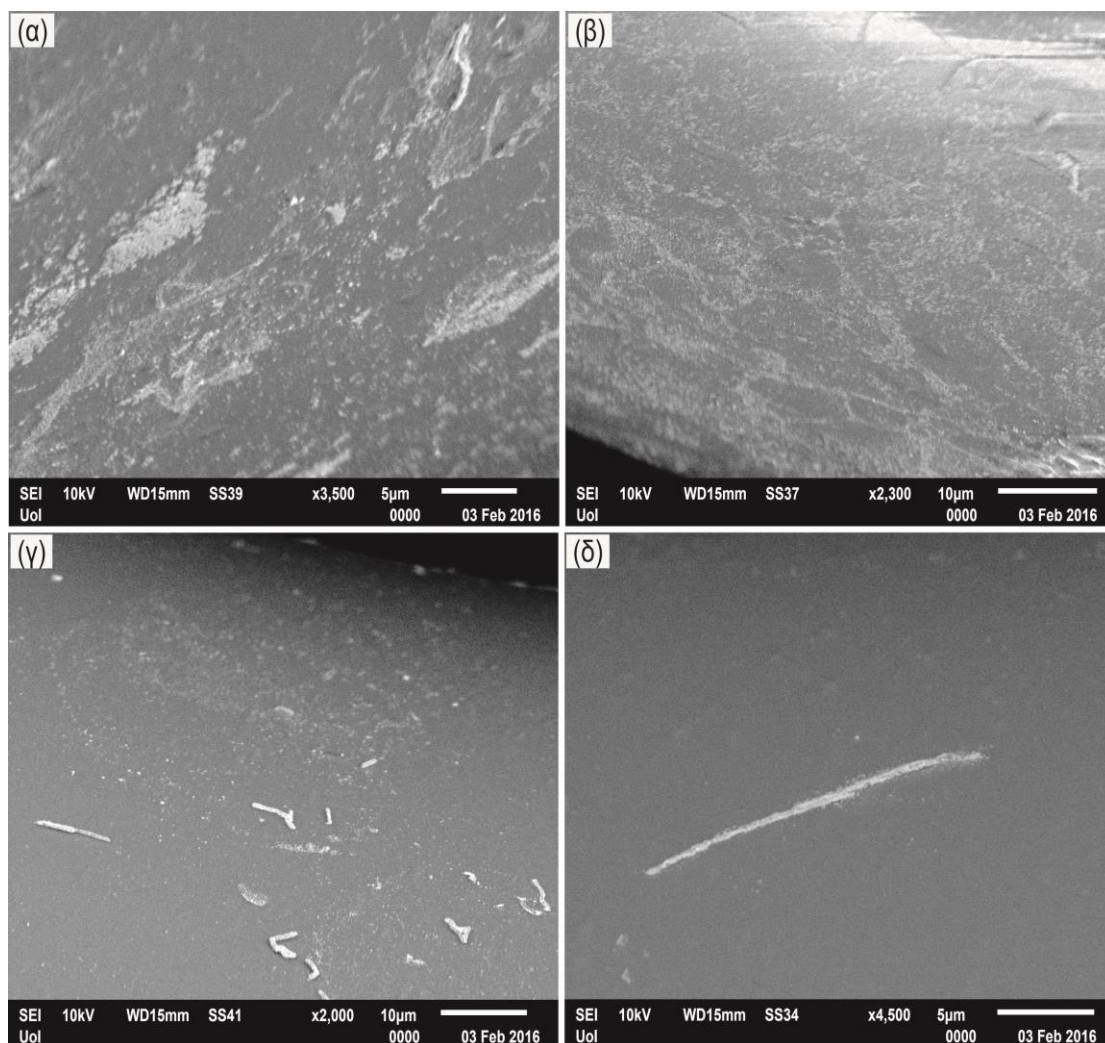


Σχήμα 6.15. LSPR φάσματα εξασθένησης στον αέρα, όλων των κύκλων εναπόθεσης για την UTF-93 (MIX). Η συνολική διάρκεια του κάθε κύκλου είναι 18 min.

Λόγω της επικάλυψης της πλασμονικής κορυφής και της φασματικής μπάντας, που οφείλεται στα συσσωματώματα, ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων κύκλων εξαρτάται από την τιμή της εξασθένησης του συνολικού φάσματος, που θέλουμε να έχουμε.

6.2.9 Μορφή συσσωματωμάτων

Πέρα από τη μορφή των LSPR φασμάτων εξασθένησης, που πήραμε σε όλες τις μελέτες εναπόθεσης των διαφορετικών μεγεθών AuNP, που είναι μια ένδειξη της εμφάνισης συσσωματωμάτων πάνω στις UTF, η ύπαρξη τους επαληθεύτηκε και με φωτογραφίες SEM. Για το λόγο αυτό ένας αριθμός από UTF, αφού είχε ολοκληρωθεί η διαδικασία εναπόθεσης, καταστράφηκαν κόβοντας την άκρη τους, για να τοποθετηθούν στη διάταξη SEM και να καταγράφουν οι φωτογραφίες από την περιοχή εναπόθεσης. Ορισμένες από τις φωτογραφίες SEM που καταγράψαμε φαίνονται στο Σχήμα 6.16.



Σχήμα 6.16. Φωτογραφίες SEM από την περιοχή εναπόθεσης των AuNP πάνω στις UTF.

Από τις φωτογραφίες αυτές φαίνεται ότι τα συσσωματώματα, που δημιουργούνται κατά τη διαδικασία της εναπόθεσης, δεν έχουν καθορισμένο σχήμα ή μορφή. Πιο συγκεκριμένα υπάρχουν περιοχές, όπου έχουμε μεγάλη συγκέντρωση συσσωματωμάτων και άλλες περιοχές όπου τα συσσωματώματα δεν είναι τόσο πυκνά (Σχήματα 6.16α και 6.16β). Επιπλέον σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρήθηκε η αυτό-οργάνωση των νανοσωματιδίων σε μακρόστενους σχηματισμούς με διαστάσεις αρκετά μm. Οι σχηματισμοί αυτοί θα μπορούσαν να αποδοθούν στη χρήση της αιθυλικής αλκοόλης, που αποδεδειγμένα παίζει τον ρόλο της κόλλας ανάμεσα στα νανοσωματίδια χρυσού δημιουργώντας νάνο και μικρο αλυσίδες [117].

6.2.10 Συμπεράσματα μελετών εναπόθεσης των AuNP στις UTF

Συνοψίζοντας τα μέχρι του σημείου αυτού αποτελέσματα για την εναπόθεση των AuNP πάνω στις UTF μπορούμε να πούμε, ότι η δημιουργία των συσσωματωμάτων είναι αναπόφευκτη. Αυτός είναι ο κύριος λόγος, που μέχρι σήμερα είναι απαραίτητη η επεξεργασία των ινών και των νανοσωματιδίων με χημικά και σύνθετα πρωτόκολλα που αυξάνουν το κόστος και την πολυπλοκότητα των μεθόδων κατασκευής LSPR αισθητήρων οπτικών ινών, χωρίς ωστόσο να λύνουν τελείως το πρόβλημα της εμφάνισης των συσσωματωμάτων. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί, ότι οι περιπτώσεις των μικρών νανοσωματιδίων (20 nm) και των κολλοειδών διαλυμάτων νανοσωματιδίων με μεγάλες κατανομές μεγεθών, όπου η φασματική ταινία των συσσωματωμάτων επικαλύπτει την πλασμονική κορυφή στα LSPR φάσματα εξασθένησης, αποφεύγονται να χρησιμοποιηθούν, παρόλο που η πρώτη είναι ιδανική για την κατηγορία των βίο-αισθητήρων και η δεύτερη θα μπορούσε να μειώσει το κόστος και την πολυπλοκότητα, που απαιτείται για την κατασκευή κολλοειδών διαλυμάτων με στενές κατανομές μεγεθών.

Ο βασικός στόχος της τεχνικής και των πρωτόκολλων εναπόθεσης που αναπτύξαμε, είναι η επιτάχυνση και ο έλεγχος της ακινητοποίησης των νανοσωματιδίων πάνω στις UTF, μη λαμβάνοντας καθόλου υπόψη τη δημιουργία των συσσωματωμάτων, η οποία σε συνδυασμό και με τη μη-χρήση χημικών για την επεξεργασία των ινών και των νανοσωματιδίων είναι εκτεταμένη.

Το γενικό πρωτόκολλο εναπόθεσης για τα διαφορετικά μεγέθη AuNP πάνω στις UTF, όπως έχει αναφερθεί αποτελείται από συγκεκριμένους κύκλους. Ο κάθε κύκλος περιλαμβάνει μια σειρά τεσσάρων διαδοχικών σταδίων: α) πρώτα η UTF εμβαπτίζεται σε αποσταγμένο νερό και ακολουθεί, β) η εμβάπτιση της σε διάλυμα αιθυλικής αλκοόλης, γ) στη συνέχεια η UTF εμβαπτίζεται πολλές συνεχόμενες φορές μέσα στο κολλοειδές διάλυμα, με συγκεκριμένη ταχύτητα και δ) στο τελικό στάδιο έχουμε την εμβάπτιση και παραμονή της μέσα στο κολλοειδές διάλυμα για καθορισμένο χρόνο. Το παραπάνω γενικό πρωτόκολλο ακολουθήθηκε με μικρές διαφοροποιήσεις για όλα τα διαφορετικά μεγέθη νανοσωματιδίων. Αυτές οι διαφοροποιήσεις έχουν να κάνουν με τον αριθμό των συνεχόμενων εμβάπτισεων, το χρόνο παραμονής της UTF μέσα στο κολλοειδές διάλυμα και την ταχύτητα εμβάπτισης. Ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων κύκλων εξαρτάται από τη μορφή ή/και την τιμή της οπτικής πυκνότητας του φάσματος εξασθένησης, που θέλουμε να έχουμε. Στον πίνακα 6.2 δίνονται τα ακριβή πρωτόκολλα για το κάθε μέγεθος AuNP, που ακινητοποιήσαμε πάνω στις UTF. Επιπλέον δίνονται η χρονική διάρκεια του κάθε κύκλου, ο αριθμός των κύκλων και ο συνολικός χρόνος εναπόθεσης του κάθε μεγέθους πάνω στην ίνα, ώστε η τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής να είναι περίπου ίση με την τιμή 1.

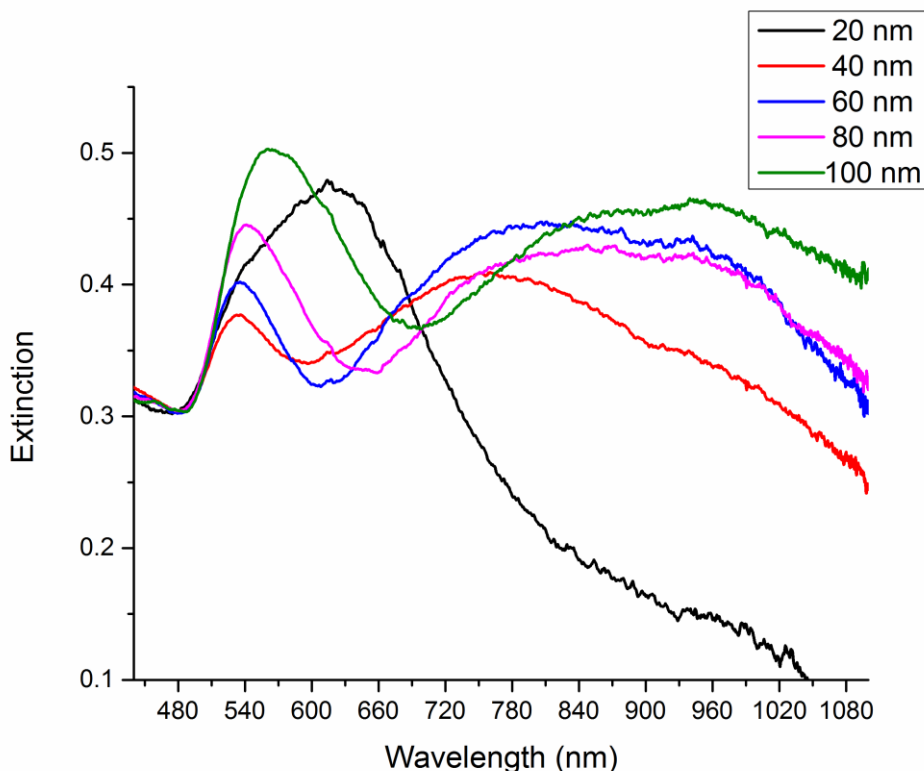
Πίνακας 6.2

Πρωτόκολλα εναπόθεσης AuNP πάνω στις UTF.

Μέγεθος AuNP (nm)	Αριθμός συνεχόμενων εμβάπτισεων	Ταχύτητα εμβάπτισης (cm/s)	Χρόνος συνεχόμενης εμβάπτισης (min)	Χρονική διάρκεια κάθε κύκλου (min)	Αριθμός κύκλων	Συνολικός χρόνος διαδικασίας εμβάπτισης (min)
20	50	3	5	10	8	80
40	50	2.5	5	11	2	22
60	50	2	6	13	3	39
80	60	1.5	7	16	9	144
100	70	1	10	26	9	234

Για να μπορέσουμε να ερμηνεύσουμε τις τιμές του παραπάνω πίνακα και να συγκρίνουμε τα πρωτόκολλα εναπόθεσης των διαφορετικών μεγεθών θα πρέπει να συνυπολογίσουμε δυο ανταγωνιστικά φαινόμενα: α) ότι όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των νανοσωματιδίων, τόσο πιο εύκολη είναι η ακινητοποίηση και η αυτό-οργάνωση τους πάνω σε επιφάνειες και β) ότι η ακινητοποίηση επί της UTF ιδίου αριθμού νανοσωματιδίων δεν συνεπάγεται την αυτή τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής των LSPR φασμάτων, όταν αναφερόμαστε σε νανοσωματίδια διαφορετικής διαμέτρου. Όπως προκύπτει από το σχήμα 2.8, για να επιτευχθεί το ίδιο OD χρειάζεται η ακινητοποίηση μεγαλύτερου αριθμού NPs διαμέτρου 20 nm σε σχέση με αυτά με $2R = 60$ nm. Με βάση τα παραπάνω ερμηνεύεται και το γεγονός, ότι τα AuNP 40 nm παρουσιάζουν τον μικρότερο συνολικό χρόνο εναπόθεσης περίπου 22 min, ο οποίος πρέπει να σημειωθεί, ότι είναι κατά πολύ μικρότερος από τον χρόνο, που απαιτούνταν αν η UTF παρέμενε εμβαπτισμένη στο κολλοειδές διάλυμα (περίπου 11h), ενώ με τη βοήθεια των πρωτόκολλων εναπόθεσης, που αναπτύξαμε οι συνολικοί χρόνοι της διαδικασίας ακινητοποίησης για όλα τα μεγέθη AuNP, που χρησιμοποιήσαμε είναι οι μικρότεροι, που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα στη διεθνή βιβλιογραφία.

Συγκρίνοντας τα LSPR φάσματα εξασθένησης των UTF επιστρωμένων με AuNP διαφορετικής διαμέτρου (Σχήμα 6.17), μπορούμε να εξάγουμε κάποια επιπλέον σημαντικά συμπεράσματα.



Σχήμα 6.17. LSPR φάσματα εξασθένησης στον αέρα, UTF επιστρωμένων με AuNP διαφορετικής διαμέτρου (20, 40, 60, 80, 100 nm).

Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται από το Σχήμα 6.17, πέρα από την μετατόπιση της LSPR πλασματικής κορυφής σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, που είναι αναμενόμενο, παρατηρείται και η μετατόπιση της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, καθώς αυξάνει το μέγεθος των AuNP. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση των UTF επιστρωμένων με 40 και 100 nm, όπου οι πλασματικές κορυφές τους απέχουν κατά 30 nm ενώ η διαφορά των φασματικών ταινιών των συσσωματωμάτων τους είναι πάνω από 150 nm. Το συγκεκριμένο πειραματικό αποτέλεσμα μπορεί να ερμηνευτεί λαμβάνοντας υπόψη, ότι όταν δύο NP διαμέτρου 40 nm έρθουν κοντά, έχουν μια μέση διάμετρο περίπου 80 nm, ενώ για την περίπτωση των NP 100 nm, η μέση διάμετρος τους είναι περίπου 200 nm. Αυτή η διαφοροποίηση στις φασματικές ταινίες των συσσωματωμάτων, που αποτυπώνεται στα LSPR φάσματα εξασθένησης, καταδεικνύουν την εξάρτησή τους από το μέγεθος των αρχικών AuNP.

Τέλος όσον αφορά στην εναπόθεση νανοσωματιδίων από κολλοειδή διαλύματα με μεγάλη κατανομή μεγεθών δείξαμε, ότι είναι εφικτή επίσης σε σύντομο χρονικό διάστημα εναπόθεσης και η παρατήρηση αυτή θα αξιοποιηθεί στη συνέχεια, προκειμένου να περιορισθεί η απαίτηση χρήσης κολλοειδών NPs με στενές κατανομές μεγεθών.

6.3 Ακτινοβολήση UTF επιστρωμένων με νανοσωματίδια χρυσού

6.3.1 Εισαγωγή

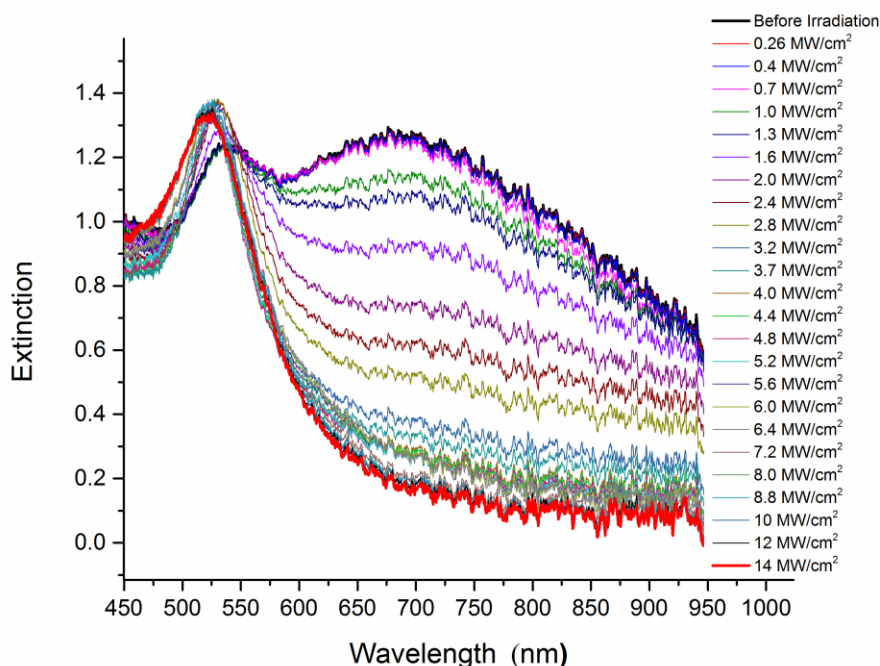
Οι μελέτες και τα πρωτόκολλα εναπόθεσης, που αναπτύξαμε για την ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων χρυσού πάνω στις οπτικές ίνες, οδήγησαν στην ανάπτυξη μιας τεχνικής ακινητοποίησης, που είναι απλή, δεν απαιτεί χρήση χημικών για την επεξεργασία των ινών και των νανοσωματιδίων, έχει χαμηλό κόστος, επιτρέπει την εναπόθεση νανοσωματιδίων από κολλοειδή διαλύματα με μεγάλες κατανομές μεγεθών και επιπλέον είναι η πιο γρήγορη, που έχει αναφερθεί. Παρόλα τα παραπάνω προτερήματα, οι LSPR αισθητήρες που κατασκευάστηκαν με αυτή την τεχνική πρακτικά είναι μη λειτουργικοί, λόγω της εκτεταμένης δημιουργίας συσσωματωμάτων. Προκειμένου να απαλειφθούν τα συσσωματώματα, έγινε χρήση τεχνικών laser, των οποίων η αναλυτική περιγραφή δίνεται στο κεφάλαιο 5.

6.3.2 Ακτινοβολήση των UTF με ns laser παλμούς στα $\lambda = 532$ nm

6.3.2.1 Ακτινοβολήση UTF επιστρωμένων με AuNP 40 nm

Οι UTF επιστρωμένες με AuNP διαμέτρου 40 nm τοποθετήθηκαν οριζόντια στην πειραματική διάταξη, που φαίνεται στο Σχήμα 5.9 και ακτινοβολήθηκαν με ένα laser διάρκειας παλμών 5 ns στα 532 nm. Το μήκος κύματος αυτό επιλέχτηκε για δυο λόγους, πρώτον γιατί είναι κοντά στην πλασματική κορυφή των κολλοειδών AuNP 40 nm (529 nm), εξασφαλίζοντας ότι θα έχουμε ισχυρή απορρόφηση από τα AuNP και δεύτερον ότι η οπτική ίνα παραμένει ανεπηρέαστη από την ακτινοβολή λόγω του ότι δεν απορροφά αυτό το μήκος κύματος. Επιπλέον η συχνότητα λειτουργίας του laser (10 Hz) συνεπάγεται ένα χρόνο 100 ms μεταξύ διαδοχικών παλμών, που είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από τους χρόνους θερμικής εφησύχησης, εξασφαλίζοντας ότι δε θα υπάρχει η πιθανότητα συσσωρευτικής θέρμανσης και καταστροφής της οπτικής ίνας.

Ένα τυπικό παράδειγμα των LSPR φασμάτων εξασθένησης πριν και μετά την ακτινοβολήση μιας UTF επιστρωμένη με AuNP 40 nm από συνεχόμενους κύκλους ακτινοβολήσης, διαφορετικής (αυξανόμενης) έντασης μεταξύ 0.26 και 14 MW/cm² δίνεται στο Σχήμα 6.18.

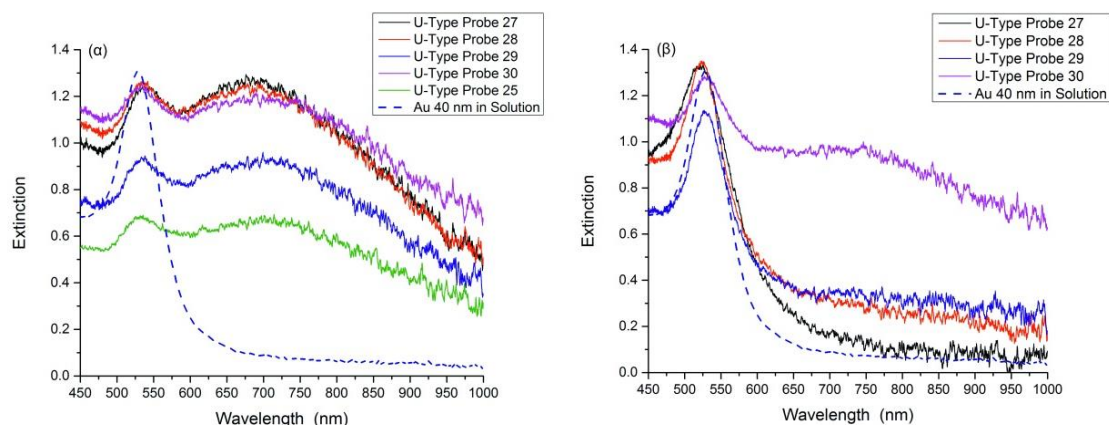


Σχήμα 6.18. LSPR φάσματα εξασθένησης μετά το τέλος κάθε κύκλου ακτινοβολήσης. Κάθε κύκλος έχει αυξανόμενη τιμή έντασης laser.

Από το σχήμα αυτό φαίνεται, ότι για εντάσεις ακτινοβολήσης μικρότερες από 0.7 MW/cm^2 δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή στο φάσμα εξασθένησης. Αντίθετα για ακτινοβολήση με εντάσεις πάνω από 1 MW/cm^2 καταγράφεται μια έντονη αλλαγή. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται μια μείωση της φασματικής ταινίας στα μεγαλύτερα μήκη κύματος. Κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης -για την κάθε ένταση laser- παρατηρήθηκε ότι μετά από χρόνο 4 s (περίπου 40 παλμοί) δεν έχουμε κάποια επιπλέον αλλαγή του φάσματος εξασθένησης. Προκειμένου να επιτευχθεί περαιτέρω μείωση της παρουσίας των συσσωματωμάτων επί της ίνας θα πρέπει να αυξηθεί η ένταση της δέσμης του laser. Για εντάσεις ακτινοβολήσης κοντά στα 3 MW/cm^2 παρατηρείται η σχεδόν εξάλειψη της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων, ενώ για εντάσεις ακτινοβολίας πάνω από 8 MW/cm^2 καταγράφεται η ολοκληρωτική εξάλειψή της.

Όσον αφορά την πλασματική κορυφή, από την ανάλυση των παραπάνω φασμάτων εξασθένησης, για εντάσεις ακτινοβολήσης πάνω από 3 MW/cm^2 καταγράφεται η αύξηση και η μετατόπιση της σε μικρότερα μήκη κύματος. Αυτές οι αλλαγές καταδεικνύουν τη μείωση του μεγέθους και την αύξηση της απόστασης μεταξύ των απομονωμένων πλέον νανοσωματιδίων πάνω στην UTF. Οι πιθανοί μηχανισμοί που οδηγούν στις μεταβολές αυτές αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 3. Εν γένει, για την περίπτωση της ακτινοβολήσης με ns παλμούς laser αποδίδονται σε μια φωτοθερμική διαδικασία, όπου η απορρόφηση της ενέργειας των φωτονίων οδηγεί σε μια διαδικασία θέρμανσης $\rightarrow$ τήξης $\rightarrow$ εξάχνωσης των νανοσωματιδίων. Επιπλέον θα πρέπει να τονιστεί, όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3, ότι ο μηχανισμός μέσω έκρηξης Coulomb, δεν μπορεί να αποκλειστεί.

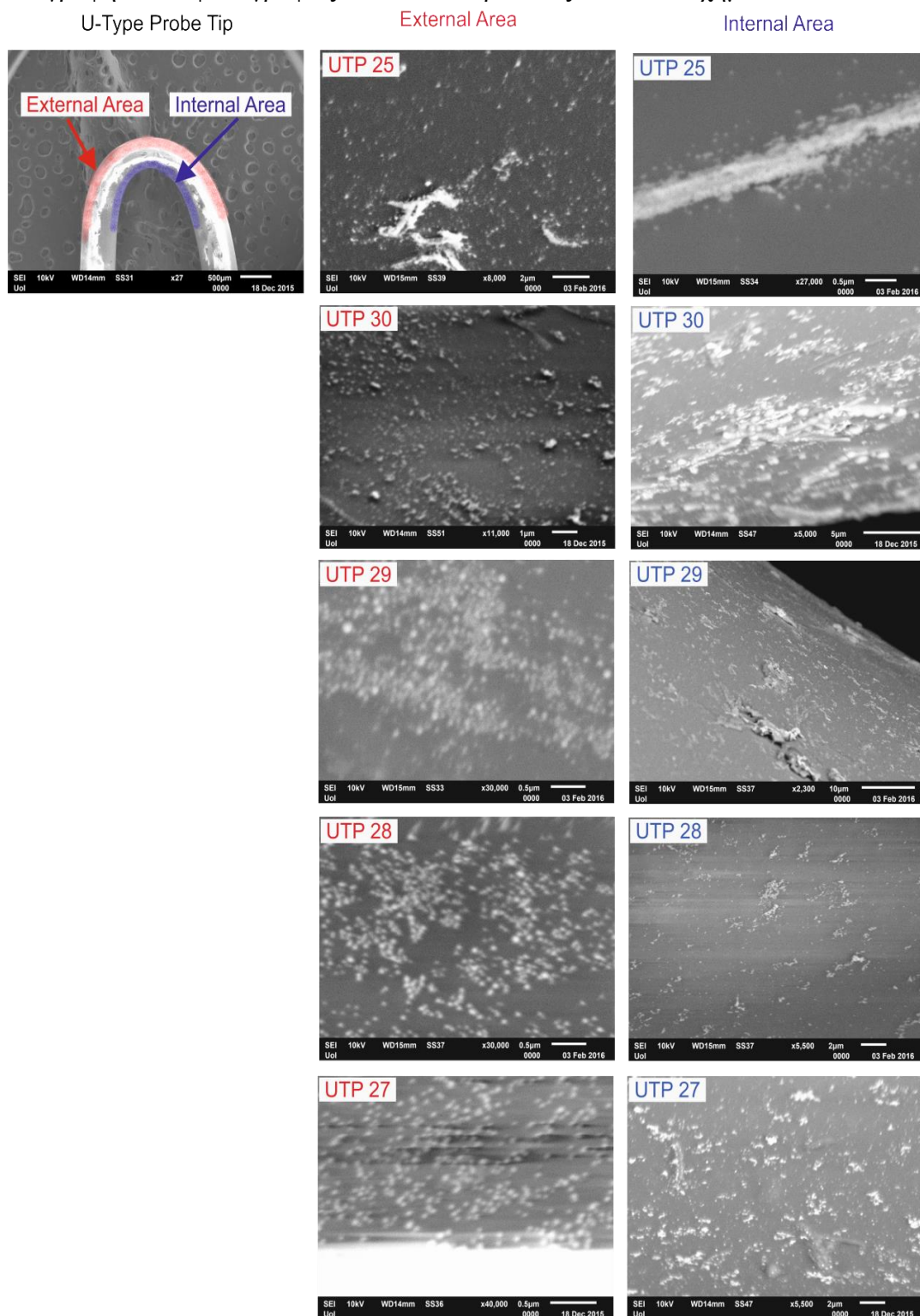
Τα συμπεράσματα αυτά βασίστηκαν στη παρατήρηση αλλαγών στα φάσματα εξασθένησης, καθώς αυτές σχετίζονται με το σχήμα, το μέγεθος των νανοσωματιδίων και το φαινόμενο της πλασμονικής σύζευξης. Για να μπορέσουν αυτές οι αλλαγές των LSPR φασμάτων εξασθένησης να αντιστοιχιστούν με τις μορφολογικές αλλαγές των επιστρώσεων των AuNP πάνω στις UTF, που προκαλεί η ακτινοβολήση, καταγράφηκαν φωτογραφίες SEM από διαφορετικές περιοχές των UTF. Το ιδανικό θα ήταν οι φωτογραφίες SEM να λαμβάνονταν μετά το τέλος κάθε κύκλου ακτινοβολήσης, αυτό όμως δεν είναι εφικτό λόγω του ότι για να ληφθούν, απαιτείται η καταστροφή των UTF αισθητήρων. Για να μπορέσουμε να παρακάμψουμε αυτό το πρόβλημα, κατασκευάσαμε διάφορες UTF επιστρωμένες με AuNP 40 nm, επιδιώκοντας τα φάσμα εξασθένησης τους να έχουν τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά, δηλαδή η πλασμονική κορυφή και η φασματική ταινία των συσσωματωμάτων να είναι ισοϋψής. Στη συνέχεια η κάθε UTF ακτινοβολήθηκε με μια συγκεκριμένη ένταση μεταξύ των τιμών 0-14 MW/cm². Πιο συγκεκριμένα η UTF-25 δεν ακτινοβολήθηκε, ενώ οι UTF-27, UTF-28, UTF-29 και UTF-30 ακτινοβολήθηκαν με εντάσεις 14, 4.3, 2.7 και 1.2 MW/cm² αντίστοιχα. Στο Σχήμα 6.19α δίνονται τα φάσματα εξασθένησης των πέντε UTF πριν την ακτινοβολήση τους, ενώ στο Σχήμα 6.19β τα φάσματα εξασθένησης μετά την ακτινοβολήση τους. Και στα δυο γραφήματα φαίνεται και το LSPR φάσμα εξασθένησης των κolloειδών νανοσωματιδίων χρυσού 40 nm για λόγους σύγκρισης.



Σχήμα 6.19. LSPR φάσματα εξασθένησης των UTF: (α) πριν την ακτινοβολήση, (β) μετά την ακτινοβολήση τους, οι UTF-27, UTF-28, UTF-29 και UTF-30 ακτινοβολήθηκαν με εντάσεις 14, 4.3, 2.7 και 1.2 MW/cm² αντίστοιχα. Με διακεκομμένη γραμμή και στα δυο γραφήματα δίνεται το LSPR φάσμα εξασθένησης των κolloειδών AuNP 40 nm.

Τα πειραματικά δεδομένα του Σχήματος 6.19β είναι παρόμοια με αυτά του Σχήματος 6.18, παρόλο τις διαφορές κατά τη διαδικασία της ακτινοβολήσης, δηλαδή το γεγονός ότι οι UTF ακτινοβολήθηκαν κατευθείαν με μια ένταση χωρίς να μεσολαβήσουν ενδιάμεσες ακτινοβολήσεις. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται ότι για την UTF-30, που ακτινοβολήθηκε με μια σχετικά μικρή ένταση (~1.2 MW/cm²) η φασματική ταινία των συσσωματωμάτων, όπως αναμενόταν, ελαττώθηκε αλλά παραμένει. Καθώς η ένταση του laser αυξάνει στην τιμή ~2.4 MW/cm² τα συσσωματώματα μειώνονται μιας και στο φάσμα εξασθένησης έχουμε ένα πλατό αντί για μια ευδιάκριτη φασματική ταινία. Τέλος το πλατό αυτό εξαλείφθηκε, όταν η

ένταση της ακτινοβολίας πήρε την τιμή 14 MW/cm^2 . Οι UTF αυτής της μελέτης (25, 27-30), αφού κόπηκε η άκρη τους τοποθετήθηκαν στην διάταξη του SEM και καταγράφηκαν οι φωτογραφίες SEM που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.20.



Σχήμα 6.20. Φωτογραφίες SEM της άκρης της UTF-25 (δεν ακτινοβολήθηκε) και των UTF 30, 29, 28 και 27, που ακτινοβολήθηκαν με εντάσεις: 1.2, 2.7, 4.3 και 14 MW/cm^2 αντίστοιχα. Οι φωτογραφίες είναι από την εξωτερική (External) και την εσωτερική (Internal) περιοχή της άκρης των UTF.

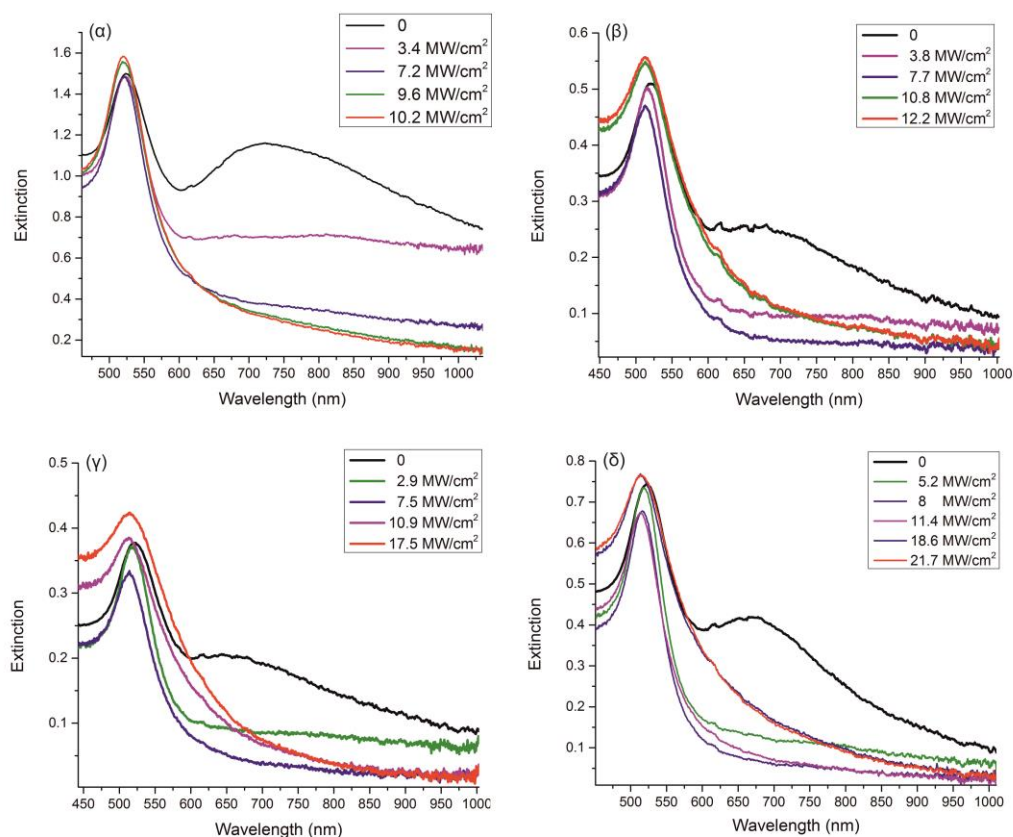
Οι φωτογραφίες SEM που καταγράφηκαν είναι και από την εξωτερική περιοχή της άκρης των UTF, αλλά και από την εσωτερική περιοχή, όπου οι επιστρώσεις των AuNP προστατεύονται μερικώς κατά τη διαδικασία της ακτινοβολήσης, από τον πυρήνα της ίνας. Από τις φωτογραφίες φαίνεται, ότι για την UTF-25, που δεν ακτινοβολήθηκε, όλη η περιοχή των επιστρώσεων (εξωτερική και εσωτερική) χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση συσσωματωμάτων, που σε ορισμένες περιπτώσεις φτάνουν μέχρι τα 10 μm σε μέγεθος. Αντίθετα για τις UTF, που ακτινοβολήθηκαν, φαίνεται μια σταδιακή μείωση των συσσωματωμάτων στην εξωτερική περιοχή, που συνοδεύεται με την εμφάνιση επιστρώσεων απομονωμένων AuNP, καθώς αυξάνει η ένταση laser με την οποία ακτινοβολήθηκαν, ειδικά για την περίπτωση των UTF-27, UTF-28 και UTF-29.

Όσον αφορά την εσωτερική περιοχή των επιστρώσεων παρατηρείται και εκεί μια μείωση των συσσωματωμάτων αλλά όχι η εξάλειψή τους. Η συνεισφορά όμως αυτών των επιστρώσεων στο συνολικό φάσμα εξασθένησης είναι μικρή, λόγω του ότι το αποσβεσμένο πεδίο σε αυτή την περιοχή είναι μικρό. Αυτό επαληθεύτηκε και πειραματικά ακτινοβολώντας αυτή την περιοχή σε ορισμένους αισθητήρες απευθείας, χωρίς να παρατηρηθεί κάποια επιπλέον αλλαγή στο LSPR φάσμα εξασθένησης. Για αυτό το λόγο η διαδικασία της ακτινοβολήσης μπορεί να επικεντρωθεί μόνο στην εξωτερική περιοχή των UTF.

Όλα τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα είναι σε πλήρη συμφωνία με τα φάσματα εξασθένησης του σχήματος 6.19 και δείχνουν το πόσο σημαντικό εργαλείο είναι και για τη διαδικασία ακτινοβολήσης, όπου μπορούν να δώσουν πληροφορίες χωρίς την απαραίτητη χρήση φωτογραφιών SEM, όπου απαιτείται η καταστροφή των αισθητήρων. Επιπλέον, για την UTF-29 το φάσμα εξασθένησης μετά την ακτινοβολήση είναι σχεδόν ίδιο με το φάσμα εξασθένησης των κολλοειδών AuNP 40 nm, όπου φαίνεται ότι η ακτινοβολήση με ένταση περίπου 2.7 MW/cm^2 δίνει το βέλτιστο αποτέλεσμα. Αντίθετα για την UTF-30 η ένταση ακτινοβολήσης 1.2 MW/cm^2 δεν είναι αρκετή, ώστε να εξαλείψει τα συσσωματώματα. Για τις UTF-28 και UTF-27, που ακτινοβολήθηκαν με μεγαλύτερες εντάσεις (4.3 και 14 MW/cm^2 αντίστοιχα) τα LSPR φάσματα εξασθένησης τους μετά την ακτινοβολήση (Σχήμα 6.19β) δείχνουν τη μετατόπιση της πλασμονικής τους κορυφής σε μήκη κύματος μικρότερα από αυτή των κολλοειδών AuNP 40 nm, που όπως αναφέραμε είναι ένδειξη ότι για αυτές τις εντάσεις ακτινοβολίας πλέον τροποποιούμε (μειώνεται) το μέγεθος ή τη διασωματιδιακή απόσταση (αυξάνεται) των νανοσωματιδίων. Δυστυχώς οι φωτογραφίες SEM που καταγράψαμε δεν έχουν επαρκή ανάλυση, ώστε να μετρήσουμε την ακριβή κατανομή μεγεθών και διασωματιδιακών αποστάσεων των απομονωμένων AuNP, που είναι πάνω στην UTF.

Αξιοποιώντας τα LSPR φάσματα εξασθένησης για την παρακολούθηση της διαδικασίας ακτινοβολήσης σε πραγματικό χρόνο, ακτινοβολήσαμε και άλλες UTF επιστρωμένες με AuNP 40 nm, όπου τα φασματικά ποιοτικά χαρακτηριστικά τους πριν την ακτινοβολήση ήταν διαφορετικά. Πιο συγκεκριμένα η πλασμονική τους κορυφή και η φασματική ταινία των συσσωματωμάτων δεν ήταν ισοϋψής. Ενδεικτικά στο Σχήμα 6.21 δίνονται τα φάσματα εξασθένησης πριν και μετά την ακτινοβολήση τεσσάρων UTF επιστρωμένες με AuNP 40 nm. Από την ανάλυση και αυτών των

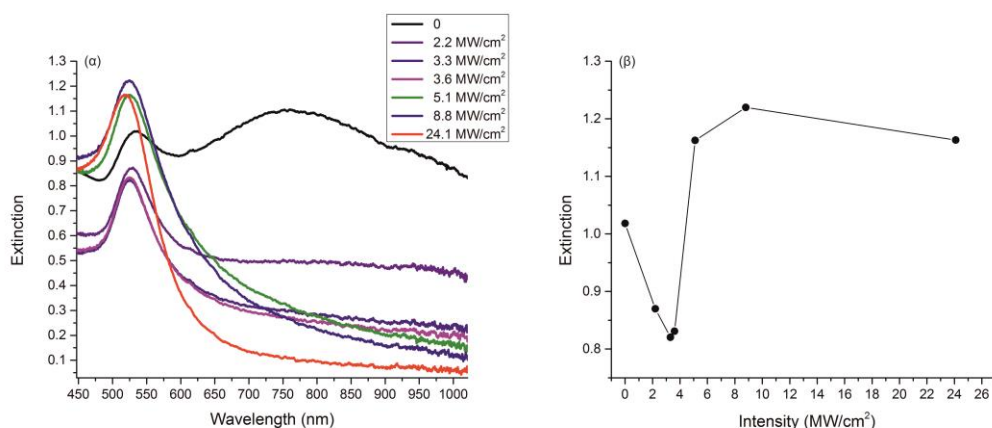
φασμάτων εξασθένησης φαίνεται, ότι ακολουθείται η ίδια εικόνα και ότι καταλήγουμε στη δημιουργία στενών πλασμονικών κορυφών, εξαλείφοντας τη φασματική ταινία των συσσωματωμάτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο χρόνος, που διαρκεί η διαδικασία της ακτινοβολήσης της κάθε UTF, είναι της τάξης των μερικών λεπτών (4-5 min), μιας και η διαδικασία της ακτινοβολήσης είναι συνεχόμενη και τη διακόπτουμε μόνο για να καταγράψουμε τα φάσματα εξασθένησης.



Σχήμα 6.21. LSPR φάσματα εξασθένησης των UTF επιστρωμένων με AuNP 40 nm, πριν και μετά την ακτινοβολήση τους: (α) UTF-95, (β) UTF-99, (γ) UTF-98, (δ) UTF-101.

Από τη μελέτη των φασμάτων εξασθένησης του Σχήματος 6.21, εκτός από την εξάλειψη της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων, το στένεμα της πλασμονικής κορυφής και τη μετατόπιση της σε μικρότερα μήκη κύματος, παρατηρείται και ένα άλλο στοιχείο, που έχει να κάνει με την τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής. Πιο συγκεκριμένα σε όλες τις περιπτώσεις των UTF που ακτινοβολήθηκαν, η πλασμονική κορυφή αρχικά μειώνεται μετά της αύξησης της έντασης laser φτάνοντας ένα ελάχιστο στην τιμή της και στη συνέχεια αυξάνει μετά της έντασης laser (Σχήμα 6.22). Παρατηρούμε ότι η ελάχιστη τιμή για την πλασμονική κορυφή καταγράφεται, όταν εξαλείφεται από το φάσμα εξασθένησης η ταινία, που αποδίδεται στην παρουσία συσσωματωμάτων (η τιμή έντασης laser $\sim 4 \text{ MW/cm}^2$). Περαιτέρω αύξηση της έντασης laser κατά την ακτινοβολήση συνεπάγεται αύξηση της πλασμονικής κορυφής γεγονός, που υποδεικνύει την αύξηση του αριθμού μεμονωμένων νανοσωματιδίων, που προκύπτει ακριβώς λόγω της αποσύνθεσης των συσσωματωμάτων. Έτι περαιτέρω αύξηση της έντασης laser θα προκαλούσε

εκρηκτική αποδόμηση (ablation) ή αύξηση του ρυθμού εξάχνωσης των νανοδοματιδίων, γεγονός που πειραματικά θα καταγραφόταν ως μείωση της πλασμονικής κορυφής σε πολύ μεγάλες εντάσεις laser.



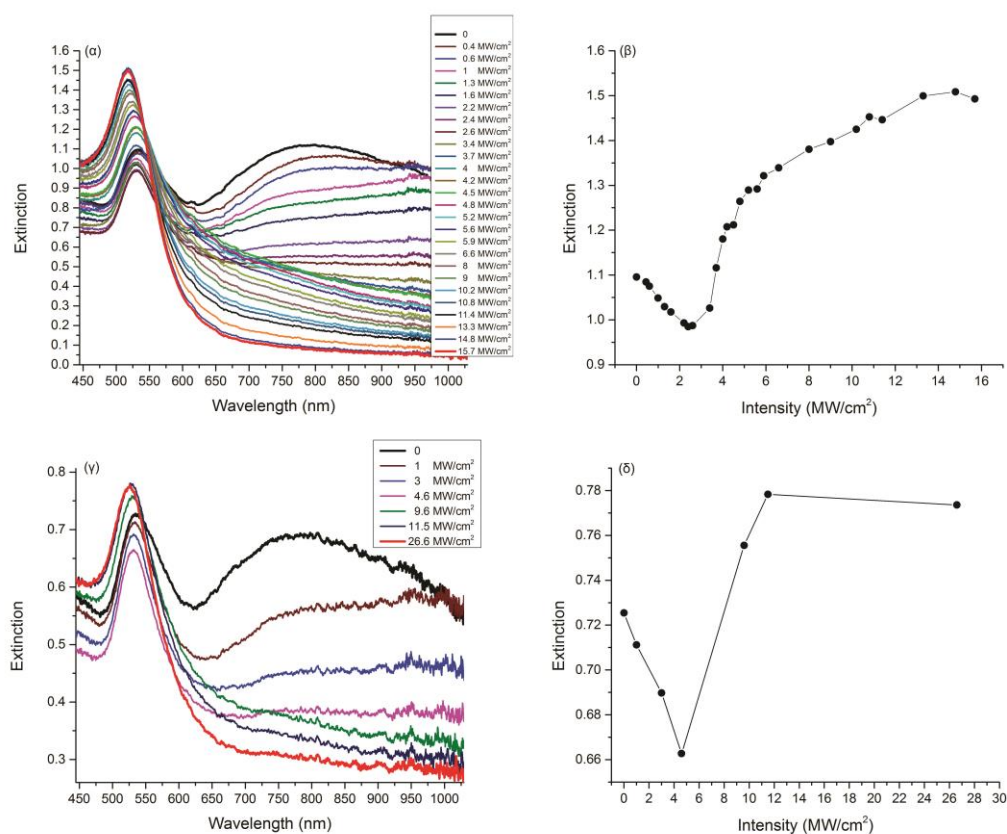
Σχήμα 6.22. Για την UTF-87 επιστρωμένη με AuNP 40 nm: (α) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβολήση της με διαφορετικές εντάσεις. (β) Η μεταβολή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής της σαν συνάρτηση των εντάσεων ακτινοβολήσης.

Σε ότι αφορά στη μείωση της πλασμονικής κορυφής στα $\sim 4 \text{ MW/cm}^2$ γίνεται κατανοητό από την θεώρηση, ότι η κορυφή αυτή αναπτύσσεται σε ένα φασματοσκοπικό υποβάθρο, που οφείλεται στη παρουσία συσσωματωμάτων. Όποτε η απουσία αυτών των συσσωματωμάτων -όπως τεκμηριώνεται από την απουσία της ταινίας στο ερυθρό μέρος του φάσματος- συνεπάγεται, μείωση του υποβάθρου και κατ' επέκταση του μεγέθους της πλασμονικής κορυφής.

6.3.2.2 Ακτινοβολήση UTF επιστρωμένων με AuNP 60 nm

Τα πειραματικά αποτελέσματα της ακτινοβολήσης των UTF, επιστρωμένων με νανοδοματίδια χρυσού διαμέτρου 60 nm, παρουσιάζουν πλήρη αντιστοιχία με αυτά από τη μελέτη της ακτινοβολήσης των αντίστοιχων UTF με ακινητοποιημένα πάνω τους AuNP 40 nm. Πιο συγκεκριμένα για την περίπτωση δυο UTF (UTF-90, UTF-86) δίνονται στο Σχήμα 6.23 τα LSPR φάσματα εξασθένησης πριν και μετά την ακτινοβολήση τους με διαφορετικές εντάσεις, καθώς και η μεταβολή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής τους σαν συνάρτηση των εντάσεων ακτινοβολήσης.

Από το σχήμα αυτό φαίνεται, ότι και για τις δυο UTF έχουμε την εξάλειψη της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων και τη δημιουργία μιας τελικής στενής πλασμονικής κορυφής μετατοπισμένη σε μικρότερα μήκη κύματος (Σχήμα 6.23α,γ). Επιπλέον, επιβεβαιώνεται η σχέση μεταξύ της ελάχιστης τιμής της εξασθένησης της πλασμονικής τους κορυφής με την εξάλειψη της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων (Σχήμα 6.23β,δ).

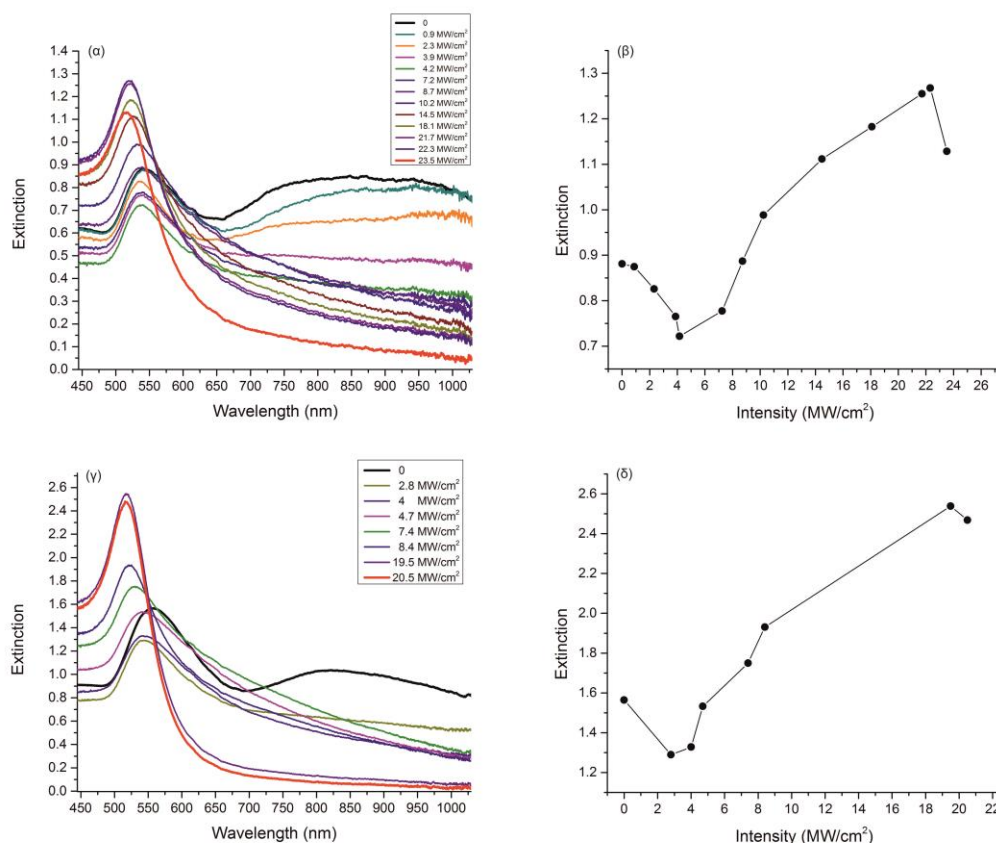


Σχήμα 6.23. Για δύο UTF επιστρωμένες με AuNP 60 nm: (α) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβολή της UTF-90 με διαφορετικές εντάσεις. (β) Η μεταβολή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής της UTF-90 σαν συνάρτηση των εντάσεων ακτινοβολήσης. (γ) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβολή της UTF-85 με διαφορετικές εντάσεις. (δ) Η μεταβολή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής της UTF-85 σαν συνάρτηση των εντάσεων ακτινοβολήσης.

Και για τις δυο αυτές UTF φαίνεται, ότι όταν η τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής τους πάρει τη μικρότερη τιμή, που συμβαίνει για εντάσεις ακτινοβολήσης κοντά στην τιμή 4 MW/cm^2 , η φασματική ταινία των συσσωματωμάτων έχει σχεδόν εξαλειφθεί και στη συνέχεια ακολουθεί αύξηση της μέχρι μια μέγιστη τιμή, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση των UTF επιστρωμένων με 40 nm.

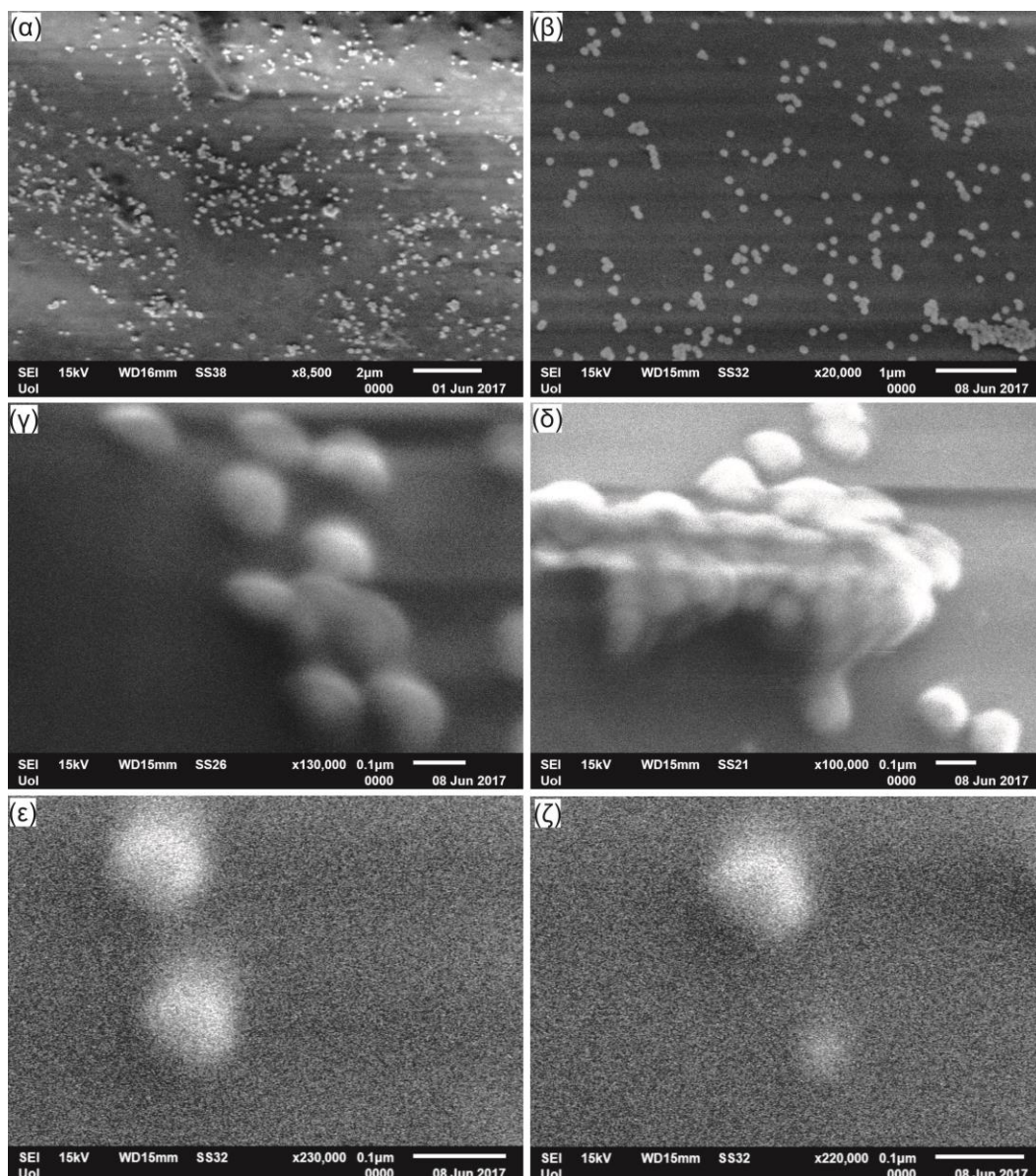
6.3.2.3 Ακτινοβόληση UTF επιστρωμένων με AuNP 80 nm

Για τη μελέτη της ακτινοβόλησης των UTF επιστρωμένων με σφαιρικά νανοσωματίδια χρυσού 80 nm, ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία όπως και στις περιπτώσεις των 40 και 60 nm AuNP. Στο Σχήμα 6.24, που αφορά τη διαδικασία ακτινοβόλησης δυο UTF (UTF-88, UTF-119), δίνονται τα LSPR φάσματα εξασθένησης πριν και μετά την ακτινοβόληση τους με διαφορετικές εντάσεις, καθώς και η μεταβολή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής τους σαν συνάρτηση των εντάσεων ακτινοβόλησης.



Σχήμα 6.24. Για δύο UTF επιστρωμένες με AuNP 80 nm: (α) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβόληση της UTF-88 με διαφορετικές εντάσεις. (β) Η μεταβολή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής της UTF-88 σαν συνάρτηση των εντάσεων ακτινοβόλησης. (γ) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβόληση της UTF-119 με διαφορετικές εντάσεις. (δ) Η μεταβολή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής της UTF-119 σαν συνάρτηση των εντάσεων ακτινοβόλησης.

Από τη μελέτη των γραφημάτων του Σχήματος 6.24 φαίνεται η πλήρης ταύτιση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τις περιπτώσεις των UTF επιστρωμένων με 40 και 60 nm. Για την περίπτωση της UTF-119 μετά την ακτινοβόληση της, κόπηκε η άκρη της και αφού τοποθετήθηκε στην διάταξη SEM καταγράψαμε φωτογραφίες από την περιοχή, που επιστρώσαμε αρχικά τα νανοσωματίδια χρυσού διαμέτρου 80 nm. Οι φωτογραφίες SEM, που καταγράψαμε, δίνονται στο Σχήμα 6.25.

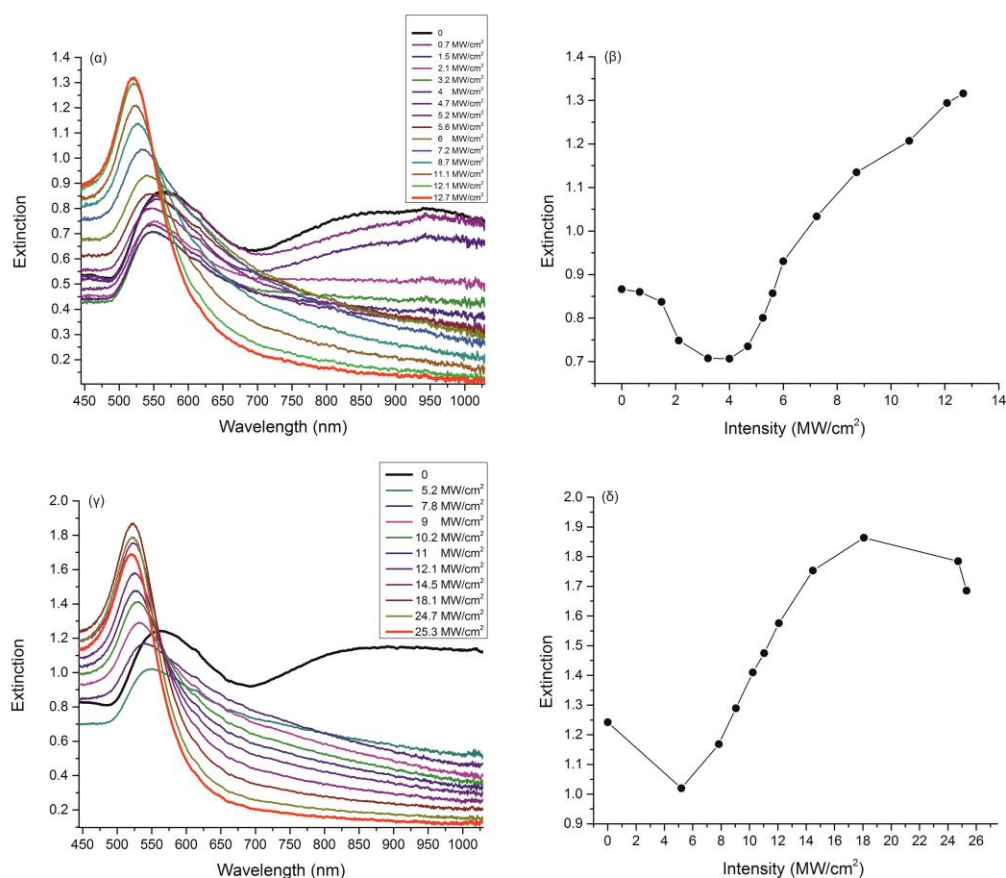


Σχήμα 6.25. Φωτογραφίες SEM από την εξωτερική περιοχή της άκρης της UTF-119, μετά τη διαδικασία ακτινοβόλησης της με τελική ένταση 20.5 MW/cm^2 .

Από τις φωτογραφίες αυτές φαίνεται καθαρά η ύπαρξη μεγάλου πληθυσμού απομονωμένων νανοσωματιδίων καθώς επίσης και η εμφάνιση σε ορισμένες περιοχές κάποιων μορφών συσσωματωμάτων (Σχήματα 6.25α, β). Αυτά τα συσσωματώματα με τη βοήθεια μεγαλύτερης μεγέθυνσης φαίνεται, ότι έχουν δημιουργηθεί από το λιώσιμο και την ένωση απομονωμένων νανοσωματιδίων (Σχήματα 6.25γ, δ), επαληθεύοντας τη θεωρία για το φωτο-θερμικό μηχανισμό τροποποίησης του μεγέθους και του σχήματος των AuNP κατά την ακτινοβόληση τους με παλμικά laser. Στη φωτογραφία 6.25ε, φαίνεται η περίπτωση δυο μεμονωμένων νανοσωματιδίων, που η απόσταση μεταξύ τους είναι μικρότερη από την απόσταση, που απαιτείται, ώστε να μην έχουμε φαινόμενα πλασμονικής συμβολής ($S > 2.5D$), ενώ στη φωτογραφία 6.25ζ, φαίνεται καθαρά η ύπαρξη νανοσωματιδίων μικρότερου μεγέθους από τα 80 nm τα οποία εναποθέσαμε αρχικά πάνω στην UTF.

6.3.2.4 Ακτινοβόληση UTF επιστρωμένων με AuNP 100 nm

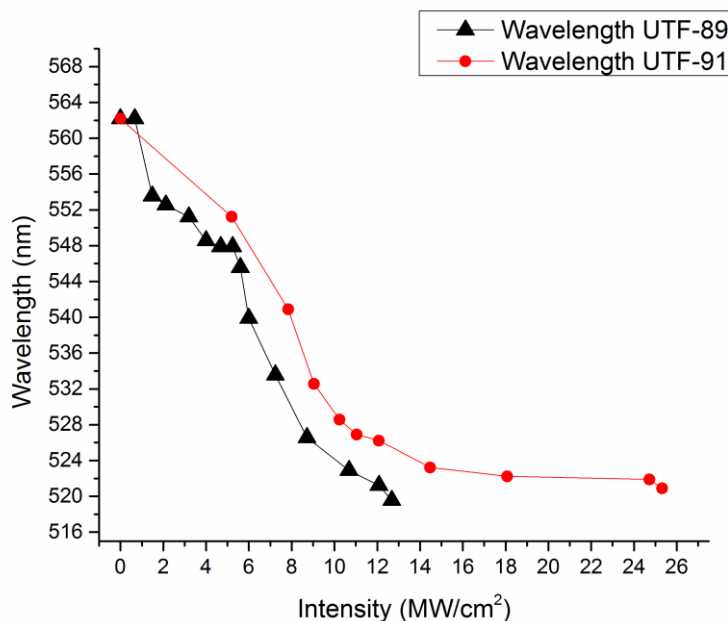
Στο Σχήμα 6.26 που ακολουθεί, δίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα της διαδικασίας ακτινοβόλησης για δυο ενδεικτικές περιπτώσεις UTF (UTF-89, UTF-91), όπου έχουν ακινητοποιηθεί πάνω τους νανοσωματίδια χρυσού διαμέτρου 100 nm. Πιο συγκεκριμένα δίνονται τα LSPR φάσματα εξασθένησης πριν και μετά την ακτινοβόληση τους με διαφορετικές εντάσεις, καθώς και η μεταβολή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής τους σαν συνάρτηση των εντάσεων ακτινοβόλησης.



Σχήμα 6.26. Για δύο UTF επιστρωμένες με AuNP 100 nm: (α) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβόληση της UTF-89 με διαφορετικές εντάσεις. (β) Η μεταβολή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής της UTF-89 σαν συνάρτηση των εντάσεων ακτινοβόλησης. (γ) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβόληση της UTF-91 με διαφορετικές εντάσεις. (δ) Η μεταβολή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής της UTF-91 σαν συνάρτηση των εντάσεων ακτινοβόλησης.

Και για αυτές τις UTF παρατηρείται η εξάλειψη της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων και η δημιουργία μιας στενής πλασμονικής κορυφής με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά, που συναντήσαμε και σε όλες τις προηγούμενες μελέτες (Σχήματα 6.26α, γ). Επιπλέον επαναλαμβάνεται και η ίδια εικόνα, για την τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής σαν συνάρτηση των εντάσεων

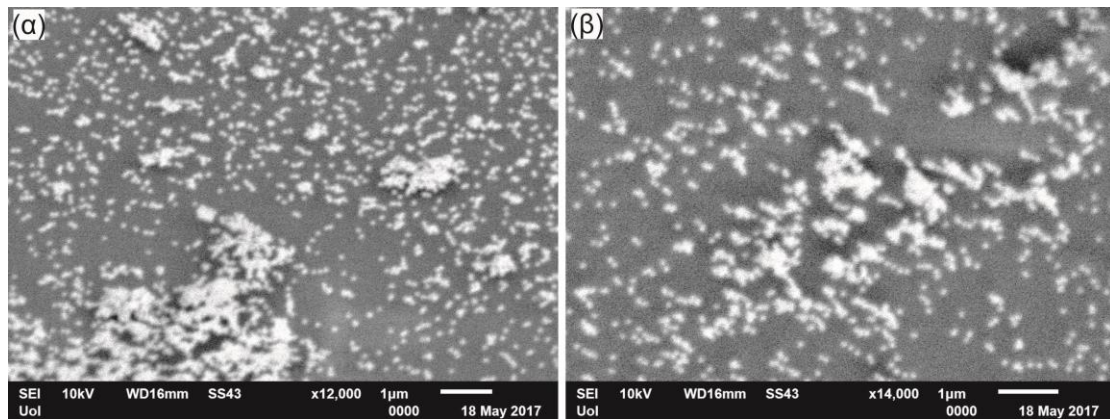
ακτινοβολήσης (Σχήματα 6.26β, δ), όπου η σχεδόν εξάλειψη της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων συμπίπτει με την ελάχιστη τιμή, που παίρνει η εξασθένηση της πλασμονικής κορυφής, όταν και οι δυο UTF ακτινοβολούνται με ένταση κοντά στην τιμή 4 MW/cm^2 . Από το Σχήμα 6.27 που ακολουθεί και δείχνει τη μετατόπιση του μήκους κύματος, της πλασμονικής κορυφής σαν συνάρτηση της έντασης ακτινοβολήσης και για τις δυο UTF, μπορούμε να εξάγουμε κάποια επιπλέον συμπεράσματα.



Σχήμα 6.27. Η μετατόπιση του μήκους κύματος, της πλασμονικής κορυφής σαν συνάρτηση της έντασης ακτινοβολήσης για τις UTF-89 (μαύρα τρίγωνα) και UTF-91 (κόκκινοι κύκλοι).

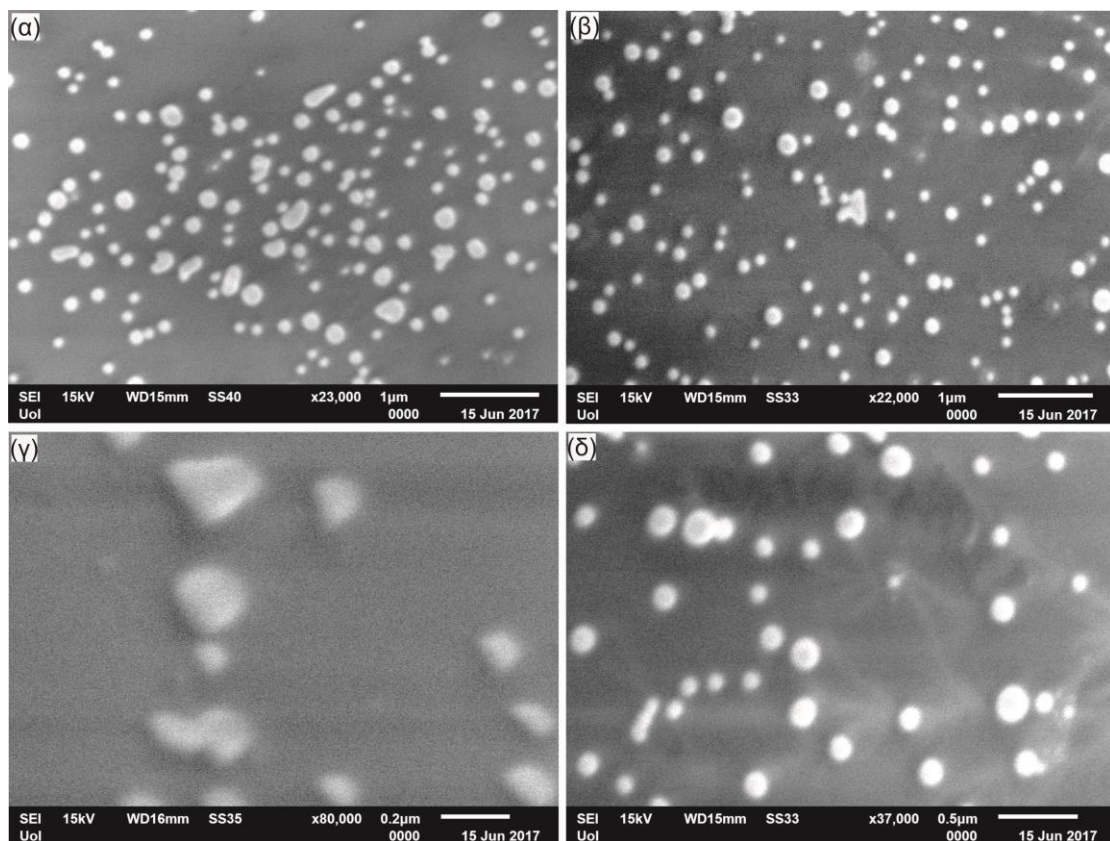
Από τη γραφική παράσταση 6.27 εκτός από το γεγονός, ότι η μετατόπιση του μήκους κύματος είναι συνεχώς προς μικρότερες τιμές (blue shift), κάτι που ισχύει και για όλες τις άλλες περιπτώσεις, που έχουμε μελετήσει, φαίνεται επιπλέον, ότι για τιμές της έντασης ακτινοβολήσης πάνω από 4 MW/cm^2 σηματοδοτείται μια πιο απότομη μεταβολή της μετατόπισης του μήκους κύματος, που μπορεί επίσης να αποδοθεί στην εξάλειψη των συσσωματωμάτων.

Για να μπορέσουμε να μελετήσουμε τη μορφή των επιστρώσεων των AuNP 100 nm πάνω στις UTF, για εντάσεις ακτινοβολήσης μεταξύ 4 και 16 MW/cm^2 , όπου παρατηρείται η αύξηση της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής μέχρι την μέγιστη τιμή της (Max), χρησιμοποιήθηκαν τρεις UTF (UTF-116, UTF-122, UTF-121). Πιο συγκεκριμένα η UTF-116 δεν ακτινοβολήθηκε και αφού κόπηκε η άκρη της τοποθετήθηκε στη διάταξη SEM και καταγράφηκαν οι φωτογραφίες, που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.28.



Σχήμα 6.28. Φωτογραφίες SEM από την εξωτερική περιοχή της άκρης της UTF-116, η οποία δεν ακτινοβολήθηκε.

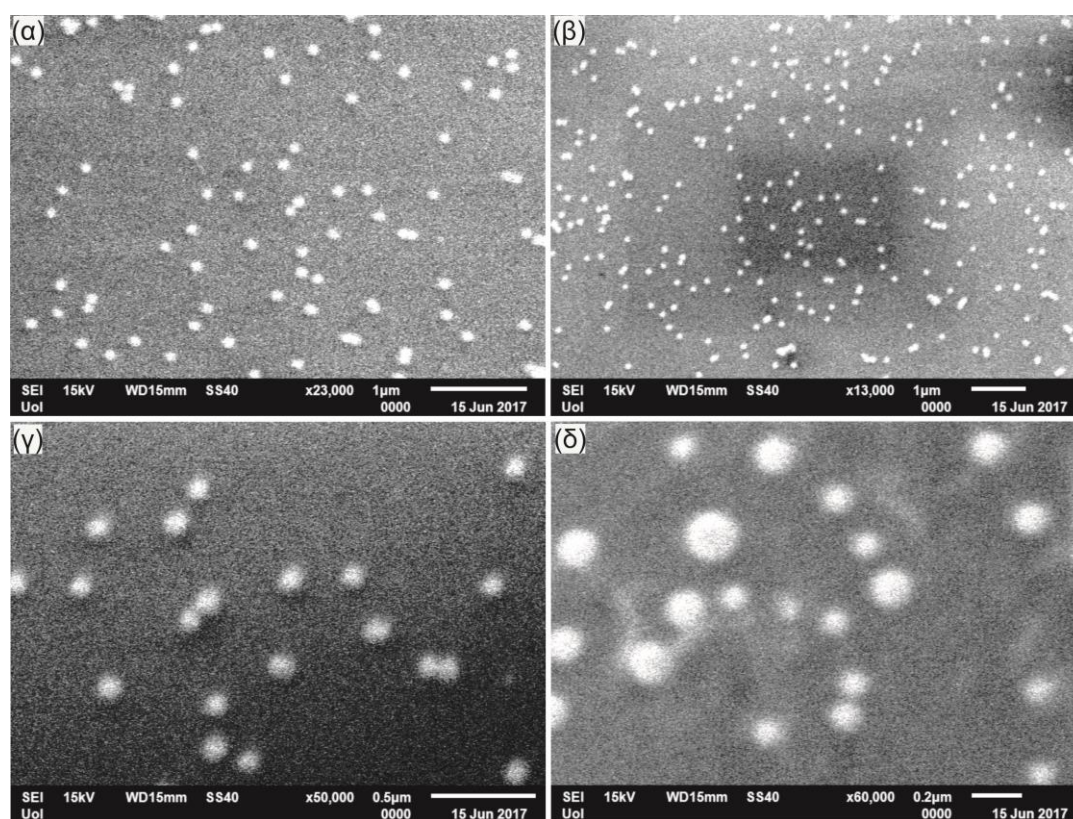
Από τις φωτογραφίες SEM του σχήματος 6.28 είναι εμφανές, ότι χωρίς την ακτινοβόληση η μορφή των επιστρώσεων των AuNP 100 nm πάνω στην UTF-116 χαρακτηρίζονται από εκτεταμένα συσσωματώματα. Στη συνέχεια η UTF-122, αφού ακτινοβολήθηκε με τελική ένταση 12.6 MW, η άκρη της κόπηκε και τοποθετήθηκε στη διάταξη SEM και καταγράφηκαν οι φωτογραφίες, που δίνονται στο Σχήμα 6.29.



Σχήμα 6.29. Φωτογραφίες SEM από την εξωτερική περιοχή της άκρης της UTF-122, μετά τη διαδικασία ακτινοβόλησης της με τελική ένταση 12.6 MW/cm².

Στις φωτογραφίες SEM του Σχήματος 6.29 αποτυπώνεται, η ύπαρξη ενός μεγάλου αριθμού μεμονωμένων σωματιδίων και δεν παρατηρείται η ύπαρξη εκτεταμένων συσσωματωμάτων, όπως στην περίπτωση της UTF-116 η οποία δεν ακτινοβολήθηκε (Σχήμα 6.28). Εκτός από τα απομονωμένα νανοσωματίδια παρατηρείται και ένας αριθμός από νανοσωματίδια με διαστάσεις μεγαλύτερες από αυτά των απομονωμένων AuNP 100 nm, ορισμένα από τα οποία έχουν μη σφαιρικό σχήμα. Τα νανοσωματίδια αυτά, όπως φαίνεται και από την φωτογραφία 6.28γ μοιάζουν να έχουν δημιουργηθεί από τη τήξη και την ένωση κοντινών απομονωμένων νανοσωματιδίων. Τέλος στις φωτογραφίες 6.29γ και 6.29δ καταγράφονται και νανοσωματίδια με διαστάσεις μικρότερες από 100 nm.

Για την περίπτωση της UTF-121, αφού ακτινοβολήθηκε με τελική ένταση 13.5 MW (μεγαλύτερη από αυτή που ακτινοβολήθηκε η UTF-122), η άκρη της κόπηκε και τοποθετήθηκε στη διάταξη SEM και καταγράφηκαν οι φωτογραφίες, που δίνονται στο Σχήμα 6.30.



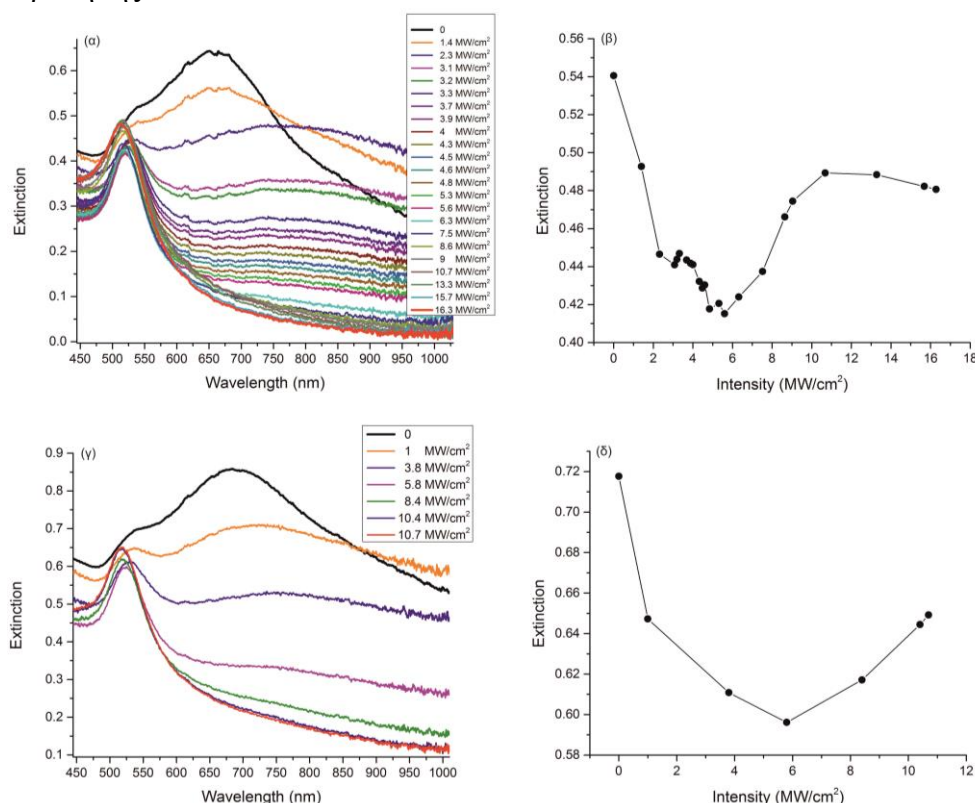
Σχήμα 6.30. Φωτογραφίες SEM από την εξωτερική περιοχή της άκρης της UTF-121, μετά τη διαδικασία ακτινοβολήσεως της με τελική ένταση 13.5 MW/cm^2 .

Από τις SEM φωτογραφίες του Σχήματος 6.30 είναι εμφανές, ότι πλέον έχουμε ακόμα μεγαλύτερο αριθμό απομονωμένων νανοσωματιδίων σε μεγαλύτερες αποστάσεις το ένα από το άλλο. Επιπλέον ο αριθμός των μεγαλύτερων από 100 nm νανοσωματιδίων έχει περιοριστεί δραστικά, δεν καταγράφονται νανοσωματίδια μη σφαιρικού σχήματος, παρά μόνο κάποια μεμονωμένα σε πολύ κοντινές αποστάσεις μεταξύ τους.

Όλα τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα επαληθεύουν και για την περίπτωση των UTF επιστρωμένων με AuNP 100 nm, ότι η αύξηση της έντασης ακτινοβολίας έχει σαν αποτέλεσμα, (α) την εξάλειψη των συσσωματωμάτων, (β) την τροποποίηση των μεγθών των νανοδομημάτων, (γ) την αύξηση των διασωματιδιακών αποστάσεων. Παράλληλα συνάδουν με την εκτίμηση, ότι στην αλληλεπίδραση ns laser και UTF ενέχεται ένας φωτοθερμικός μηχανισμός, ο οποίος οδηγεί στην τροποποίηση του μεγέθους των AuNP.

6.3.2.5 Ακτινοβολία UTF επιστρωμένων με AuNP 20 nm

Για τη μελέτη της ακτινοβολίας των UTF επιστρωμένων με AuNP διαμέτρου 20 nm, ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία με τις προηγούμενες περιπτώσεις μεγθών. Στο Σχήμα 6.31, που ακολουθεί, δίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα της διαδικασίας ακτινοβολίας για δυο ενδεικτικές περιπτώσεις UTF (UTF-92, UTF-94). Πιο συγκεκριμένα δίνονται τα LSPR φάσματα εξασθένησης πριν και μετά την ακτινοβολία τους με διαφορετικές εντάσεις, καθώς και η μεταβολή της εξασθένησης της πλασματικής κορυφής τους σαν συνάρτηση των εντάσεων ακτινοβολίας.



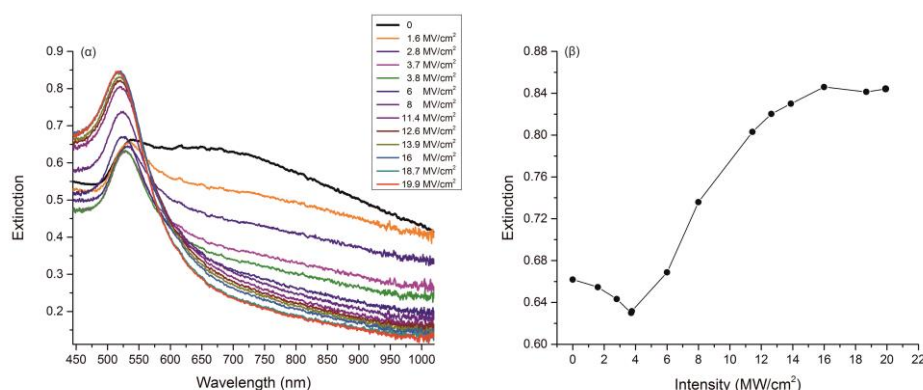
Σχήμα 6.31. Για δύο UTF επιστρωμένες με AuNP 20 nm: (α) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβολία της UTF-92 με διαφορετικές εντάσεις. (β) Η μεταβολή της εξασθένησης της πλασματικής κορυφής της UTF-92 σαν συνάρτηση των εντάσεων ακτινοβολίας. (γ) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβολία της UTF-94 με διαφορετικές εντάσεις. (δ) Η μεταβολή της εξασθένησης της πλασματικής κορυφής της UTF-94 σαν συνάρτηση των εντάσεων ακτινοβολίας.

Από τις γραφικές παραστάσεις του Σχήματος 6.31, φαίνεται τόσο η εξάλειψη της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων και η δημιουργία μιας στενής πλασμονικής κορυφής (Σχήματα 6.31α, 6.31γ), όσο και η επανάληψη της εικόνας, που αφορά την τιμή της εξασθένησης της ως συνάρτηση της έντασης ακτινοβολίας (Σχήματα 6.31β, 6.31δ). Πέραν της επανάληψης αυτής, ένα επιπλέον πειραματικό αποτέλεσμα, που αξίζει να τονιστεί είναι η μετατόπιση της ελάχιστης τιμής της εξασθένησης για μεγαλύτερες εντάσεις ακτινοβολίας laser ($\sim 6 \text{ MW/cm}^2$) κάτι που είναι συνεπές με την εικόνα έντονης τάσης σχηματισμού συσσωματωμάτων λόγω ισχυρότερων δεσμών van der Waals για την περίπτωση μικρών νανοσωματιδίων, με αποτέλεσμα την απαίτηση μεγαλύτερων εντάσεων ακτινοβολίας laser για τη διάσπαση τους.

Μέσω λοιπόν της ακτινοβολίας ξεπερνιέται το πρόβλημα της ακινητοποίησης νανοσωματιδίων μικρών διαστάσεων σε επιφάνειες προκειμένου να κατασκευαστούν αισθητήρες με επιστρώσεις απομονωμένων νανοσωματιδίων. Το γεγονός αυτό έχει έντονο τεχνολογικό ενδιαφέρον, αφού όπως παρατηρήσαμε προηγούμενος από το πρώτο κιάλας κύκλο εμβάπτισης των UTF σε κολλοειδή διαλύματα 20 nm, παρουσιάζεται επικάλυψη της πλασμονικής κορυφής και της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων.

6.3.2.6 Ακτινοβολία UTF επιστρωμένων με AuNP διαφορετικών μεγεθών

Για να μελετήσουμε την επίδραση της ακτινοβολίας ns laser σε UTF επιστρωμένες με ευρείας κατανομής μεγεθών AuNP, κατασκευάστηκε η UTF-93 και στη συνέχεια ακτινοβολήθηκε σε διαφορετικές εντάσεις laser. Στο Σχήμα 6.32 που ακολουθεί, δίνονται τα LSPR φάσματα εξασθένησης πριν και μετά την ακτινοβολία της, καθώς και η μεταβολή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής της σαν συνάρτηση των εντάσεων ακτινοβολίας.



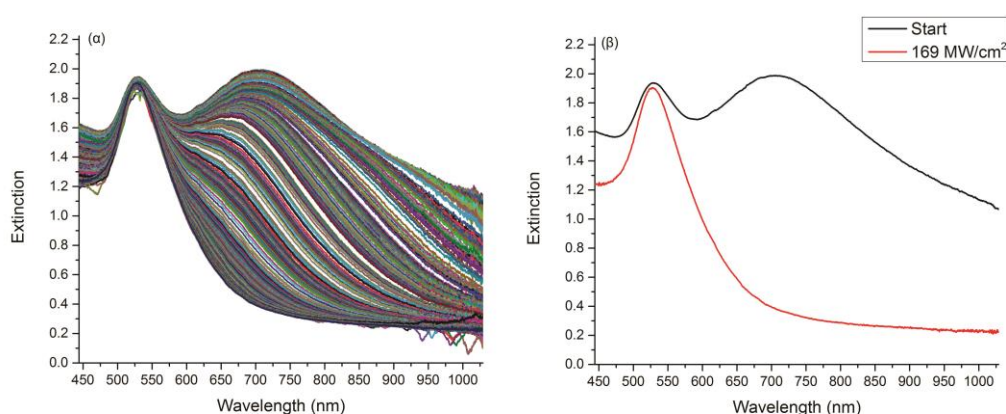
Σχήμα 6.32. Για την UTF-93 επιστρωμένη με AuNP διαφορετικών μεγεθών (20, 40, 60, 80 και 100 nm): (α) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβολία της με διαφορετικές εντάσεις. (β) Η μεταβολή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής της σαν συνάρτηση των εντάσεων ακτινοβολίας.

Από το Σχήμα 6.32α, φαίνεται ότι το LSPR φάσμα εξασθένησης, που παρουσιάζει πριν την ακτινοβολήση επικάλυψη της πλασμονικής κορυφής και της φασματικής ταινίας, που οφείλεται στα συσσωματώματα, καθώς αυξάνει η ένταση ακτινοβολίας, υπόκειται στις ίδιες ποιοτικές αλλαγές, που παρατηρήθηκαν και σε όλες τις άλλες περιπτώσεις επιστρωμένων με νανοσωματίδια με στενές αρχικές κατανομές μεγεθών, που μελετήσαμε. Πιο συγκεκριμένα διαπιστώνουμε την εξάλειψη της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων και τη σταδιακή ανάδειξη μιας στενής πλασμονικής κορυφής. Επιπλέον, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.32β, έχουμε για ακόμα μια φορά την επανάληψη της ίδιας μορφής εξάρτησης του μεγέθους της πλασμονικής κορυφής από την ένταση laser.

Τα πειραματικά αυτά αποτελέσματα αποδεικνύουν, ότι είναι εφικτή η κατασκευή LSPR αισθητήρων οπτικών ινών, χωρίς την απαραίτητη χρήση κολλοειδών διαλυμάτων νανοσωματιδίων με στενές κατανομές μεγεθών, κάτι που αποτελούσε βασική παράμετρο στη μέχρι σήμερα σχεδίαση και κατασκευή των αισθητήρων.

6.3.3 Ακτινοβολήση των UTF με ns laser παλμούς στα $\lambda = 1064$ nm

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του μήκους κύματος στη διαμόρφωση νανοσωματιδίων επί των οπτικών ινών, επιστρώσαμε UTF με AuNP 40 και 100 nm. Το μήκος κύματος αυτό παρουσιάζει ενδιαφέρον καθώς είναι μακριά από τη συχνότητα, που απορροφούν τα μεμονωμένα νανοσωματίδια αλλά και τα συσσωματώματά τους (Σχήμα 6.17), επιτρέποντας να μελετήσουμε καλύτερα τη συμπεριφορά τους ως προς την ακτινοβολήση laser. Για την περίπτωση των UTF επιστρωμένων με AuNP διαμέτρου 40 nm, ένα τυπικό παράδειγμα των LSPR φασμάτων εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβολήση μιας UTF δίνεται στο Σχήμα 6.33.

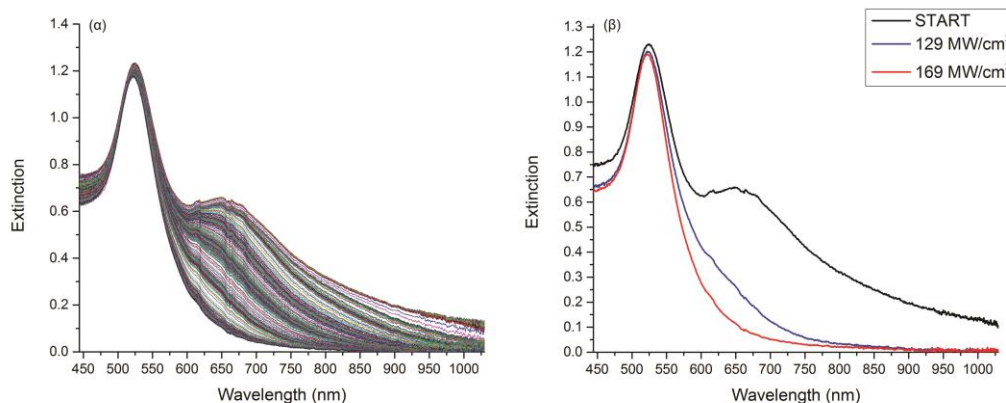


Σχήμα 6.33. Για την UTF-106 επιστρωμένη με AuNP 40 nm: (α) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβολήση της με διαφορετικές εντάσεις μεταξύ 0 και 169 MW/cm^2 . (β) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης πριν την ακτινοβολήση της και μετά την ακτινοβολήση της με ένταση 169 MW/cm^2 .

Στο Σχήμα 6.33α, φαίνονται όλα τα LSPR φάσματα εξασθένησης κατά τη διαδικασία της ακτινοβολήσης, από τη μελέτη αυτών των φασμάτων διαπιστώνουμε αρκετές ποιοτικές και ποσοτικές διαφορές, σε σύγκριση με τα LSPR φάσματα εξασθένησης κατά τη διαδικασία της ακτινοβολήσης στα 532 nm. Πιο συγκεκριμένα είναι προφανές, ότι η φασματική ταινία των συσσωματωμάτων ελαττώνεται με διαφορετικό τρόπο, δηλαδή φαίνεται, ότι μειώνονται από την περιοχή του φάσματος με τα μεγαλύτερα μήκη κύματος προς την περιοχή με τα μικρότερα, σε αντίθεση με την περίπτωση των 532 nm, που η μείωση τους γίνεται από πάνω προς τα κάτω. Επιπλέον βεβαιώνεται πειραματικά, ότι η φασματική ταινία των συσσωματωμάτων εξαλείφεται ολοκληρωτικά, αφήνοντας μόνο μια στενή πλασμονική κορυφή. Σε αντίθεση όμως με την περίπτωση της ακτινοβολήσης στα 532 nm, ούτε η τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής μεταβάλλεται αισθητά, ούτε καταγράφεται μεγάλη μετατόπιση του μήκους κύματος της (περίπου 1 nm), όπως φαίνεται ακόμα πιο καθαρά στο Σχήμα 6.33β.

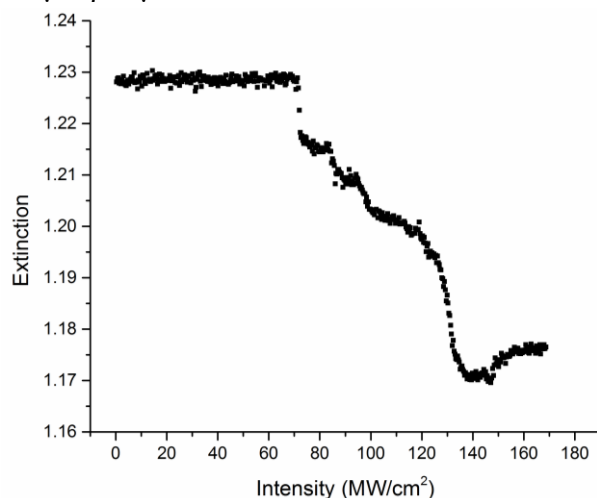
Όλα τα παραπάνω συνηγορούν, ότι για την περίπτωση της ακτινοβολήσης στα 1064 nm, έχουμε εξάλειψη των συσσωματωμάτων χωρίς να τροποποιούμε το μέγεθος και τις διασωματιδιακές αποστάσεις των απομονωμένων νανοσωματιδίων, λόγω του ότι δεν απορροφούν ισχυρά αυτό το μήκος κύματος. Το νέο όμως στοιχείο, που προκύπτει από την ακτινοβολήση με το συγκεκριμένο μήκος κύματος, είναι ότι η φασματική ταινία των συσσωματωμάτων εξαλείφεται με εντάσεις ακτινοβολίας laser (169 MW/cm^2) σχεδόν δυο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από ότι στην περίπτωση της ακτινοβολίας στα 532 nm ($\sim 4 \text{ MW/cm}^2$). Το συγκεκριμένο πειραματικό αποτέλεσμα υποδεικνύει, ότι τα συσσωματώματα, όπου η φασματική τους ταινία στο φάσμα εξασθένησης παρουσιάζει μέγιστο κοντά στα 700 nm, απορροφούν λιγότερο, όταν η ακτινοβολία laser είναι στα 1064 nm από ότι στα 532 nm, αφού για την πρώτη περίπτωση το μήκος κύματος ακτινοβολίας απέχει περίπου 350 nm από την μέγιστη τιμή της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων, ενώ για την δεύτερη περίπτωση η διαφορά είναι περίπου 170 nm.

Τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα επαναλήφθηκαν και για τις περιπτώσεις ακτινοβολήσης UTF επιστρωμένων με AuNP 40 nm, όπου το αρχικό LSPR φάσμα δεν είχε τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά με την περίπτωση της UTF-106, δηλαδή η πλασμονική κορυφή και η φασματική ταινία των συσσωματωμάτων δεν ήταν ισοϋψής. Ενδεικτικά στο Σχήμα 6.34 δίνονται τα LSPR φάσματα εξασθένησης πριν και μετά την ακτινοβολήση με διαφορετική (αυξανόμενη) ένταση μεταξύ 0 και 169 MW/cm^2 , μιας τέτοιας περίπτωσης UTF.



Σχήμα 6.34. Για την UTF-107 επιστρωμένη με AuNP 40 nm: (α) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβολή της με διαφορετικές εντάσεις μεταξύ 0 και 168.9 MW/cm². (β) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης πριν την ακτινοβολή της και μετά την ακτινοβολή της με εντάσεις 129 MW/cm² και 169 MW/cm².

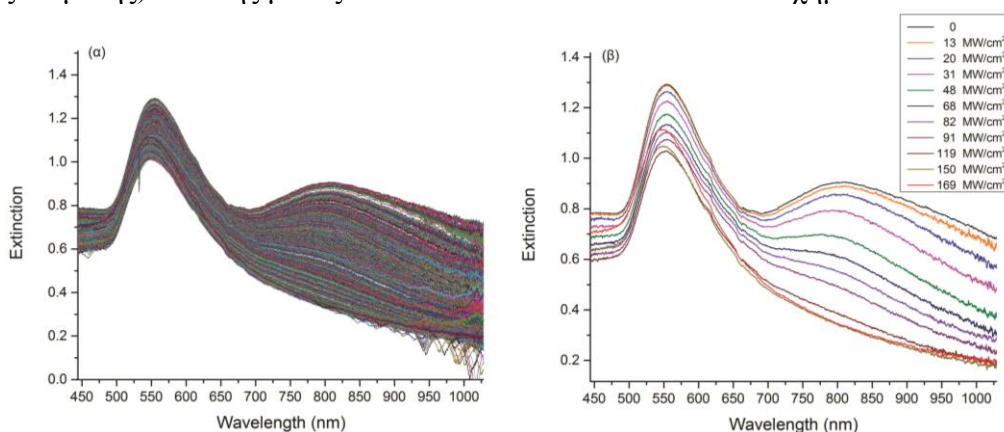
Όπως διακρίνεται από το Σχήμα 6.34α και για την περίπτωση της UTF-107, έχουμε την εξάλειψη της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων από την περιοχή του φάσματος με τα μεγαλύτερα μήκη κύματος προς την περιοχή με τα μικρότερα και τη δημιουργία μιας στενής πλασμονικής κορυφής. Επιπλέον όπως φαίνεται από το Σχήμα 6.34β, για ένταση ακτινοβολίας 129 MW/cm², όπου παρατηρείται η σχεδόν εξάλειψη της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων, δεν έχουμε μετατόπιση του μήκους κύματος, της πλασμονικής κορυφής, ενώ για την τελική ένταση ακτινοβολίας 169 MW/cm², η συνολική μετατόπιση του μήκους κύματος είναι 1 nm, όπως ισχύει και στην περίπτωση της UTF-107. Από τα παραπάνω είναι εμφανές, ότι για την περίπτωση της ακτινοβολήσης με 1064 nm, η εξάλειψη της φασματικής ταινίας πραγματοποιείται χωρίς την τροποποίηση των μεμονωμένων νανοσωματιδίων. Όσον αφορά τη μεταβολή της τιμής της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής σαν συνάρτηση της έντασης ακτινοβολήσης, που δίνεται στο Σχήμα 6.35, μπορούμε να εξάγουμε επιπλέον συμπεράσματα.



Σχήμα 6.35. Η μεταβολή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής του UTF-107 αισθητήρα, σαν συνάρτηση των εντάσεων ακτινοβολήσης.

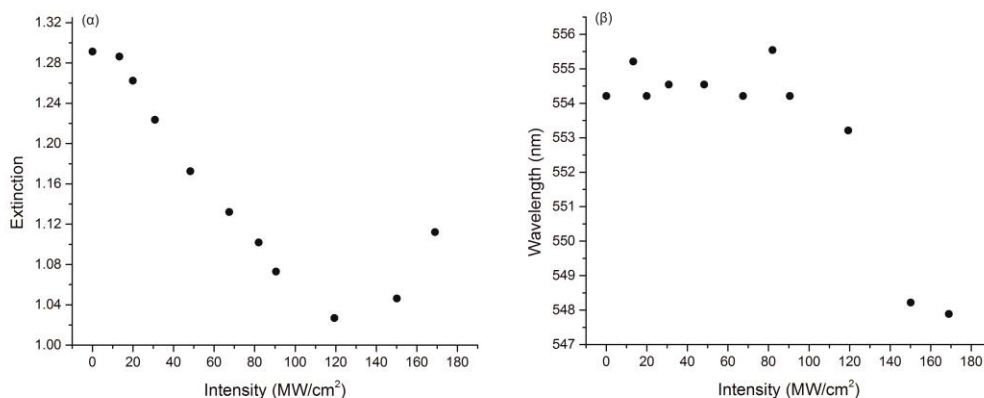
Όπως διακρίνεται από το Σχήμα 6.35, η τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής για εντάσεις μέχρι 60 MW/cm^2 , παραμένει αμετάβλητη και στη συνέχεια ακολουθεί μια μείωσή της, μέχρι μια ελάχιστη τιμή περίπου στα $130\text{-}140 \text{ MW/cm}^2$, όπου, όπως έχουμε δει από το Σχήμα 6.33β, φαίνεται να έχουμε την εξάλειψη των συσσωματωμάτων. Η μείωση αυτή αφού δεν συνοδεύεται από μεταβολή του μήκους κύματος της, που θα σήμαινε μεταβολή του μεγέθους του αριθμού και των διασωματιδιακών αποστάσεων των νανοσωματιδίων, μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η πλασμονική κορυφή έχει αναπτυχθεί σε ένα φασματικό υπόβαθρο, που οφείλεται στην παρουσία συσσωματωμάτων. Οπότε η εξάλειψη τους συνεπάγεται μείωση του φασματικού υποβάθρου και κατ' επέκταση του μεγέθους της πλασμονικής κορυφής. Στη συνέχεια η αύξηση της τιμής της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής, που συνοδεύεται από τη μεταβολή του μήκους κύματος της, υποδεικνύει την τροποποίηση των AuNP.

Για την περίπτωση των UTF επιστρωμένων με νανοσωματίδια χρυσού διαμέτρου 100 nm , ένα τυπικό παράδειγμα των LSPR φασμάτων εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβολή μιας UTF με συνεχόμενη ακτινοβολή, διαφορετικής (αυξανόμενης) έντασης μεταξύ 0 και 169 MW/cm^2 δίνεται στο Σχήμα 6.36.



Σχήμα 6.36. Για την UTF-117 επιστρωμένη με AuNP 100 nm : (α) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβολή της με διαφορετικές εντάσεις μεταξύ 0 και 169 MW/cm^2 . (β) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης πριν την ακτινοβολή της και μετά την ακτινοβολή της με εντάσεις $0, 13, 20, 31, 48, 68, 82, 91, 119, 150$ και 169 MW/cm^2 .

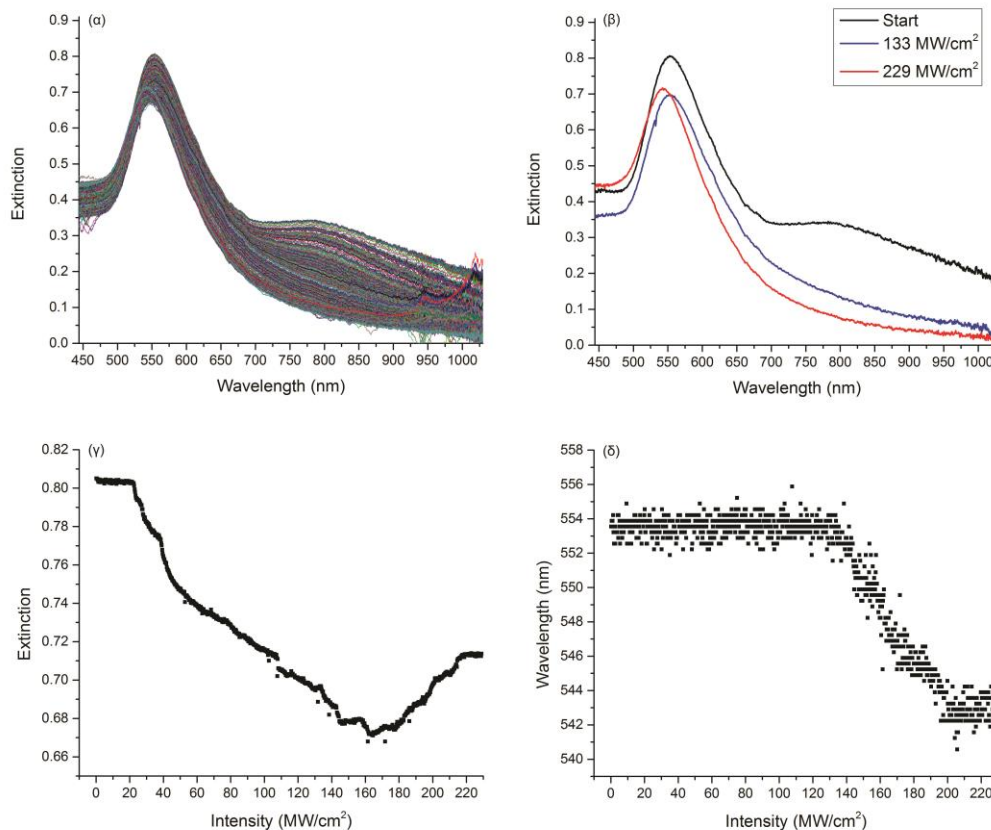
Όπως διακρίνεται από το Σχήμα 6.36 και για την περίπτωση της UTF-117 επιστρωμένου με AuNP 100 nm , φαίνεται η εξάλειψη της φασματικής μπάντας των συσσωματωμάτων και η δημιουργία μιας στενής πλασμονικής κορυφής. Επιπλέον η φασματική ταινίας των συσσωματωμάτων μειώνεται σταδιακά από την περιοχή του φάσματος με τα μεγαλύτερα μήκη κύματος προς την περιοχή με τα μικρότερα, καθώς αυξάνει η ένταση ακτινοβολίας και φαίνεται, ότι σχεδόν έχει εξαλειφτεί για ένταση 119 MW/cm^2 . Η μεταβολή της τιμής της εξασθένησης, της πλασμονικής κορυφής καθώς και η μεταβολή της τιμής του μήκους κύματος της, σαν συνάρτηση της έντασης ακτινοβολίας καταγράφονται στο Σχήμα 6.37.



Σχήμα 6.37. Για την UTF-117 επιστρωμένη με AuNP 100 nm η μεταβολή ως συνάρτηση της έντασης ακτινοβολίας: (α) Της τιμής της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής. (β) Του μήκους κύματος που είναι κεντραρισμένη η πλασμονική κορυφή.

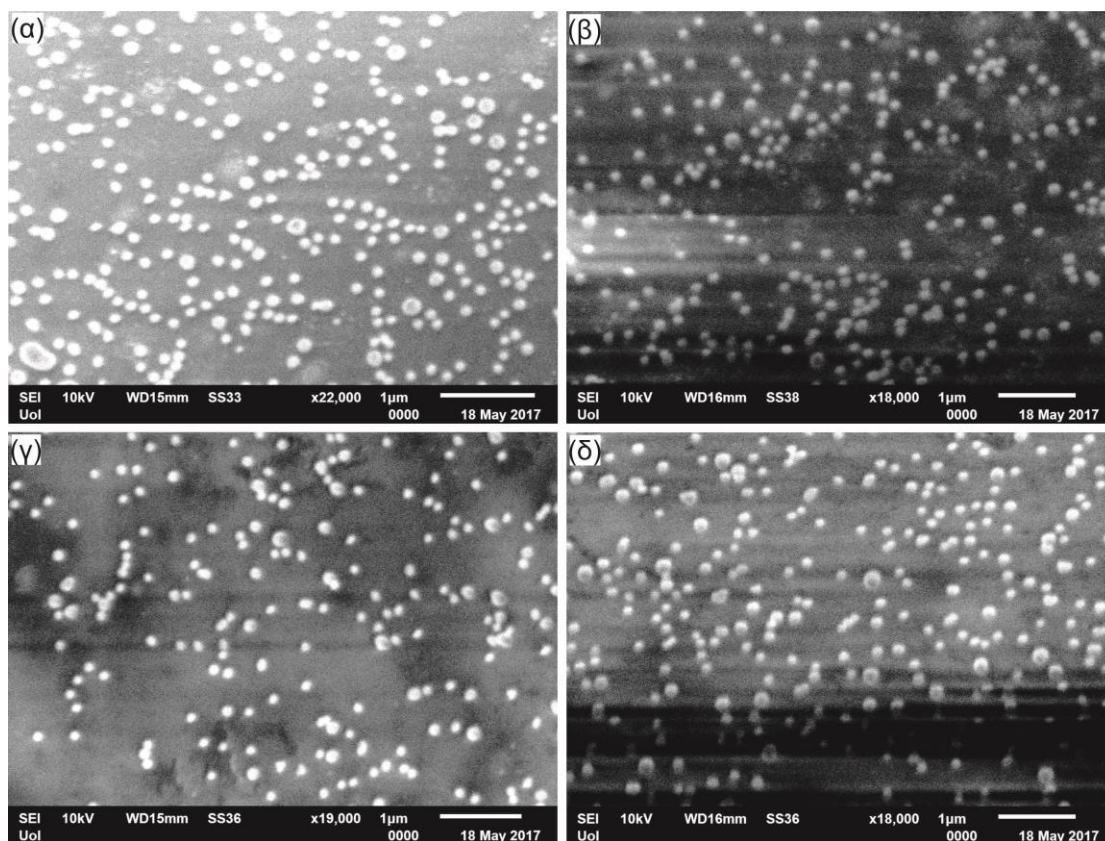
Από το Σχήμα 6.37 επιβεβαιώνεται και για την UTF-117, ότι η μείωση της τιμής της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής μέχρι την ελάχιστη τιμή της (για εντάσεις περίπου 120 MW/cm²), αποδίδεται στη μείωση της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων μιας και για αυτή την τιμή δεν καταγράφεται μεταβολή του μήκους κύματος. Στη συνέχεια η αύξηση της και η ταυτόχρονη μεταβολή του μήκους κύματος μπορεί να αποδοθεί σε μη γραμμικά φαινόμενα (διφωτονικές διαδικασίες), που οδηγούν στην τροποποίηση του μεγέθους και των διασωματιδιακών αποστάσεων των απομονωμένων πλέον νανοσωματιδίων. Επιπλέον το γεγονός, ότι η ένταση της ακτινοβολίας laser, όπου η πλασμονική κορυφή παίρνει την ελάχιστη τιμή της είναι μικρότερη από ότι στην περίπτωση των AuNP 40nm (130-140 MW/cm²) γίνεται κατανοητό από την θεώρηση, ότι για την περίπτωση των 100 nm η φασματική ταινία των συσσωματωμάτων παρουσιάζει μέγιστο στα 820 nm, δηλαδή περίπου 100 nm πιο κοντά στο μήκος κύματος ακτινοβολίας από ότι η ταινία των συσσωματωμάτων των 40 nm, με άμεσο αποτέλεσμα να έχουμε μεγαλύτερη απορρόφηση και άρα να επιτυγχάνεται η εξάλειψη των συσσωματωμάτων με μικρότερες εντάσεις ακτινοβολίας laser.

Επεκτείνοντας τη μελέτη της διαδικασίας ακτινοβόλησης UTF επιστρωμένων με AuNP διαμέτρου 100 nm ακτινοβολήθηκαν UTF με διαφορετικά αρχικά LSPR φασματικά χαρακτηριστικά και με μεγαλύτερες εντάσεις. Στο Σχήμα 6.38 καταγράφονται τα αποτελέσματα της ακτινοβόλησης της UTF-115 με εντάσεις ακτινοβόλησης μέχρι την τιμή 229 MW/cm². Τα πειραματικά αποτελέσματα και από αυτή τη μελέτη επαληθεύουν όλα τα προηγούμενα και επιπλέον η μεγαλύτερη τελική μεταβολή του μήκους κύματος της πλασμονικής κορυφής (~12 nm), σε σύγκριση με την περίπτωση της UTF-117 (~6 nm), μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη τελική ένταση ακτινοβολίας, η οποία τροποποιεί περισσότερο τα απομονωμένα νανοσωματίδια.



Σχήμα 6.38. Για την UTF-115 επιστρωμένη με AuNP 100 nm: (α) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβολή της με διαφορετικές εντάσεις μεταξύ 0 και 229 MW/cm². (β) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης πριν την ακτινοβολή της και μετά την ακτινοβολή της με εντάσεις 133 και 229 MW/cm². (γ) Η μεταβολή της τιμής της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής ως συνάρτηση της έντασης ακτινοβολίας. (δ) Η μεταβολή του μήκους κύματος της πλασμονική κορυφή ως συνάρτηση της έντασης ακτινοβολίας.

Για να μπορέσουμε επαληθεύσουμε όλα τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα, που στηρίζονται για μια ακόμα φορά στην ερμηνεία των LSPR φασμάτων εξασθένησης, κατασκευάστηκαν UTF επιστρωμένες με νανοσωματίδια χρυσού διαμέτρου 100 nm και στη συνέχεια ακτινοβολήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, παρακολουθώντας σε πραγματικό χρόνο τα LSPR φάσματα εξασθένησης κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης, τη διακόπταμε μόλις εξαλείψαμε τη φασματική ταινία των συσσωματωμάτων και καθώς η τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής από την ελάχιστη τιμή της άρχιζε πάλι να αυξάνει. Οι άκρες των UTF μετά το τέλος της ακτινοβολήσης, κόπηκαν και τοποθετήθηκαν στην διάταξη SEM. Οι φωτογραφίες SEM που καταγράψαμε δίνονται στο Σχήμα 6.39.

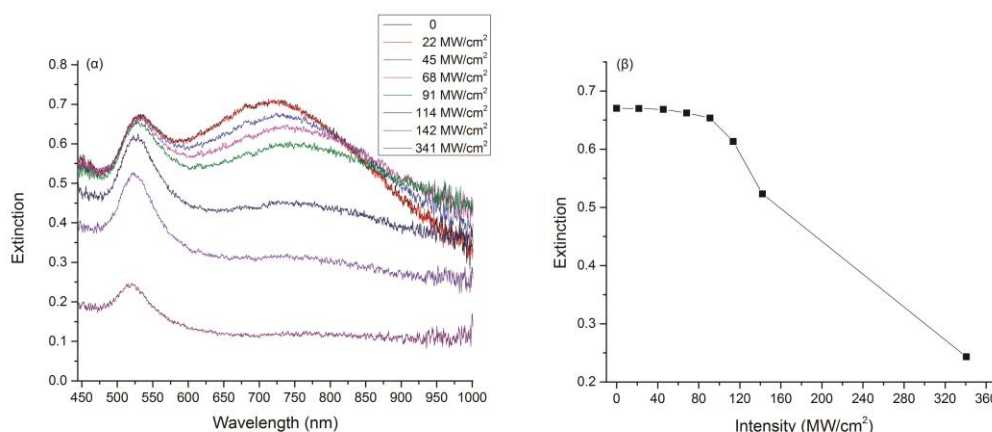


Σχήμα 6.39. Φωτογραφίες SEM από την εξωτερική περιοχή της άκρης των UTF-112 και UTF-113, επιστρωμένων με AuNP 100 nm, μετά την ακτινοβόλησής τους με μήκος κύματος 1064 nm.

Όπως φαίνεται από τις φωτογραφίες SEM του Σχήματος 6.39, πάνω στις UTF, μετά την ακτινοβόληση τους δεν καταγράφονται συσσωματώματα. Αντιθέτως εμφανίζονται πυκνοί σχηματισμοί μεμονωμένων νανοσωματιδίων χρυσού με μικρές διασωματιδιακές αποστάσεις και με κάποια από αυτά να έχουν διαστάσεις μεγαλύτερες από 100 nm, τα οποία έχουν δημιουργηθεί από την τήξη και ένωση κοντινών μεμονωμένων AuNP. Όλα τα παραπάνω είναι σε πλήρη συμφωνία με τα συμπεράσματα, που εξάγαμε από την ανάλυση των LSPR φασμάτων εξασθένησης, δηλαδή ότι κατά την ακτινοβόληση των UTF με ακτινοβολία μήκους κύματος 1064 nm, έχουμε την εξάλειψη των συσσωματωμάτων και τη μη εκτενή τροποποίηση των μεγεθών και των διασωματιδιακών αποστάσεων των μεμονωμένων νανοσωματιδίων.

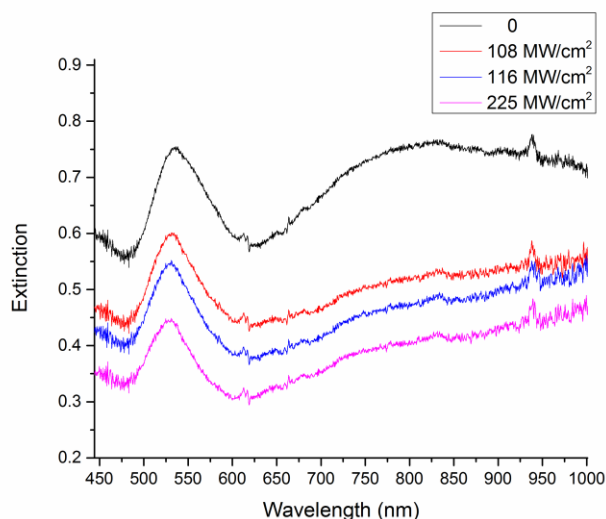
6.3.4 Ακτινοβολήση των UTF με ps laser παλμούς στα $\lambda = 532$ nm

Επιχειρώντας να μελετήσουμε την επίδραση της διάρκειας του παλμού laser, χρησιμοποιήσαμε παλμούς laser 35 ps στα 532 nm και ακτινοβολήσαμε UTF με 40 και 60 nm. Για την περίπτωση των UTF αισθητήρων επιστρωμένων με AuNP διαμέτρου 40 nm, ένα τυπικό παράδειγμα των LSPR φασμάτων εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβολήση ενός UTF αισθητήρα με συνεχόμενη ακτινοβολήση, διαφορετικής (αυξανόμενης) έντασης μεταξύ 0 και 341 MW/cm² δίνεται στο Σχήμα 6.40.



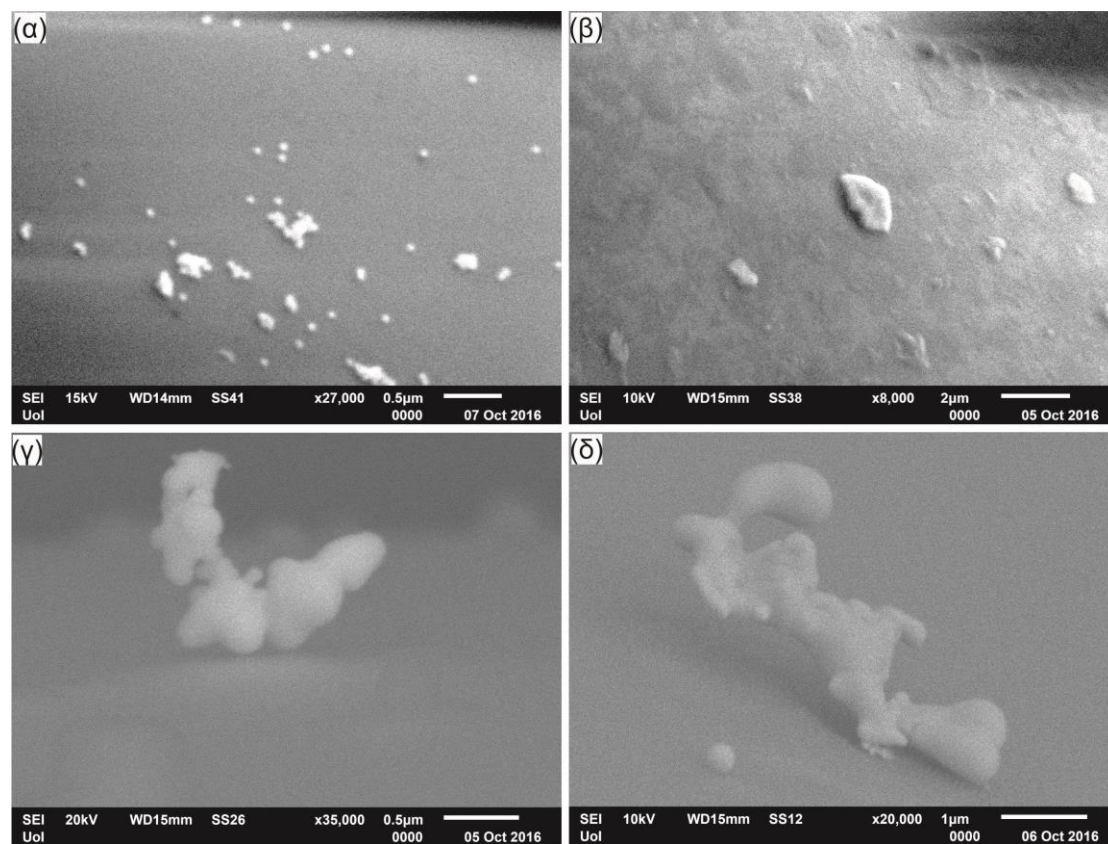
Σχήμα 6.40. Για την UTF-82 επιστρωμένη με AuNP 40 nm: (α) Τα LSPR φάσματα εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβολήσή της με διαφορετικές εντάσεις μεταξύ 0 και 341 MW/cm². (β) Η μεταβολή της τιμής της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής ως συνάρτηση της έντασης ακτινοβολίας.

Από τα γραφήματα του Σχήματος 6.40, είναι εμφανές, ότι εκτός από τη μείωση του φάσματος των συσσωματωμάτων, το οποίο δεν εξαλείφεται τελείως, έχουμε και έντονη μείωση της πλασμονικής κορυφής. Τα παραπάνω μπορούν να αποδοθούν στην ισχυρή απορρόφηση των νανοσωματιδίων και τις μεγάλες εντάσεις ακτινοβολίας, που οδηγούν στη θέρμανση-τήξη-εξάχνωση, τόσο των μεμονωμένων νανοσωματιδίων, όσο και των συσσωματωμάτων. Η επανάληψη της διαδικασίας ακτινοβολήσης σε άλλες UTF επιστρωμένες με 40 και με 60 nm, έδωσε τα ίδια πειραματικά αποτελέσματα. Στο Σχήμα 6.41 δίνονται τα LSPR φάσματα εξασθένησης από τη διαδικασία ακτινοβολήσης μιας UTF, στην οποία έχουν ακινητοποιηθεί AuNP διαμέτρου 60 nm. Και για αυτή την περίπτωση είναι εμφανής η αδυναμία εξάλειψης των συσσωματωμάτων, καθώς και η συνολική μείωση του υλικού των επιστρώσεων, καταδεικνύοντας ότι ο ρυθμός εναπόθεσης ενέργειας στις UTF είναι κρίσιμος παράγοντας στην επεξεργασία των επιστρωμένων ινών.



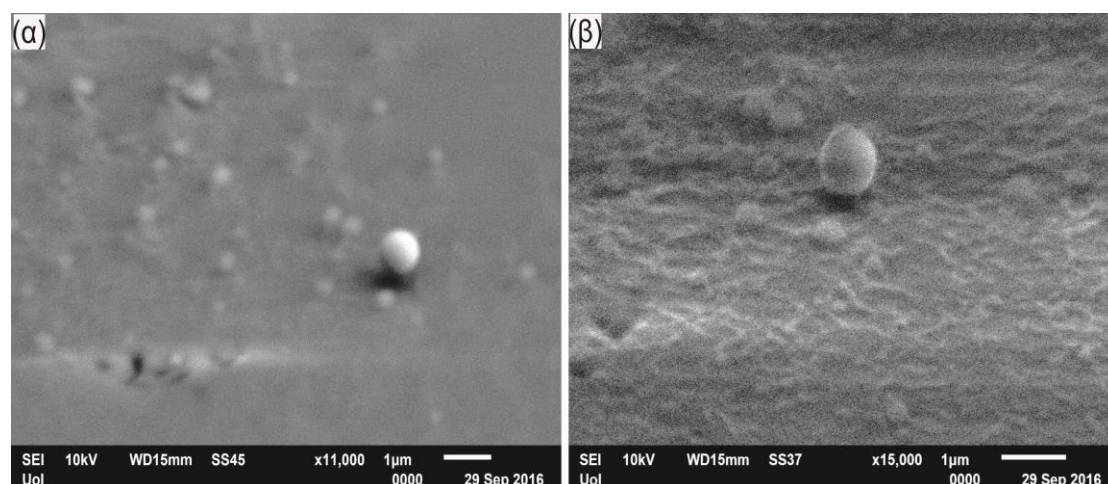
Σχήμα 6.41. Τα LSPR φάσματα εξασθένησης, πριν και μετά την ακτινοβολήση της UTF-64 επιστρωμένης με AuNP 60 nm, με διαφορετικές εντάσεις μεταξύ 0 και 225 MW/cm².

Για να μπορέσουμε να μελετήσουμε τη μορφή των επιστρώσεων πάνω στις ακτινοβολημένες UTF, κατασκευάστηκαν UTF επιστρωμένες με 60 nm AuNP. Αφού ακτινοβολήθηκαν, η άκρη τους κόπηκε και καταγράφηκαν οι φωτογραφίες SEM, που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.42.



Σχήμα 6.42. Φωτογραφίες SEM από την εξωτερική περιοχή της άκρης των UTF, επιστρωμένων με AuNP 60 nm, μετά την ακτινοβολή τους με την χρήση ενός laser 35 ps διάρκειας παλμών στα 532 nm.

Από τις φωτογραφίες SEM του Σχήματος 6.42, διαπιστώνουμε, ότι πάνω στις UTF δεν παρατηρούνται πληθυσμοί απομονωμένων νανοσωματιδίων. Αντιθέτως καταγράφονται μεγάλα συσσωματώματα, που δημιουργήθηκαν μετά από τήξη, τα οποία σε ορισμένες περιπτώσεις ξεπερνούν τα 2 μm . Επιπλέον όπως φαίνεται και από τις φωτογραφίες SEM του Σχήματος 6.43, καταγράφεται επίσης η ύπαρξη πολύ μεγάλων σφαιρικών AuNP με διαμέτρους κοντά στα 1000 nm.



Σχήμα 6.43. Φωτογραφίες SEM από την εξωτερική περιοχή της άκρης των UTF, επιστρωμένων με AuNP 60 nm, μετά την ακτινοβολήσής τους με τη χρήση ενός laser 35 ps διάρκειας παλμών στα 532 nm.

Τα παραπάνω πειραματικά ευρήματα από την ανάλυση των φωτογραφιών SEM, επιβεβαιώνουν τα LSPR φάσματα εξασθένησης, όσον αφορά τη μη εξάλειψη των συσσωματωμάτων, τη μικρή παρουσία απομονωμένων νανοσωματιδίων και τη δραματική ελάττωση του συνολικού υλικού των επιστρώσεων πάνω στις UTF και μπορούν να αποδοθούν στη θέρμανση-τήξη-εξάχνωση των νανοσωματιδίων, αλλά και σε μη-γραμμικές διαδικασίες που εξαρτώνται από το ρυθμό εναπόθεσης ενέργειας στο σύστημα των νανοσωματιδίων και των συσσωματωμάτων που οδηγούν σε φαινόμενα εκρηκτικής αποδόμησης.

6.3.5 Συμπεράσματα μελετών ακτινοβολήσης των αισθητήρων UTF

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των μελετών για την ακτινοβολήση των UTF χρησιμοποιώντας παλμικά laser μπορούμε να πούμε, ότι για όλες τις περιπτώσεις των laser και των μηκών κύματος, που χρησιμοποιήσαμε, διαπιστώσαμε την τροποποίηση των επιστρώσεων των AuNP πάνω στις UTF. Αυτή η τροποποίηση παρατηρήθηκε πρώτα από τα LSPR φάσματα εξασθένησης, που καταγράψαμε σε πραγματικό χρόνο και επιβεβαιώθηκε και από φωτογραφίες SEM, αποδεικνύοντας το πόσο σημαντικό εργαλείο αποτελούν για τη μελέτη και την κατασκευή των LSPR αισθητήρων οπτικών ινών. Από τη μορφή των συσσωματωμάτων, που καταγράφηκαν με τις φωτογραφίες SEM, επαληθεύεται πειραματικά η φωτοθερμική φύση της αλληλεπίδρασης με την ακτινοβολία των laser, όπου η απορρόφηση των φωτονίων από τα AuNP οδηγεί στη θέρμανση, στη τήξη και στην εξάχνωση τους, με τελικό αποτέλεσμα την τροποποίηση των επιστρώσεων πάνω στις UTF.

Για την περίπτωση της ακτινοβολήσης των επιστρωμένων UTF με δέσμη laser 5 ns παλμικής διάρκειας και μήκος κύματος ακτινοβολίας 532 nm, επιβεβαιώθηκε για όλες τις UTF επιστρωμένες με διαφορετικά μεγέθη AuNP, η εξάλειψη της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων και η δημιουργία μιας στενής πλασμονικής κορυφής. Οι φωτογραφίες SEM επιβεβαίωσαν, ότι αυτές οι αλλαγές στα LSPR φάσματα εξασθένησης οφείλονται στην εξάλειψη των συσσωματωμάτων και την τροποποίηση των μεγεθών και των διασωματιδιακών αποστάσεων των απομονωμένων νανοσωματιδίων. Επιπλέον από τη συγκεκριμένη μελέτη καταγράψαμε μια επαναλαμβανόμενη εικόνα της τιμής της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής σαν συνάρτηση της έντασης ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα για τη μείωση της μέχρι την ελάχιστη τιμή, ο κύριος λόγος φαίνεται, ότι είναι η μείωση των συσσωματωμάτων, ενώ στη συνέχεια η αύξηση της, οφείλεται κυρίως στη τροποποίηση των μεγεθών και των διασωματιδιακών αποστάσεων των απομονωμένων νανοσωματιδίων. Δυο ακόμα πειραματικά αποτελέσματα, που πρέπει να τονιστούν είναι η δημιουργία στενών πλασμονικών κορυφών από επιστρώσεις μικρών νανοσωματιδίων (20 nm), όπου πριν την ακτινοβολήση τους η πλασμονική κορυφή και η φασματική ταινία των συσσωματωμάτων επικαλύπτονται και η επιτυχής τροποποίηση των εναποθέσεων AuNP προερχόμενες από κατανομές μεγάλων μεγεθών.

Η ακτινοβολήση των UTF με δέσμη laser 5 ns παλμικής διάρκειας και μήκος κύματος ακτινοβολίας 1064 nm, οδήγησε επίσης στην εξάλειψη της φασματικής μπάνας των συσσωματωμάτων και τη δημιουργία μιας στενής πλασμονικής κορυφής. Οι φωτογραφίες SEM επιβεβαίωσαν την εξάλειψη των συσσωματωμάτων, αλλά όχι την εκτενή τροποποίηση των μεμονωμένων νανοσωματιδίων, λόγω ότι δεν απορροφούν ισχυρά σε αυτό το μήκος κύματος. Επιπλέον η συγκεκριμένη μελέτη επιβεβαίωσε, ότι η μείωση της τιμής της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής, στην ελάχιστη τιμή της, οφείλεται στην εξάλειψη των συσσωματωμάτων, ενώ η περεταίρω αύξηση της, αποδίδεται στην τροποποίηση των μεμονωμένων νανοσωματιδίων. Όσον αφορά την εξάλειψη της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων, απαιτείται ένταση ακτινοβολίας laser σχεδόν δυο τάξεις μεγέθους

μεγαλύτερη από ότι στην περίπτωση της ακτινοβολήσης στα 532 nm, κάτι που είναι συνεπές με τη μη ισχυρή απορρόφηση της ακτινοβολίας laser στα 1064 nm.

Για την περίπτωση της μελέτης της ακτινοβολήσης των UTF, με δέσμη laser 35 ps παλμικής διάρκειας και μήκος κύματος ακτινοβολίας 532 nm, τα πειραματικά αποτελέσματα μας οδηγούν στο συμπέρασμα, ότι λόγω της ισχυρής απορρόφησης και του μεγάλου ρυθμού εναπόθεσης ενέργειας, περνάμε γρήγορα σε μείωση του συνολικού επιστρωμένου υλικού (συσσωματώματα και απομονωμένα νανοσωματίδια).

Εν κατακλείδι θα πρέπει να υπογραμμίσουμε, ότι με τη βοήθεια της παραπάνω μελέτης καταφέραμε να εξαλείψουμε το μοναδικό μειονέκτημα της τεχνικής εναπόθεσης AuNP πάνω στις UTF που αναπτύξαμε, δηλαδή την εξάλειψη των συσσωματωμάτων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με χρήση ακτινοβολίας laser 5 ns παλμικής διάρκειας και με τα δυο μήκη κύματος, που χρησιμοποιήσαμε. Το βέλτιστο αποτέλεσμα όμως το έχουμε για την περίπτωση του μήκους κύματος των 532 nm, όπου εκτός από την εξάλειψη των συσσωματωμάτων έχουμε και πιο αποδοτική τροποποίηση των μεμονωμένων νανοσωματιδίων. Με την προσθήκη και της διαδικασίας ακτινοβολήσης, πλέον έχουμε μια ολοκληρωμένη τεχνική κατασκευής LSPR αισθητήρων οπτικών ινών την οποία ονομάσαμε ως «*Διαμόρφωση σχηματισμών νανοσωματιδίων μέσω ακτινοβολήσης laser*» (*Tailoring Decorations by Laser Irradiation, TDLI*).

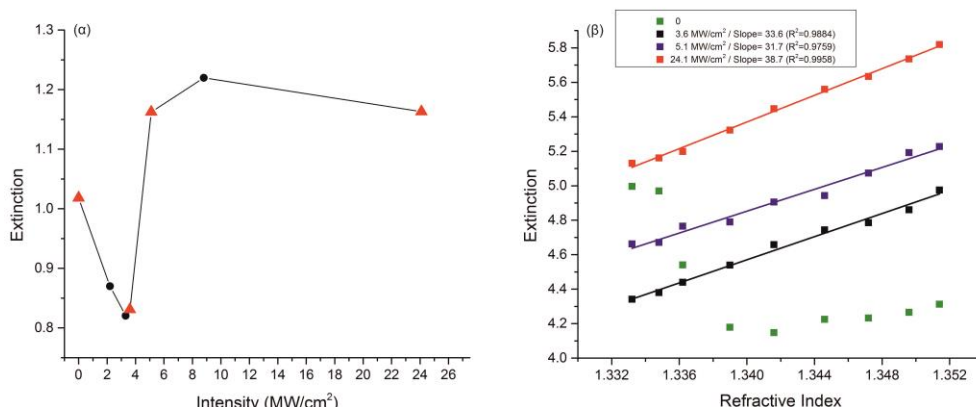
6.4 Μελέτη των UTF αισθητήρων ως ανιχνευτών της μεταβολής του RI

6.4.1 Εισαγωγή

Αξιοποιώντας τα προηγούμενα πειραματικά αποτελέσματα, αναπτύξαμε την TDLI τεχνική, η οποία συνδυάζει οπτικές ίνες σε γεωμετρία U , νανοσωματίδια χρυσού και τη επεξεργασία αυτών με τη χρήση ακτινοβολίας παλμικών laser. Απώτερος στόχος ήταν η ανάπτυξη οπτικών αισθητήρων και στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αισθητήρων μεταβολής του δείκτη διάθλασης (*Refractive Index, RI*) σε διαλύματα ζάχαρης και σε διαλύματα αλκοολών. Η βελτιστοποίηση της ευαισθησίας των αισθητήρων έγινε μέσω παραμετρικής μελέτης της TDLI τεχνικής και συγκεκριμένα της εξάρτησης αυτής από: α) το πρωτόκολλο ακτινοβολήσης των UTF αισθητήρων, β) ο αριθμός των νανοσωματιδίων και γ) το αρχικό μέγεθος των νανοσωματιδίων, που ακινητοποιήθηκε πάνω στους UTF αισθητήρες. Η πειραματική διάταξη καθώς και η διαδικασία, που ακολουθήθηκε για την πραγματοποίηση αυτής της μελέτης παρουσιάστηκαν στο υποκεφάλαιο 5.5.

6.4.2 Διερεύνηση πρωτοκόλλου ακτινοβολήσης για βέλτιστη ευαισθησία

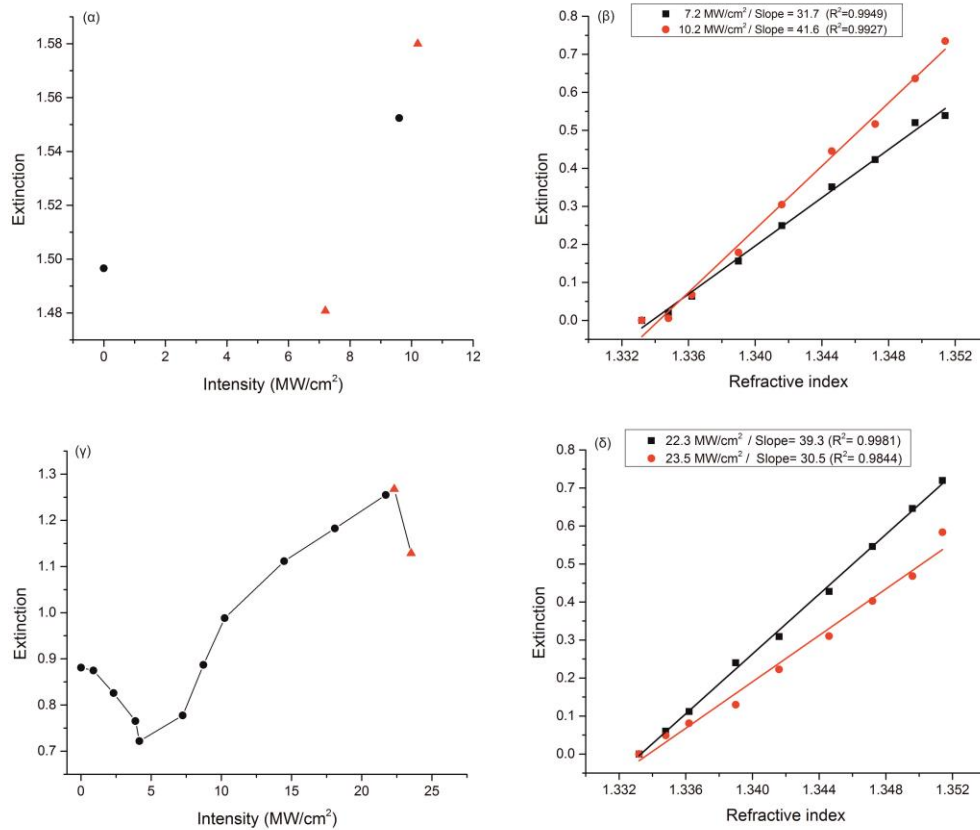
Από τη μελέτη της διαδικασίας ακτινοβολήσης με δέσμη laser 5 ns παλμικής διάρκειας στα 532 nm, καταγράψαμε για όλα τα αρχικά μεγέθη AuNP, που μελετήσαμε, μια επαναλαμβανόμενη εικόνα της τιμής της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής, σαν συνάρτηση της έντασης ακτινοβολίας. Για να προσδιορίσουμε το κατάλληλο πρωτόκολλο ακτινοβολήσης, δηλαδή για ποια τιμή της έντασης ακτινοβολίας έχουμε τη μέγιστη ευαισθησία, πραγματοποιήσαμε τη μελέτη των ενδιάμεσων μετρήσεων RI. Πιο συγκεκριμένα κατά τη διαδικασία της ακτινοβολήσης ενός UTF αισθητήρα, την οποία παρακολουθούμε και καταγράφουμε σε πραγματικό χρόνο, μέσω των LSPR φασμάτων εξασθένησης, διακόπτουμε την ακτινοβολή σε συγκεκριμένες εντάσεις, όπως παραδείγματος χάρη, εκεί που η τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής παίρνει την ελάχιστη ή τη μέγιστη τιμή και πραγματοποιούμε μετρήσεις RI σε διαφορετικά διαλύματα ζάχαρης (0-14 Brix). Αφού καταγράφουμε την ευαισθησία του αισθητήρα για τη συγκεκριμένη μέτρηση, συνεχίζουμε την ακτινοβολή την οποία ξανά διακόπτουμε για να επαναλάβουμε νέα μέτρηση RI. Στο Σχήμα 6.44 δίνονται τα αποτελέσματα της μελέτης των ενδιάμεσων μετρήσεων RI για την περίπτωση του UTF-87 αισθητήρα, επιστρωμένου με AuNP διαμέτρου 40 nm.



Σχήμα 6.44. Για τον αισθητήρα UTF-87 (α) Η μεταβολή της τιμής της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής ως συνάρτηση της έντασης ακτινοβολίας, με κόκκινα τρίγωνα φαίνονται οι τιμές για τις όποιες ο UTF-87 χρησιμοποιήθηκε σαν αισθητήρας RI σε διαλύματα ζάχαρης. (β) Μετρήσεις ευαισθησίας RI για διαφορετικές εντάσεις ακτινοβολίας του UTF-87 σε διαλύματα ζάχαρης (0-14 Brix).

Για τον αισθητήρα UTF-87 η διαδικασία της ακτινοβολήσης διακόπτονταν για συγκεκριμένες εντάσεις ακτινοβολήσης: 0, 3.6, 5.1 και 24.1 MW/cm² (Σχήμα 6.44α) και πραγματοποιούνταν μετρήσεις ευαισθησίας $\Delta E/\Delta RI$ σε διαλύματα ζάχαρης (0-14 Brix). Μετά από κάθε μέτρηση ευαισθησίας ο αισθητήρας καθαριζόταν από τα υπολείμματα ζάχαρης, απλά εμβαπτίζοντας τον μέσα σε αποσταγμένο νερό, μέχρι το LSPR φάσμα του να επανέρθει στην αρχική του θέση. Στη συνέχεια ξεκινούσαμε την ακτινοβολήση με μεγαλύτερες εντάσεις laser και επαναλαμβανόταν ο ίδιος κύκλος μέτρησης ευαισθησίας RI και καθαρίσματος του αισθητήρα. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις της ευαισθησίας $\Delta E/\Delta RI$ σαν συνάρτηση της έντασης ακτινοβολίας δίνονται στο Σχήμα 6.44β. Από το σχήμα αυτό είναι προφανές, ότι ο αισθητήρας πριν την ακτινοβολήση του είναι μη λειτουργικός, γιατί η τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής παρουσιάζει μη γραμμική συμπεριφορά ως συνάρτηση του δείκτη διάθλασης και επιπλέον δίνει τις ίδιες τιμές της εξασθένησης για διαφορετικές τιμές του RI, καταδεικνύοντας την αρνητική επίδραση των συσσωματωμάτων στην λειτουργία των LSPR αισθητήρων. Αντίθετα η μεγαλύτερη ευαισθησία $\Delta E/\Delta RI = 38.7$ καταγράφηκε μετά την ακτινοβολήση της UTF με δέσμη laser έντασης 24.1 MW/cm². Η τιμή αυτής της ευαισθησίας είναι συγκρίσιμη με τις καλύτερες τιμές, που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα στην διεθνή βιβλιογραφία [101,118–122].

Επαναλαμβάνοντας την παραπάνω μελέτη ενδιάμεσων μετρήσεων RI, σε αισθητήρες επιστρωμένους με 40 nm, αλλά και με μεγαλύτερα μεγέθη, επιβεβαιώσαμε πειραματικά ότι έχουμε την μεγαλύτερη ευαισθησία, όταν οι αισθητήρες ακτινοβοληθούν με τέτοιες εντάσεις ώστε η τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής τους κορυφής να παίρνει την μέγιστη τιμή της. Για μεγαλύτερες εντάσεις ακτινοβολήσης, όπου η τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής μειώνεται, έχουμε μείωση και της $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησίας. Στο Σχήμα 6.45 δίνονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα της μελέτης των ενδιάμεσων μετρήσεων RI για τις περιπτώσεις των UTF-95 και UTF-88, επιστρωμένους με 40 και 80 nm αντίστοιχα.



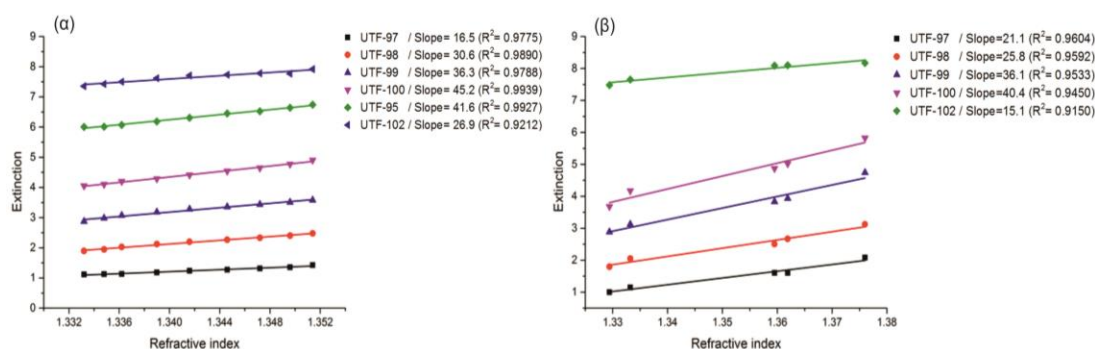
Σχήμα 6.45. (α) Για τον αισθητήρα UTF-95 η μεταβολή της τιμής της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής ως συνάρτηση της έντασης ακτινοβολίας, με κόκκινα τρίγωνα φαίνονται οι τιμές για τις οποίες ο UTF-95 χρησιμοποιήθηκε σαν αισθητήρας RI σε διαλύματα ζάχαρης. (β) Μετρήσεις ευαισθησίας RI για διαφορετικές εντάσεις ακτινοβολίας του UTF-95 σε διαλύματα ζάχαρης (0-14 Brix). (γ) Για τον αισθητήρα UTF-88 η μεταβολή της τιμής της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής ως συνάρτηση της έντασης ακτινοβολίας, με κόκκινα τρίγωνα φαίνονται οι τιμές για τις οποίες ο UTF-88 χρησιμοποιήθηκε σαν αισθητήρας RI σε διαλύματα ζάχαρης. (δ) Μετρήσεις ευαισθησίας RI για διαφορετικές εντάσεις ακτινοβολίας του UTF-88 σε διαλύματα ζάχαρης (0-14 Brix).

Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης μας οδήγησαν στην ανάπτυξη ενός πρωτοκόλλου ακτινοβολίας για τη βέλτιστη $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησία των LSPR αισθητήρων οπτικών ινών, που κατασκευάζονται με την βοήθεια της TDLI τεχνικής. Το πρωτόκολλο αυτό στηρίζεται στην παρακολούθηση της διαδικασίας ακτινοβολίας των UTF αισθητήρων, σε πραγματικό χρόνο, μέσω των LSPR φασμάτων εξασθένησης και τη διακοπή της ακτινοβολίας, όταν η τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής πάρει τη μέγιστη τιμή της.

Εκτός από την ανάπτυξη του πρωτοκόλλου ακτινοβολίας για τη βέλτιστη $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησία των LSPR-OFS, που υιοθετήθηκε και για όλες τις μελέτες που ακολουθούν, το γεγονός, ότι η καλύτερη ευαισθησία επιτυγχάνεται για τη μέγιστη τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής, επιβεβαιώνει την ανάγκη ύπαρξης επιστρώσεων μεμονωμένων νανοσωματιδίων πάνω στους LSPR αισθητήρες οπτικών ινών.

6.4.3 Εξάρτηση της $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησίας από τον αριθμό των AuNP

Για να μελετήσουμε την επίδραση, που έχει ο αριθμός των ακινητοποιημένων νανοσωματιδίων στην $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησία, χρησιμοποιήσαμε UTF αισθητήρες επιστρωμένους αποκλειστικά με AuNP διαμέτρου 40 nm. Χρησιμοποιώντας το κατάλληλο πρωτόκολλο εναπόθεσης, που αναπτύξαμε για το συγκεκριμένο μέγεθος, και μεταβάλλοντας τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων κύκλων, ελέγχουμε τον αριθμό των νανοσωματιδίων, που επιστρώνουμε πάνω στους αισθητήρες με έμμεσο τρόπο, παρακολουθώντας τα LSPR φάσματα εξασθένησης σε πραγματικό χρόνο. Με αυτό τον τρόπο κατασκευάσαμε UTF αισθητήρες επιστρωμένους με AuNP 40 nm, όπου η τιμή της εξασθένησης της πλασματικής τους κορυφής μέσα σε αποσταγμένο νερό είχε τιμές από 0.5 ως 8. Στη συνέχεια κατά το δεύτερο στάδιο της TDLI τεχνικής οι UTF αισθητήρες ακτινοβολήθηκαν με δέσμη laser 5 ns παλμικής διάρκειας και μήκος κύματος ακτινοβολίας 532 nm, με βάση το πρωτόκολλο, που αναπτύξαμε για τη βέλτιστη $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησία. Μετά το τέλος της ακτινοβολήσης οι UTF αισθητήρες χρησιμοποιήθηκαν ως ανιχνευτές μεταβολής του RI σε διαλύματα ζάχαρης (0-14 Brix) και αλκοολών. Τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της μελέτης φαίνονται στο Σχήμα 6.46.



Σχήμα 6.46. Μετρήσεις ευαισθησίας RI για αισθητήρες UTF με διαφορετικές τιμές της εξασθένησης της πλασματικής τους κορυφής στο αποσταγμένο νερό για: (α) διαφορετικά διαλύματα ζάχαρης (0-14 Brix). (β) διαφορετικά διαλύματα αλκοολών.

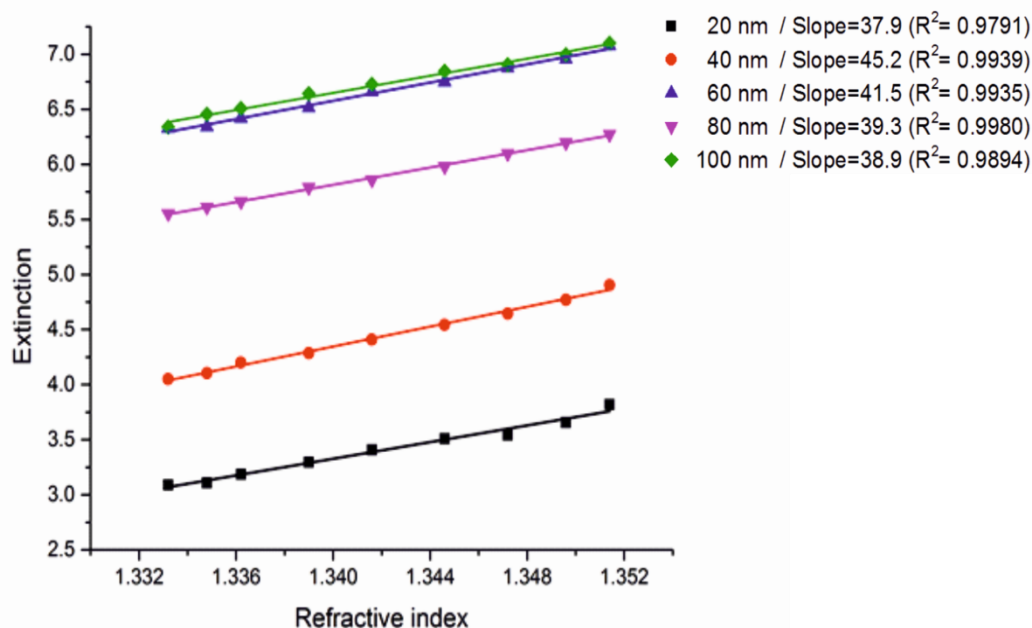
Από τη μελέτη μέτρησης της $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησία στα διαφορετικά διαλύματα ζάχαρης (Σχήμα 6.46α) φαίνεται η γραμμική εξάρτησης της τιμής της εξασθένησης της πλασματικής κορυφής, σαν συνάρτηση του δείκτη διάθλασης, για όλους τους αισθητήρες UTF, που χρησιμοποιήθηκαν. Από αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα καταγράφεται, ότι τη μεγαλύτερη $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησία ($\Delta E/\Delta RI=45.2$), την έχουμε για τον αισθητήρα UTF-100 για τον οποίο η αρχική τιμή της εξασθένησης της πλασματικής κορυφής του σε αποσταγμένο νερό ήταν 4. Για μεγαλύτερες τιμές ο λόγος του σήματος προς τον θόρυβο μειώνεται με αποτέλεσμα τη μείωση της ευαισθησίας. Επιπλέον, οι ίδιοι UTF αισθητήρες δοκιμάστηκαν και σε διαφορετικά διαλύματα αλκοολών (Σχήμα 6.46β). Και για αυτή τη μελέτη, η μεγαλύτερη

ευαισθησία καταγράφεται για τον UTF-100 αν και η τιμή της, είναι ελαττωμένη σε σχέση με την αντίστοιχη για τα διαλύματα ζάχαρης κατά 10%. Αυτή η μείωση της τιμής της ευαισθησίας στα διαλύματα αλκοολών σε σχέση με τα διαλύματα ζάχαρης, οφείλεται στην εξάρτηση της από τα χαρακτηριστικά των μορίων των υλικών προς ανίχνευση. Πιο συγκεκριμένα όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος ενός υλικού, τόσο μεγαλύτερη είναι η επικάλυψη της επιφάνειας του νανοσωματιδίου, με αποτέλεσμα την αύξηση της μετρούμενης ευαισθησίας [123]. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι το μοριακό βάρος της ζάχαρης είναι 343.3 gr/mol, ενώ τα μοριακά βάρη των αλκοολών που χρησιμοποιήσαμε: αιθανόλη, μεθανόλη, ακετόνη, 2-προπανόλη, είναι 46, 42.04, 58.08 και 60.1 gr/mol αντίστοιχα.

Τέλος λαμβάνοντας υπόψη τη δυσκολία της δημιουργίας ακριβώς της ίδιας επίστρωσης AuNP πάνω στους αισθητήρες (αριθμός νανοσωματιδίων, διασωματιδιακές αποστάσεις), αξιοποιώντας τα LSPR φάσματα εξασθένησης, κατασκευάστηκαν UTF αισθητήρες με σχεδόν τα ίδια LSPR φασματικά χαρακτηριστικά (~1.5% διαφορά στην τιμή της εξασθένησης της πλάσμονικής κορυφής) και η επαναληψιμότητα στις τιμές της ευαισθησίας είχαν απόκλιση 2%. Η συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε συγκρίνοντας 9 ζευγάρια UTF αισθητήρων.

6.4.4 Εξάρτηση της $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησίας από το μέγεθος των AuNP

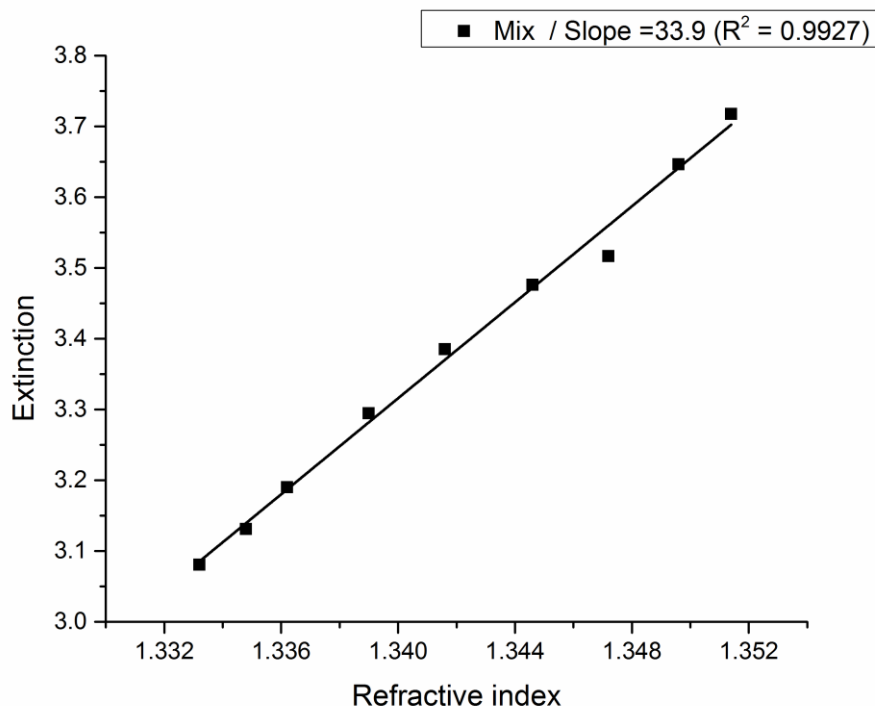
Για τη μελέτη της εξάρτησης της $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησίας από το μέγεθος των νανοσωματιδίων, κατασκευάστηκαν UTF αισθητήρες επιστρωμένοι με διαφορετικά μεγέθη νανοσωματιδίων χρυσού (20, 40, 60, 80, 100 nm) κάνοντας χρήση των πρωτοκόλλων εναπόθεσης, που αναπτύξαμε. Στη συνέχεια κατά το δεύτερο στάδιο της TDLI τεχνικής, οι αισθητήρες ακτινοβολήθηκαν με δέσμη laser 5 ns παλμικής διάρκειας και μήκος κύματος ακτινοβολίας 532 nm, με βάση το πρωτόκολλο, που αναπτύξαμε για τη βέλτιστη $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησία. Μετά το τέλος της ακτινοβολήσης οι UTF αισθητήρες χρησιμοποιήθηκαν, ως ανιχνευτές μεταβολής του RI σε διαλύματα ζάχαρης (0-14 Brix). Τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της μελέτης φαίνονται στο Σχήμα 6.47.



Σχήμα 6.47. Μετρήσεις ευαισθησίας RI για αισθητήρες UTF επιστρωμένους με διαφορετικά μεγέθη AuNP σε διαλύματα ζάχαρης (0-14 Brix).

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να υπενθυμίσουμε ότι τόσο η διαδικασία εναπόθεσης, όσο και η τιμή της εξασθένησης της πλάσμονικής κορυφής εξαρτώνται από το μέγεθος των νανοσωματιδίων, όπου η σύγκριση των αισθητήρων από διαφορετικά μεγέθη είναι μια σύνθετη μελέτη, που εξαρτάται από πολλές παραμέτρους. Παρόλα αυτά, από τα πειραματικά αποτελέσματα του Σχήματος 6.47, αυτό που θέλουμε να καταδείξουμε, είναι ότι αν και οι αισθητήρες που κατασκευάσαμε έχουν επιστρώσεις από διαφορετικά μεγέθη AuNP οι $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησίες τους, δεν έχουν μεγάλες διαφορές και παίρνουν τιμές μεταξύ 38 και 45.

Τέλος προκειμένου να ελέγξουμε τη $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησία των αισθητήρων UTF επιστρωμένων με νανοσωματίδια μεγάλων κατανομών μεγεθών, κατασκευάσαμε τον UTF-93, όπως περιγράψαμε στο υποκεφάλαιο 6.2.7, και ακτινοβολήθηκε, όπως περιγράψαμε στο υποκεφάλαιο 6.3.2.6. Στη συνέχεια ο UTF-93 χρησιμοποιήθηκε ως ανιχνευτής μεταβολής του RI σε διαλύματα ζάχαρης (0-14 Brix). Τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της μελέτης δίνονται στο Σχήμα 6.48.



Σχήμα 6.48. Μετρήσεις ευαισθησίας RI για τον αισθητήρα UTF-92 επιστρωμένο με νανοσωματίδια AuNP, μεγάλης κατανομής μεγεθών (20, 40, 60, 80 και 100 nm) σε διαλύματα ζάχαρης (0-14 Brix).

Η $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησία του αισθητήρα UTF-92 μπορεί να είναι μικρότερη (33.9) σε σύγκριση με τις ευαισθησίες, που καταγράψαμε από τους UTF αισθητήρας επιστρωμένους με νανοσωματίδια στενών κατανομών μεγεθών (38 με 45), αλλά αποδεικνύει τη δυνατότητα, που μας παρέχει η TDLI τεχνική να κατασκευάσουμε UTF αισθητήρας οπτικών ινών, χωρίς την απαραίτητη μέχρι σήμερα χρήση κολλοειδών διαλυμάτων με στενές κατανομές μεγεθών.

6.4.5 Συμπεράσματα της μελέτης των UTF αισθητήρων ως RI ανιχνευτών

Συνοψίζοντας τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης των LSPR-UTF αισθητήρων, που κατασκευάζονται με τη βοήθεια της TDLI τεχνικής, ως ανιχνευτών μεταβολής του δείκτη διάθλασης σε διαλύματα ζάχαρης και αλκοολών, αναπτύξαμε ένα πρωτόκολλο ακτινοβολήσης για τη βέλτιστη $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησία. Το πρωτόκολλο αυτό στηρίζεται στην παρακολούθηση της διαδικασίας ακτινοβολήσης των UTF αισθητήρων, σε πραγματικό χρόνο, μέσω των LSPR φασμάτων εξασθένησης και τη διακοπή της ακτινοβολήσης, όταν η τιμή της εξασθένησης της πλασματικής κορυφής πάρει την μέγιστη τιμή της. Επιπλέον, αποδείξαμε πειραματικά την εξάρτηση της $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησία από τον αρχικό αριθμό των νανοσωματιδίων, που ακινητοποιούνται πάνω στην ίνα, όπου για την περίπτωση των UTF αισθητήρων

με επιστρώσεις AuNP 40 nm, η μέγιστη ευαισθησία επιτυγχάνεται για αρχική τιμή 4 της εξασθένισης της πλασματικής κορυφής σε αποσταγμένο νερό. Όσον αφορά στην μελέτη της εξάρτησης της ευαισθησίας από το μέγεθος των αρχικών AuNP, παρόλο που χρειάζεται περεταίρω διερεύνηση, αποδείξαμε την κατασκευή αισθητήρων με υψηλές ευαισθησίες (38 ως 45). Εκτός από τα παραπάνω πρέπει να τονιστεί η επιτυχής κατασκευή αισθητήρων κατασκευασμένων από επιστρώσεις AuNP με μεγάλες κατανομές μεγεθών, που παρακάμπτει τη μέχρι σήμερα αναγκαία χρήση κolloειδών νανοσωματιδίων στενών κατανομών μεγεθών και την επιτυχή κατασκευή αισθητήρων από μικρά νανοσωματίδια (20 nm), που λόγω μεγέθους, ακόμα και με την χρησιμοποίηση χημικών για τον περιορισμό των συσσωματωμάτων, αποφεύγεται η χρήση τους. Τέλος επιβεβαιώσαμε την αρνητική επίδραση των συσσωματωμάτων και την ανάγκη για επιστρώσεις με μεμονωμένα νανοσωματίδια πάνω στους LSPR αισθητήρες.

Από όλα τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα, είναι εμφανές ότι η TDLI τεχνική, που αναπτύξαμε, οδηγεί στην κατασκευή LSPR-OFS με πολύ μεγάλες ευαισθησίες σε διαλύματα ζάχαρης και αλκοολών, συγκρίσιμες με τις καλύτερες, που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα στη διεθνή βιβλιογραφία. Καθιστώντας την σαν την πιο γρήγορη, εύκολη, χαμηλού κόστους και χωρίς χρήση χημικών (για την τροποποίηση των ινών και των νανοσωματιδίων), που είναι περιοριστικός παράγοντας για τις εφαρμογές των αισθητήρων, από όλες τις υπάρχουσες τεχνικές.

Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής αναπτύξαμε και μελετήσαμε μια πρωτότυπη τεχνική κατασκευής LSPR-OFS, η οποία συνδυάζει οπτικές ίνες σε γεωμετρία U , νανοσωματίδια χρυσού και τη χρήση ακτινοβολίας παλμικών laser. Η τεχνική περιλαμβάνει δυο στάδια κατασκευής: Στο πρώτο στάδιο γίνεται η τροποποίηση της οπτικής ίνας σε γεωμετρία U και ακολουθεί η ακινητοποίηση νανοσωματιδίων χρυσού πάνω της, με τη βοήθεια μιας τεχνικής εναπόθεσης μέσω εμβάπτισης (dip coating). Το αποτέλεσμα του πρώτου σταδίου είναι η δημιουργία ενός LSPR-OFS, που πρακτικά δεν είναι λειτουργικός, λόγω των εκτεταμένων συσσωματωμάτων που δημιουργούνται κατά τη διαδικασία της εναπόθεσης. Κατά το δεύτερο στάδιο της τεχνικής γίνεται ακτινοβολήση του αισθητήρα με χρήση παλμικών laser, που έχει σαν αποτέλεσμα το σπάσιμο των συσσωματωμάτων, το φασματικό στένεμα του LSPR φάσματος εξασθένησης και την ενίσχυση της πλασμαονικής κορυφής. Ονομάσαμε την τεχνική που αναπτύξαμε ως «Διαμόρφωση σχηματισμών νανοσωματιδίων μέσω ακτινοβολήσης laser» (*Tailoring Decorations by Laser Irradiation, TDLI*).

Προκειμένου να βελτιστοποιήσουμε την TDLI τεχνική μελετήθηκαν όλα τα επιμέρους στάδια αυτής. Πιο συγκεκριμένα αρχικά αναπτύξαμε κατάλληλες τεχνικές διαμόρφωσης και τροποποίησης των οπτικών ινών στην γεωμετρία U (UTF) στην οποία καταλήξαμε, επειδή προσφέρει μεγαλύτερες ευαισθησίες και ευκολία στο χειρισμό σε σύγκριση με άλλες γεωμετρίες, διατηρώντας ταυτόχρονα όλα τα προτερήματα, που προσφέρει η χρήση των οπτικών ινών όπως: α) η μη επιρροή τους από ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές, β) η δυνατότητα απομακρυσμένου χειρισμού και πολλαπλών μετρήσεων ακόμα και σε σημεία, που δεν είναι εφικτή η πρόσβαση, γ) η αντοχή τους σε χημικά και επικίνδυνα περιβάλλοντα, δ) το μικρό μέγεθος και ε) το χαμηλό κόστος κατασκευής τους. Στη συνέχεια μελετήθηκαν τα κολλοειδή διαλύματα νανοσωματιδίων χρυσού διαφορετικών μεγεθών, που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των LSPR αισθητήρων, που αναπτύξαμε, μέσω των LSPR φασμάτων εξασθένησης. Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν, όπως η εξάρτηση της πλασμαονικής κορυφής από: α) το μέγεθος, β) τη συγκέντρωση και γ) την κατανομή των μεγεθών των νανοσωματιδίων είναι σε πλήρη συμφωνία με τη θεωρία Mie και αξιοποιήθηκαν στη συνέχεια κατά τα στάδια ανάπτυξης της TDLI τεχνικής.

Όσον αφορά στην τεχνική και τα πρωτόκολλα εναπόθεσης που αναπτύξαμε, ο βασικός στόχος ήταν η επιτάχυνση και ο έλεγχος σε πραγματικό χρόνο της ακινητοποίησης των νανοσωματιδίων πάνω στις UTF, αδιαφορώντας για τη δημιουργία ή μη συσσωματωμάτων, η όποια εν πολλοίς σε συνδυασμό και με τη μη-χρήση χημικών για την επεξεργασία των ινών και των νανοσωματιδίων ήταν δεδομένη και εκτεταμένη. Το γενικό πρωτόκολλο εναπόθεσης για τα διαφορετικά μεγέθη AuNP πάνω στις UTF που αναπτύξαμε, αποτελείται από συγκεκριμένους κύκλους. Ο κάθε κύκλος περιλαμβάνει μια σειρά τεσσάρων διαδοχικών σταδίων: α) εμβάπτιση της UTF σε αποσταγμένο νερό, β) η εμβάπτιση της UTF σε διάλυμα

αιθυλικής αλκοόλης, γ) η UTF εμβαπτίζεται πολλές συνεχόμενες φορές μέσα στο κολλοειδές διάλυμα, με συγκεκριμένη ταχύτητα και δ) στο τελικό στάδιο έχουμε την εμβάπτιση και παραμονή της μέσα στο κολλοειδές διάλυμα για καθορισμένο χρόνο. Το παραπάνω γενικό πρωτόκολλο ακολουθήθηκε με μικρές διαφοροποιήσεις για όλα τα διαφορετικά μεγέθη νανοσωματιδίων. Οι διαφοροποιήσεις έχουν να κάνουν με τον αριθμό των συνεχόμενων εμβάπτισεων, το χρόνο παραμονής της UTF μέσα στο κολλοειδές διάλυμα και την ταχύτητα εμβάπτισης. Ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων κύκλων εξαρτάται από τη μορφή ή/και την τιμή της οπτικής πυκνότητας του φάσματος εξασθένησης, που επιθυμούμε και έχουμε δυνατότητα ελέγχου σε πραγματικό χρόνο. Ο μικρότερος χρόνος εναπόθεσης που διασφαλίζει επιθυμητά αποτελέσματα επετεύχθηκε στην περίπτωση των AuNP 40 nm (22 min), ο οποίος είναι κατά πολύ μικρότερος από τον χρόνο, που απαιτούνταν αν η UTF παρέμενε εμβαπτισμένη στο κολλοειδές διάλυμα (11 h). Αξίζει να σημειωθεί ότι με τη βοήθεια των πρωτόκολλων εναπόθεσης, που αναπτύξαμε οι συνολικοί χρόνοι της διαδικασίας ακινητοποίησης για όλα τα μεγέθη AuNP, που χρησιμοποιήσαμε είναι οι μικρότεροι, που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα στη διεθνή βιβλιογραφία. Τέλος όσον αφορά στην εναπόθεση νανοσωματιδίων από κολλοειδή διαλύματα με μεγάλη κατανομή μεγεθών δείξαμε, ότι είναι επίσης εφικτή σε σύντομο χρονικό διάστημα εναπόθεσης και η παρατήρηση αυτή αξιοποιήθηκε στη συνέχεια, προκειμένου να περιορισθεί η μέχρι σήμερα απαίτηση χρήσης κολλοειδών NPs με στενές κατανομές μεγεθών.

Επιπλέον, από τις μελέτες εναπόθεσης των AuNP, επαληθεύτηκε πειραματικά: α) η μετατόπιση της πλασματικής κορυφής σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και η εμφάνιση φασματικής ταινίας που αποδίδεται στην παρουσία συσσωματωμάτων, καθώς αυξάνει ο αριθμός των νανοσωματιδίων που ακινητοποιούνται πάνω στις UTF, λόγω του φαινομένου της πλασματικής σύζευξης, και β) η μετατόπιση τόσο της LSPR πλασματικής κορυφής όσο και της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, καθώς αυξάνει το μέγεθος των AuNP, που ακινητοποιούνται πάνω στις UTF. Η μετατόπιση της πλασματικής κορυφής μετά την αύξηση του μεγέθους των AuNP είναι συνεπής με την θεωρία Mie και έχει αναφερθεί και σε άλλες μελέτες, αντίθετα η μετατόπιση της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων παρουσιάζεται για πρώτη φορά και δείχνει, ότι και αυτή εξαρτάται από το μέγεθος των νανοσωματιδίων, που συνθέτουν τα συσσωματώματα.

Τα αποτελέσματα των μελετών για την ακτινοβολία των UTF με παλμικά laser έδειξαν ότι για όλες τις περιπτώσεις των laser χρονικής διάρκειας παλμών (ps, ns) και των μηκών κύματος (532, 1064 nm), που χρησιμοποιήθηκαν, έχουμε τροποποίηση των επιστρώσεων των AuNP πάνω στις UTF. Αυτή η τροποποίηση παρατηρήθηκε πρώτα από τα LSPR φάσματα εξασθένησης, που καταγράφαμε σε πραγματικό χρόνο και επιβεβαιώθηκε και από φωτογραφίες SEM. Από τη μορφή των συσσωματωμάτων, που αποτυπώθηκαν στις φωτογραφίες SEM, επαληθεύτηκε πειραματικά η φωτοθερμική φύση της αλληλεπίδρασης με την ακτινοβολία των laser, όπου η απορρόφηση των φωτονίων από τα AuNP οδηγεί στη θέρμανση, στη τήξη και

στην εξάχνωση τους, με τελικό αποτέλεσμα την τροποποίηση των επιστρώσεων πάνω στις UTF.

Για την περίπτωση της ακτινοβολήσης των επιστρωμένων UTF με δέσμη laser με διάρκεια παλμού 5 ns και μήκος κύματος στα 532 nm, επιβεβαιώθηκε για όλες τις UTF επιστρωμένες με διαφορετικά μεγέθη AuNP, η εξάλειψη της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων και η δημιουργία μιας στενής πλασμονικής κορυφής. Από τις φωτογραφίες SEM επιβεβαιώθηκε, ότι αυτές οι αλλαγές στα LSPR φάσματα εξασθένησης οφείλονται στην εξάλειψη των συσσωματωμάτων και την τροποποίηση των μεγεθών και των διασωματιδιακών αποστάσεων των απομονωμένων νανοσωματιδίων. Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι η ένταση της πλασμονικής κορυφής παρουσιάζει ένα συστηματικό τρόπο εξάρτησης από την ένταση της δέσμης laser, που χρησιμοποιούμε. Συγκεκριμένα η ένταση της αρχικά μειώνεται, ενόσω η ένταση του laser αυξάνει, ενώ στη συνέχεια αυξάνει. Αποδείξαμε ως κύριο λόγο αρχικά τη μείωση των συσσωματωμάτων, ενώ στη συνέχεια η αύξηση της, οφείλεται κυρίως στη τροποποίηση των μεγεθών και των διασωματιδιακών αποστάσεων των απομονωμένων νανοσωματιδίων.

Δυο ακόμα σημαντικά αποτελέσματα, που χρήζουν αναφοράς αφορούν στη δημιουργία στενών πλασμονικών κορυφών από επιστρώσεις μικρών νανοσωματιδίων (20 nm) και στη επιτυχή τροποποίηση των εναποθέσεων AuNP προερχόμενες από κολλοειδή διαλύματα με ευρείες κατανομές μεγεθών, όπου και για τις δυο αυτές περιπτώσεις, πριν την ακτινοβολήση τους, η πλασμονική κορυφή και η φασματική ταινία των συσσωματωμάτων επικαλύπτονται. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος, που μέχρι σήμερα αποφεύγονται να χρησιμοποιηθούν, παρόλο που η πρώτη είναι ιδανική για την κατηγορία των βίο-αισθητήρων και η δεύτερη θα μπορούσε να μειώσει το κόστος και την πολυπλοκότητα, που απαιτείται για την κατασκευή κολλοειδών διαλυμάτων με στενές κατανομές μεγεθών.

Τα αποτελέσματα της ακτινοβολήσης των UTF με παλμούς laser διάρκειας 5 ns στα 1064 nm, έδειξαν ότι είναι δυνατή επίσης η εξάλειψη της φασματικής μπάντας των συσσωματωμάτων και η δημιουργία μιας στενής πλασμονικής κορυφής. Από τις φωτογραφίες SEM επιβεβαιώθηκε η εξάλειψη των συσσωματωμάτων, αλλά όχι η εκτενή τροποποίηση των μεμονωμένων νανοσωματιδίων, επειδή δεν απορροφούν ισχυρά σε αυτό το μήκος κύματος. Επιπλέον η συγκεκριμένη μελέτη επιβεβαίωσε, ότι η μείωση της τιμής της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής, στην ελάχιστη τιμή της, οφείλεται στην εξάλειψη των συσσωματωμάτων, ενώ η περεταίρω αύξηση της αποδίδεται στην τροποποίηση των μεμονωμένων νανοσωματιδίων. Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί, ότι για την εξάλειψη της φασματικής ταινίας των συσσωματωμάτων απαιτούνται εντάσεις ακτινοβολίας laser σχεδόν δυο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από ότι στην περίπτωση της ακτινοβολήσης στα 532 nm, κάτι που είναι συνεπές με τη μη ισχυρή απορρόφηση της ακτινοβολίας laser στα 1064 nm.

Για την περίπτωση της μελέτης της ακτινοβολήσης των UTF, με παλμική δέσμη laser διάρκειας 35 ps, στα 532 nm τα πειραματικά αποτελέσματα μας οδηγούν στο συμπέρασμα, ότι λόγω της ισχυρής απορρόφησης και του μεγάλου ρυθμού εναπόθεσης ενέργειας, αυξάνει δραστικά η πιθανότητα εκρηκτικής αποδόμησης

(ablation), με αποτέλεσμα να παρατηρείται μια γρήγορη μείωση του συνολικού επιστρωμένου υλικού (συσσωματώματα και απομονωμένα νανοσωματίδια).

Η συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων για την ακτινοβόληση των UTF με παλμικά laser υπέδειξαν τον αποτελεσματικότερο τρόπο εξάλειψης του μοναδικού μειονεκτήματος της τεχνικής εναπόθεσης των AuNP πάνω στις UTF, δηλαδή την εξάλειψη των συσσωματωμάτων. Το βέλτιστο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται στην περίπτωση της ακτινοβόλησης των UTF με παλμική δέσμη laser διάρκειας 5 ns στα 532 nm, όπου εκτός από την εξάλειψη των συσσωματωμάτων έχουμε και πιο αποδοτική τροποποίηση των μεμονωμένων νανοσωματιδίων.

Οι LSPR-OFS που κατασκευάστηκαν με τη χρήση της TDLI τεχνικής μελετήθηκαν ως ανιχνευτές μεταβολής του δείκτη διάθλασης σε διαλύματα ζάχαρης και αλκοολών. Η επιλογή αυτών των δυο ουσιών, πέρα από τον καταλυτικό ρόλο, που έχουν στην υγεία και στους κλάδους παράγωγης τροφίμων, φαρμάκων και βιοκαυσίμων έγινε και για τον λόγο ότι είθισται να χρησιμοποιούνται ως αναλυτές αναφοράς, όταν προτείνεται ένας καινούργιος LSPR αισθητήρας, ώστε να είναι εφικτή η σύγκριση/αξιολόγηση της ευαισθησίας του. Με βάση τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης, επιβεβαιώσαμε την αρνητική επίδραση των συσσωματωμάτων και την ανάγκη για επιστρώσεις με μεμονωμένα νανοσωματίδια πάνω στους LSPR αισθητήρες. Διαπιστώθηκε ότι η TDLI τεχνική οδηγεί στην κατασκευή λειτουργικών LSPR-OFS και μέσω της διερεύνησης διαφόρων παραμέτρων επιτεύχθηκε η βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών ανίχνευσης των εν λόγω αισθητήρων.

Αρχικά αναπτύξαμε ένα πρωτόκολλο ακτινοβόλησης για τη βέλτιστη $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησία. Το πρωτόκολλο αυτό στηρίζεται στην παρακολούθηση της διαδικασίας ακτινοβόλησης των UTF αισθητήρων, σε πραγματικό χρόνο, μέσω των LSPR φασμάτων εξασθένησης και τη διακοπή της ακτινοβόλησης, όταν η τιμή της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής πάρει τη μέγιστη τιμή της. Στη συνέχεια αποδείξαμε πειραματικά την εξάρτηση της $\Delta E/\Delta RI$ ευαισθησία από τον αρχικό αριθμό των νανοσωματιδίων, που ακινητοποιούνται πάνω στην ίνα, όπου για την περίπτωση των UTF αισθητήρων με επιστρώσεις AuNP 40 nm, η μέγιστη ευαισθησία επιτυγχάνεται για αρχική τιμή 4 της εξασθένησης της πλασμονικής κορυφής σε αποσταγμένο νερό. Όσον αφορά στη μελέτη της εξάρτησης της ευαισθησίας από το μέγεθος των αρχικών AuNP, παρόλο που χρειάζεται περεταίρω διερεύνηση, επιτεύχθηκε η κατασκευή αισθητήρων με υψηλές ευαισθησίες (38 ως 45). Τέλος, πρέπει να τονιστεί η επιτυχής ανάπτυξη αισθητήρων κατασκευασμένων από επιστρώσεις AuNP με ευρύτερες κατανομές μεγεθών, που παρακάμπτει τη μέχρι σήμερα αναγκαία χρήση κολλοειδών νανοσωματιδίων στενών κατανομών μεγεθών, και την επιτυχή κατασκευή αισθητήρων από μικρά νανοσωματίδια (20 nm), που λόγω μεγέθους, ακόμα και με τη χρησιμοποίηση χημικών για τον περιορισμό των συσσωματωμάτων, αποφεύγεται η χρήση τους.

Συνοψίζοντας όλα τα πειραματικά αποτελέσματα, είναι εμφανές ότι η TDLI τεχνική σε συνδυασμό και με το πρωτόκολλο ακτινοβόλησης που αναπτύχθηκε, οδηγεί στην κατασκευή LSPR-OFS με πολύ μεγάλες ευαισθησίες σε διαλύματα ζάχαρης και αλκοολών, συγκρινόμενες και με τις αναφερόμενες στη διεθνή βιβλιογραφία. Έτσι καθίσταται ιδιαίτερα ελκυστική καθώς υπερτερεί των

υπαρχόντων τεχνικών σε ότι αφορά στη ταχύτητα, την ευκολία, το χαμηλό κόστος και την αποφυγή χρήσης χημικών. Επιπλέον η δυνατότητα παρακολούθησης όλων των σταδίων κατασκευής, σε πραγματικό χρόνο μέσω των LSPR φασμάτων εξασθένισης, προσφέρει τον πλήρη έλεγχο στην τροποποίηση των LSPR αισθητήρων, χωρίς τη χρήση φωτογραφιών SEM, που αναπόφευκτα απαιτείται η καταστροφή τους. Τέλος η δυνατότητα που προσφέρει η TDLI τεχνική, για κατασκευή αισθητήρων από μικρών διαστάσεων νανοσωματίδια, καθώς και από ευρύτερες κατανομές μεγεθών, μπορούν να αποδειχτούν ιδιαίτερα σημαντικά και να συντελέσουν στην ανάπτυξη αισθητήρων με ευρύτατο πεδίο εφαρμογών.

Βιβλιογραφία

- [1] V.V.R. Sai, T. Kundu, C. Deshmukh, S. Titus, P. Kumar, S. Mukherji, Label-free fiber optic biosensor based on evanescent wave absorbance at 280nm, *Sens. Actuators B Chem.* 143 (2010) 724–730. doi:10.1016/j.snb.2009.10.021.
- [2] A. Leung, P.M. Shankar, R. Mutharasan, A review of fiber-optic biosensors, *Sens. Actuators B Chem.* 125 (2007) 688–703. doi:10.1016/j.snb.2007.03.010.
- [3] M. Pospíšilová, G. Kuncová, J. Trögl, Fiber-Optic Chemical Sensors and Fiber-Optic Bio, *Sensors*. 15 (2015) 25208–25259. doi:10.3390/s151025208.
- [4] X. Wang, O.S. Wolfbeis, Fiber-Optic Chemical Sensors and Biosensors (2013–2015), *Anal. Chem.* 88 (2016) 203–227. doi:10.1021/acs.analchem.5b04298.
- [5] L.S. Grattan, B.T. Meggitt, eds., *Optical Fiber Sensor Technology: Fundamentals*, Springer US, 2000. [//www.springer.com/gp/book/9780792378525](http://www.springer.com/gp/book/9780792378525) (accessed August 19, 2018).
- [6] Π. Τσέκερης, *Οπτικοί Κυματοδηγοί*, Ιωάννινα, 2001.
- [7] Π. Τσέκερης, *Οπτικές Επικοινωνίες*, Ιωάννινα, 2003.
- [8] B.E.A. Saleh, M.C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, 2 edition, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2007.
- [9] K. Kawano, T. Kitoh, *Introduction to Optical Waveguide Analysis: Solving Maxwell's Equation and the Schrödinger Equation*, John Wiley & Sons, 2004.
- [10] G.P. Agrawal, *Fiber-Optic Communication Systems*, 4 edition, Wiley, New York, 2010.
- [11] M. Bertolotti, C. Sibia, A. Guzman, *Evanescent Waves in Optics: An Introduction to Plasmonics*, Springer International Publishing, 2017. [//www.springer.com/us/book/9783319612607](http://www.springer.com/us/book/9783319612607) (accessed August 12, 2018).
- [12] J. Ma, L. Lv, G. Zou, Q. Zhang, Fluorescent Porous Film Modified Polymer Optical Fiber via “Click” Chemistry: Stable Dye Dispersion and Trace Explosive Detection, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 241–249. doi:10.1021/am505950c.
- [13] S. Mukherji, N. Punjabi, Label—Free Integrated Optical Biosensors for Multiplexed Analysis, *J. Indian Inst. Sci.* 92 (2012) 253–294.
- [14] Murata, *Handbook of Optical Fibers and Cables*, Second Edition, 2 edition, CRC Press, New York, 1996.

- [15] G. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*, 5 edition, Academic Press, Amsterdam, 2012.
- [16] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3 edition, Academic Press, Amsterdam ; Boston, 2008.
- [17] S. Kassavetis, S. Kaziannis, N. Pliatsikas, A. Avgeropoulos, A.E. Karantzalis, C. Kosmidis, E. Lidorikis, P. Patsalas, Formation of plasmonic colloidal silver for flexible and printed electronics using laser ablation, *Appl. Surf. Sci.* 336 (2015) 262–266. doi:10.1016/j.apsusc.2014.11.171.
- [18] V. Amendola, M. Meneghetti, Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP.* 11 (2009) 3805–3821. doi:10.1039/b900654k.
- [19] M.A. Valverde-Alva, T. García-Fernández, M. Villagrán-Muniz, C. Sánchez-Aké, R. Castañeda-Guzmán, E. Esparza-Alegría, C.F. Sánchez-Valdés, J.L.S. Llamazares, C.E.M. Herrera, Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in ethanol: A pulsed photoacoustic study, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 341–349. doi:10.1016/j.apsusc.2015.07.133.
- [20] J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discuss. Faraday Soc.* 11 (1951) 55–75. doi:10.1039/DF9511100055.
- [21] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 0 (1994) 801–802. doi:10.1039/C39940000801.
- [22] S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer US, 2007. [//www.springer.com/us/book/9780387331508](http://www.springer.com/us/book/9780387331508) (accessed August 12, 2018).
- [23] C. Caucheteur, T. Guo, J. Albert, Review of plasmonic fiber optic biochemical sensors: improving the limit of detection, *Anal. Bioanal. Chem.* 407 (2015) 3883–3897. doi:10.1007/s00216-014-8411-6.
- [24] P.K. Jain, K.S. Lee, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 7238–7248. doi:10.1021/jp057170o.
- [25] S.K. Srivastava, R.K. Verma, B.D. Gupta, Theoretical modeling of a localized surface plasmon resonance based intensity modulated fiber optic refractive index sensor, *Appl. Opt.* 48 (2009) 3796–3802. doi:10.1364/AO.48.003796.
- [26] J. Cao, T. Sun, K.T.V. Grattan, Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review, *Sens. Actuators B Chem.* 195 (2014) 332–351. doi:10.1016/j.snb.2014.01.056.

- [27] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics Third Edition*, 3 edition, Wiley, New York, 1998.
- [28] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [29] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, 1995 edition, Springer, Berlin ; New York, 1995.
- [30] G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys.* 330 (1908) 377–445. doi:10.1002/andp.19083300302.
- [31] M. Meier, A. Wokaun, Enhanced fields on large metal particles: dynamic depolarization, *Opt. Lett.* 8 (1983) 581–583. doi:10.1364/OL.8.000581.
- [32] A. Wokaun, J.P. Gordon, P.F. Liao, Radiation Damping in Surface-Enhanced Raman Scattering, *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982) 957–960. doi:10.1103/PhysRevLett.48.957.
- [33] S. Link, M.A. El-Sayed, Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals, *Int. Rev. Phys. Chem.* (2000). doi:10.1080/01442350050034180.
- [34] K.-H. Su, Q.-H. Wei, X. Zhang, J.J. Mock, D.R. Smith, S. Schultz, Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles, *Nano Lett.* 3 (2003) 1087–1090. doi:10.1021/nl034197f.
- [35] W. Zhang, Q. Li, M. Qiu, A plasmon ruler based on nanoscale photothermal effect, *Opt. Express.* 21 (2013) 172–181. doi:10.1364/OE.21.000172.
- [36] T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides, G.C. Schatz, Electrodynamics of Noble Metal Nanoparticles and Nanoparticle Clusters, *J. Clust. Sci.* 10 (1999) 295–317. doi:10.1023/A:1021977613319.
- [37] A.A. Lazarides, K. Lance Kelly, T.R. Jensen, G.C. Schatz, Optical properties of metal nanoparticles and nanoparticle aggregates important in biosensors, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 529 (2000) 59–63. doi:10.1016/S0166-1280(00)00532-7.
- [38] D. Buso, L. Palmer, V. Bello, G. Mattei, M. Post, P. Mulvaney, A. Martucci, Self-assembled gold nanoparticle monolayers in sol–gel matrices: synthesis and gas sensing applications, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2051–2057. doi:10.1039/B817668J.
- [39] Y. Yang, S. Matsubara, M. Nogami, J. Shi, Controlling the aggregation behavior of gold nanoparticles, *Mater. Sci. Eng. B.* 140 (2007) 172–176. doi:10.1016/j.mseb.2007.03.021.
- [40] B.G. Prevo, O.D. Velev, Controlled, Rapid Deposition of Structured Coatings from Micro- and Nanoparticle Suspensions, *Langmuir.* 20 (2004) 2099–2107. doi:10.1021/la035295j.

- [41] K.C. Grabar, R.G. Freeman, M.B. Hommer, M.J. Natan, Preparation and Characterization of Au Colloid Monolayers, *Anal. Chem.* 67 (1995) 735–743. doi:10.1021/ac00100a008.
- [42] S. Hashimoto, D. Werner, T. Uwada, Studies on the interaction of pulsed lasers with plasmonic gold nanoparticles toward light manipulation, heat management, and nanofabrication, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13 (2012) 28–54. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.01.001.
- [43] J. Hohlfeld, S.-S. Wellershoff, J. Güdde, U. Conrad, V. Jähnke, E. Matthias, Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals, *Chem. Phys.* 251 (2000) 237–258. doi:10.1016/S0301-0104(99)00330-4.
- [44] C. Bauer, J.-P. Abid, D. Fermin, H.H. Girault, Ultrafast chemical interface scattering as an additional decay channel for nascent nonthermal electrons in small metal nanoparticles, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 9302–9315. doi:10.1063/1.1710856.
- [45] S. Link, M.A. El-Sayed, Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 8410–8426. doi:10.1021/jp9917648.
- [46] S. Link, M.A. El-Sayed, Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals, *Int. Rev. Phys. Chem.* 19 (2000) 409–453. doi:10.1080/01442350050034180.
- [47] G.V. Hartland, Optical Studies of Dynamics in Noble Metal Nanostructures, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3858–3887. doi:10.1021/cr1002547.
- [48] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1025–1102. doi:10.1021/cr030063a.
- [49] A.L. Tchebotareva, P.V. Ruijgrok, P. Zijlstra, M. Orrit, Probing the acoustic vibrations of single metal nanoparticles by ultrashort laser pulses, *Laser Photonics Rev.* 4 (2010) 581–597. doi:10.1002/lpor.200910034.
- [50] G.V. Hartland, Coherent excitation of vibrational modes in metallic nanoparticles, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 57 (2006) 403–430. doi:10.1146/annurev.physchem.57.032905.104533.
- [51] S. Link, C. Burda, M.B. Mohamed, B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed, Laser Photothermal Melting and Fragmentation of Gold Nanorods: Energy and Laser Pulse-Width Dependence, *J. Phys. Chem. A.* 103 (1999) 1165–1170. doi:10.1021/jp983141k.
- [52] S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed, Laser-Induced Shape Changes of Colloidal Gold Nanorods Using Femtosecond and Nanosecond Laser Pulses, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 6152–6163. doi:10.1021/jp000679t.

- [53] R.R. Letfullin, C. Joenathan, T.F. George, V.P. Zharov, Laser-induced explosion of gold nanoparticles: potential role for nanophotothermolysis of cancer, *Nanomed.* 1 (2006) 473–480. doi:10.2217/17435889.1.4.473.
- [54] V.K. Pustovalov, A.S. Smetannikov, V.P. Zharov, Photothermal and accompanied phenomena of selective nanophotothermolysis with gold nanoparticles and laser pulses, *Laser Phys. Lett.* 5 (2008) 775–792. doi:10.1002/lapl.200810072.
- [55] V. Kotaidis, C. Dahmen, G. von Plessen, F. Springer, A. Plech, Excitation of nanoscale vapor bubbles at the surface of gold nanoparticles in water, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 184702. doi:10.1063/1.2187476.
- [56] V. Kotaidis, A. Plech, Cavitation dynamics on the nanoscale, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 213102. doi:10.1063/1.2132086.
- [57] J. Neumann, R. Brinkmann, Boiling nucleation on melanosomes and microbeads transiently heated by nanosecond and microsecond laser pulses, *J. Biomed. Opt.* 10 (2005) 024001. doi:10.1117/1.1896969.
- [58] D. Lapotko, Optical excitation and detection of vapor bubbles around plasmonic nanoparticles, *Opt. Express.* 17 (2009) 2538–2556. doi:10.1364/OE.17.002538.
- [59] J.M. Sun, B.S. Gerstman, B. Li, Bubble dynamics and shock waves generated by laser absorption of a photoacoustic sphere, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 2352–2362. doi:10.1063/1.1288507.
- [60] X. Wang, X. Xu, Thermoelastic Wave in Metal Induced by Ultrafast Laser Pulses, *J. Therm. Stress.* 25 (2002) 457–473. doi:10.1080/01495730252890186.
- [61] O. Ekici, R.K. Harrison, N.J. Durr, D.S. Eversole, M. Lee, A. Ben-Yakar, Thermal Analysis of Gold Nanorods Heated with Femtosecond Laser Pulses, *J. Phys. Appl. Phys.* 41 (2008) 185501. doi:10.1088/0022-3727/41/18/185501.
- [62] S.-S. Chang, C.-W. Shih, C.-D. Chen, W.-C. Lai, C.R.C. Wang, The Shape Transition of Gold Nanorods, *Langmuir.* 15 (1999) 701–709. doi:10.1021/la980929l.
- [63] S. Link, M.A. El-Sayed, Spectroscopic determination of the melting energy of a gold nanorod, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 2362–2368. doi:10.1063/1.1336140.
- [64] P. Zijlstra, J.W.M. Chon, M. Gu, White light scattering spectroscopy and electron microscopy of laser induced melting in single gold nanorods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 5915–5921. doi:10.1039/B905203H.
- [65] P. Buffat, J.-P. Borel, Size effect on the melting temperature of gold particles, *Phys. Rev. A.* 13 (1976) 2287–2298. doi:10.1103/PhysRevA.13.2287.

- [66] K. Dick, T. Dhanasekaran, Z. Zhang, D. Meisel, Size-dependent melting of silica-encapsulated gold nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 2312–2317.
- [67] K.K. Nanda, Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model, *Pramana*. 72 (2009) 617–628. doi:10.1007/s12043-009-0055-2.
- [68] S. Inasawa, M. Sugiyama, Y. Yamaguchi, Laser-Induced Shape Transformation of Gold Nanoparticles below the Melting Point: The Effect of Surface Melting, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 3104–3111. doi:10.1021/jp045167j.
- [69] D. Werner, A. Furube, T. Okamoto, S. Hashimoto, Femtosecond Laser-Induced Size Reduction of Aqueous Gold Nanoparticles: In Situ and Pump–Probe Spectroscopy Investigations Revealing Coulomb Explosion, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 8503–8512. doi:10.1021/jp112262u.
- [70] A. Takami, H. Kurita, S. Koda, Laser-Induced Size Reduction of Noble Metal Particles, *J. Phys. Chem. B*. 103 (1999) 1226–1232. doi:10.1021/jp983503o.
- [71] S. Inasawa, M. Sugiyama, Y. Yamaguchi, Bimodal Size Distribution of Gold Nanoparticles under Picosecond Laser Pulses, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 9404–9410. doi:10.1021/jp0441240.
- [72] A. Pyatenko, M. Yamaguchi, M. Suzuki, Mechanisms of Size Reduction of Colloidal Silver and Gold Nanoparticles Irradiated by Nd:YAG Laser, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 9078–9085. doi:10.1021/jp808300q.
- [73] D. Werner, S. Hashimoto, T. Uwada, Remarkable Photothermal Effect of Interband Excitation on Nanosecond Laser-Induced Reshaping and Size Reduction of Pseudospherical Gold Nanoparticles in Aqueous Solution, *Langmuir*. 26 (2010) 9956–9963. doi:10.1021/la100015t.
- [74] P.V. Kamat, M. Flumiani, G.V. Hartland, Picosecond Dynamics of Silver Nanoclusters. Photoejection of Electrons and Fragmentation, *J. Phys. Chem. B*. 102 (1998) 3123–3128. doi:10.1021/jp980009b.
- [75] K. Yamada, Y. Tokumoto, T. Nagata, F. Mafuné, Mechanism of Laser-induced Size-reduction of Gold Nanoparticles as Studied by Nanosecond Transient Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 11751–11756. doi:10.1021/jp061020b.
- [76] K. Yamada, K. Miyajima, F. Mafuné, Thermionic Emission of Electrons from Gold Nanoparticles by Nanosecond Pulse-Laser Excitation of Interband, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 11246–11251. doi:10.1021/jp0730747.
- [77] M. Shoji, K. Miyajima, F. Mafuné, Ionization of Gold Nanoparticles in Solution by Pulse Laser Excitation as Studied by Mass Spectrometric Detection of Gold Cluster Ions, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 1929–1932. doi:10.1021/jp077503c.

- [78] H. Muto, K. Miyajima, F. Mafuné, Mechanism of Laser-Induced Size Reduction of Gold Nanoparticles As Studied by Single and Double Laser Pulse Excitation, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 5810–5815. doi:10.1021/jp711353m.
- [79] F. Giammanco, E. Giorgetti, P. Marsili, A. Giusti, Experimental and Theoretical Analysis of Photofragmentation of Au Nanoparticles by Picosecond Laser Radiation, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 3354–3363. doi:10.1021/jp908964t.
- [80] D. Werner, S. Hashimoto, Improved Working Model for Interpreting the Excitation Wavelength- and Fluence-Dependent Response in Pulsed Laser-Induced Size Reduction of Aqueous Gold Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 5063–5072. doi:10.1021/jp109255g.
- [81] G.W. Yang, Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals, *Prog. Mater. Sci.* 52 (2007) 648–698. doi:10.1016/j.pmatsci.2006.10.016.
- [82] V. Amendola, M. Meneghetti, Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 3805–3821. doi:10.1039/B900654K.
- [83] N.G. Semaltianos, Nanoparticles by Laser Ablation, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 35 (2010) 105–124. doi:10.1080/10408431003788233.
- [84] A. Plech, V. Kotaidis, M. Lorenc, J. Boneberg, Femtosecond laser near-field ablation from gold nanoparticles, *Nat. Phys.* 2 (2006) 44–47. doi:10.1038/nphys191.
- [85] H. Fujiwara, S. Yanagida, P.V. Kamat, Visible Laser Induced Fusion and Fragmentation of Thionicotinamide-Capped Gold Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 2589–2591. doi:10.1021/jp984429c.
- [86] C.S. Ah, H.S. Han, K. Kim, D.-J. Jang, Phototransformation of Alkanethiol-derivatized Noble Metal Nanoparticle, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 91–99. doi:10.1351/pac200072010091.
- [87] Z. Peng, T. Walther, K. Kleinermanns, Influence of Intense Pulsed Laser Irradiation on Optical and Morphological Properties of Gold Nanoparticle Aggregates Produced by Surface Acid–Base Reactions, *Langmuir.* 21 (2005) 4249–4253. doi:10.1021/la047272q.
- [88] H. Takahashi, Y. Niidome, T. Sato, S. Yamada, Effects of capping thiols on the laser-induced fusion of gold nanoparticles and deposition onto glass substrates in cyclohexane, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 247 (2004) 105–113. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.08.023.
- [89] D. Werner, S. Hashimoto, T. Tomita, S. Matsuo, Y. Makita, Examination of Silver Nanoparticle Fabrication by Pulsed-Laser Ablation of Flakes in Primary Alcohols, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 1321–1329. doi:10.1021/jp075401g.

- [90] H. Wang, A. Pyatenko, K. Kawaguchi, X. Li, Z. Swiatkowska-Warkocka, N. Koshizaki, Selective Pulsed Heating for the Synthesis of Semiconductor and Metal Submicrometer Spheres, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 6361–6364. doi:10.1002/anie.201002963.
- [91] X. Li, N. Koshizaki, A. Pyatenko, Y. Shimizu, H. Wang, J. Liu, X. Wang, M. Gao, Z. Wang, X. Zeng, Preparation of silver spheres by selective laser heating in silver-containing precursor solution, *Opt. Express*. 19 (2011) 2846–2851.
- [92] X. Li, A. Pyatenko, Y. Shimizu, H. Wang, K. Koga, N. Koshizaki, Fabrication of Crystalline Silicon Spheres by Selective Laser Heating in Liquid Medium, *Langmuir*. 27 (2011) 5076–5080. doi:10.1021/la200231f.
- [93] S. Pocoví-Martínez, M. Parreño-Romero, S. Agouram, J. Pérez-Prieto, Controlled UV–C Light-Induced Fusion of Thiol-Passivated Gold Nanoparticles, *Langmuir*. 27 (2011) 5234–5241. doi:10.1021/la2000443.
- [94] B.D. Gupta, S.K. Srivastava, R. Verma, *Fiber Optic Sensors Based on Plasmonics*, World Scientific Pub Co Inc, New Jersey, 2015.
- [95] N. Mitro, P.A. Mak, L. Vargas, C. Godio, E. Hampton, V. Molteni, A. Kreusch, E. Saez, The nuclear receptor LXR is a glucose sensor, *Nature*. 445 (2007) 219–223. doi:10.1038/nature05449.
- [96] A. Urrutia, J. Goicoechea, F.J. Arregui, *Optical Fiber Sensors Based on Nanoparticle-Embedded Coatings*, *J. Sens.* (2015). doi:10.1155/2015/805053.
- [97] C. Zhou, Localized surface plasmonic resonance study of silver nanocubes for photonic crystal fiber sensor, *Opt. Lasers Eng.* 50 (2012) 1592–1595. doi:10.1016/j.optlaseng.2012.05.020.
- [98] H.-H. Jeong, N. Erdene, J.-H. Park, D.-H. Jeong, H.-Y. Lee, S.-K. Lee, Real-time label-free immunoassay of interferon-gamma and prostate-specific antigen using a Fiber-Optic Localized Surface Plasmon Resonance sensor, *Biosens. Bioelectron.* 39 (2013) 346–351. doi:10.1016/j.bios.2012.08.013.
- [99] Y. Shao, S. Xu, X. Zheng, Y. Wang, W. Xu, Optical fiber LSPR biosensor prepared by gold nanoparticle assembly on polyelectrolyte multilayer, *Sensors*. 10 (2010) 3585–3596. doi:10.3390/s100403585.
- [100] R. Dutta, B.P. Singh, T. Kundu, Plasmonic Coupling Effect on Spectral Response of Silver Nanoparticles Immobilized on an Optical Fiber Sensor, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 17167–17176. doi:10.1021/jp401542a.
- [101] V.V.R. Sai, T. Kundu, S. Mukherji, Novel U-bent fiber optic probe for localized surface plasmon resonance based biosensor, *Biosens. Bioelectron.* 24 (2009) 2804–2809. doi:10.1016/j.bios.2009.02.007.

- [102] S. Ju, S. Jeong, Y. Kim, S.-H. Lee, K. Linganna, C.J. Kim, W.-T. Han, Effect of heat treatment of optical fiber incorporated with Au nano-particles on surface plasmon resonance, *Opt. Mater. Express*. 5 (2015) 1440–1449. doi:10.1364/OME.5.001440.
- [103] J.S. Crosby, D. Lucas, C.P. Koshland, Fiber optic based evanescent wave sensor for the detection of elemental mercury utilizing gold nanorods, *Sens. Actuators B Chem.* 181 (2013) 938–942. doi:10.1016/j.snb.2013.02.037.
- [104] J. Cao, M.H. Tu, T. Sun, K.T.V. Grattan, Wavelength-based localized surface plasmon resonance optical fiber biosensor, *Sens. Actuators B Chem.* 181 (2013) 611–619. doi:10.1016/j.snb.2013.02.052.
- [105] H.-Y. Lin, C.-H. Huang, G.-L. Cheng, N.-K. Chen, H.-C. Chui, Tapered optical fiber sensor based on localized surface plasmon resonance, *Opt. Express*. 20 (2012) 21693–21701. doi:10.1364/OE.20.021693.
- [106] A. Hughes, M. Reeves, A. Matsko, Z. Liu, Fiberoptic nanobiosensor: A quantitative calibration method, in: 2013 *Microsyst. Meas. Instrum. Fulfilling Promise MAMNA*, 2013: pp. 16–19. doi:10.1109/MAMNA.2013.6557228.
- [107] M. Sanders, Y. Lin, J. Wei, T. Bono, R.G. Lindquist, An enhanced LSPR fiber-optic nanoprobe for ultrasensitive detection of protein biomarkers, *Biosens. Bioelectron.* 61 (2014) 95–101. doi:10.1016/j.bios.2014.05.009.
- [108] J. Satija, N.S. Punjabi, V.V.R. Sai, S. Mukherji, Optimal Design for U-bent Fiber-optic LSPR Sensor Probes, *Plasmonics*. 9 (2014) 251–260. doi:10.1007/s11468-013-9618-7.
- [109] Y. Wang, W. Zhou, A review on inorganic nanostructure self-assembly, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 1563–1583.
- [110] H. Ko, H.-W. Lee, J. Moon, Fabrication of colloidal self-assembled monolayer (SAM) using monodisperse silica and its use as a lithographic mask, *Thin Solid Films*. 447–448 (2004) 638–644. doi:10.1016/j.tsf.2003.04.001.
- [111] V. f. Puentes, N. g. Bastus, I. Pagonabarraga, O. Iglesias, A. Labarta, X. Batlle, Nucleation phenomenon in nanoparticle self-assemblies, *Int. J. Nanotechnol.* 2 (2005) 62–70. doi:10.1504/IJNT.2005.006974.
- [112] N. Punjabi, J. Satija, S. Mukherji, A novel “Gold on Gold” biosensing scheme for an on-fiber immunoassay, in: 2015: p. 95062H. doi:10.1117/12.2081233.
- [113] S.K. Srivastava, V. Arora, S. Sapra, B.D. Gupta, Localized Surface Plasmon Resonance-Based Fiber Optic U-Shaped Biosensor for the Detection of Blood Glucose, *Plasmonics*. 7 (2012) 261–268. doi:10.1007/s11468-011-9302-8.

- [114] D. Spasopoulos, S. Kaziannis, A.E. Karantzalis, E. Lidorikis, A. Ikiades, C. Kosmidis, Tailored Aggregate-Free Au Nanoparticle Decorations with Sharp Plasmonic Peaks on a U-Type Optical Fiber Sensor by Nanosecond Laser Irradiation, *Plasmonics*. 12 (2017) 535–543. doi:10.1007/s11468-016-0295-1.
- [115] D. Spasopoulos, S. Kaziannis, S. Danakas, A. Ikiades, C. Kosmidis, LSPR based optical fiber sensors treated with nanosecond laser irradiation for refractive index sensing, *Sens. Actuators B Chem.* 256 (2018) 359–366. doi:10.1016/j.snb.2017.10.095.
- [116] P.D. Huibers, Models for the wavelength dependence of the index of refraction of water, *Appl. Opt.* 36 (1997) 3785–3787.
- [117] J. Liao, Y. Zhang, W. Yu, L. Xu, C. Ge, J. Liu, N. Gu, Linear aggregation of gold nanoparticles in ethanol, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 223 (2003) 177–183. doi:10.1016/S0927-7757(03)00156-0.
- [118] S.K. Chauhan, N. Punjabi, D.K. Sharma, S. Mukherji, A silicon nitride coated LSPR based fiber-optic probe for possible continuous monitoring of sucrose content in fruit juices, *Sens. Actuators B Chem.* 222 (2016) 1240–1250. doi:10.1016/j.snb.2015.06.123.
- [119] G. Liang, Z. Zhao, Y. Wei, K. Liu, W. Hou, Y. Duan, Plasma enhanced label-free immunoassay for alpha-fetoprotein based on a U-bend fiber-optic LSPR biosensor, *RSC Adv.* 5 (2015) 23990–23998. doi:10.1039/C5RA02910D.
- [120] S.-F. Cheng, L.-K. Chau, Colloidal Gold-Modified Optical Fiber for Chemical and Biochemical Sensing, *Anal. Chem.* 75 (2003) 16–21. doi:10.1021/ac020310v.
- [121] A. Prabhakar, S. Mukherji, A novel C-shaped, gold nanoparticle coated, embedded polymer waveguide for localized surface plasmon resonance based detection, *Lab. Chip.* 10 (2010) 3422–3425. doi:10.1039/c005253a.
- [122] H. Jeong, Y. Son, S. Kang, H. Kim, H. Roh, N. Erdene, J. Park, D. Jeong, H. Lee, S. Lee, Fiber-Optic Refractive Index Sensor Based on the Cone-Based Round Structure, *IEEE Sens. J.* 13 (2013) 351–358. doi:10.1109/JSEN.2012.2216520.
- [123] L. Guo, J.A. Jackman, H.-H. Yang, P. Chen, N.-J. Cho, D.-H. Kim, Strategies for enhancing the sensitivity of plasmonic nanosensors, *Nano Today*. 10 (2015) 213–239. doi:10.1016/j.nantod.2015.02.007.