

Fotonički kristali od poroznog silicija kao SERS podloge za blisku infracrvenu pobudu

Škrabić, Marko

Doctoral thesis / Disertacija

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:542843>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-01**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Marko Škrabić

**FOTONIČKI KRISTALI OD POROZNOG
SILICIJA KAO SERS PODLOGE ZA
BLISKU INFRACRVENU POBUDU**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Izv.prof.dr.sc. Ozren Gamulin

Zagreb, 2019.



UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

Marko Škrabić

**POROUS SILICON PHOTONIC
CRYSTALS AS SERS SUBSTRATES
FOR NEAR-INFRARED EXCITATION**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Assoc. Prof. Ozren Gamulin, PhD

Zagreb, 2019.

Informacije o mentoru

Doc.dr.sc. Ozren Gamulin rođen je 5. ožujka 1964. godine u Zagrebu. Na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu diplomirao je fiziku inženjerskog smjera 1989. godine, a doktorirao 2004. godine. Od 1990. godine zaposlen je na Medicinskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Dužnost pročelnika Zavoda za fiziku i biofiziku obavlja od 2010 godine. Objavio je 52 znanstvena rada s 347 neovisnih citata i h-indeksom 14 u bazi Google Scholar te je sudjelovao na više od 20 međunarodnih skupova. Osim toga koautor je jednog poglavlja u knjizi i dva laboratorijska priručnika za studente medicine. Njegovo područje znanstvenog interesa je fizika poluvodiča i vibracijska spektroskopija. Bavio se istraživanjima strukture amorfni i staklastih poluvodiča. Područje svog istraživanja proširio je i na porozni silicij i njegove primjene u biomedicini. Dio njegovih istraživanja posvećeno je primjeni vibracijske spektroskopije u istraživanju bioloških materijala i različitih vrsta bioloških sustava. Za primjenu Ramanove spektroskopije u proučavanju promjene u embrija sisavaca dobio je posebnu nagradu na 4. međunarodnoj izložbi inovacija, novih ideja, proizvoda i tehnologija ARCA 2006.

Sažetak

Površinski pojačana Ramanova spektroskopija (SERS) u bliskom infracrvenom području (NIR) pruža određene prednosti u odnosu na uobičajenu SERS spektroskopiju u vidljivom području kao što su izostanak fluorescencije i smanjenje fotodegradacije ispitivanih molekula te je stoga prikladnija za ispitivanje osjetljivih bioloških molekula.

Tema istraživanja ovog doktorskog rada je izrada jeftinih i reproducibilnih SERS podloga u obliku fotoničkih kristala od poroznog silicija (PhC pSi) prekrivenih nanostrukturnim slojem srebra ili zlata, primjenjivih za lasersku pobudu iz NIR područja (1064 nm). Zbog dubokog prodiranja NIR svjetlosti u silicij, proizvodnja PhC pSi s jakom refleksijom na valnoj duljini laserske pobude bila je nužna za sprječavanje induciranja fotoluminiscencije kristalnog silicija koji služi kao mehanička podloga poroznom sloju.

Uzorci PhC pSi izrađeni su kompjuterski-kontroliranom anodizacijom jako dopiranih silicijevih pločica p-tipa mijenjanjem parametara jetkanja. Nove SERS podloge dobivene su optimizacijom parametara metode uranjanja uzoraka u vodene otopine metalnih soli AgNO_3 i HAuCl_4 , ali i depozicijom zlatnih nanoštapića na površinu poroznog sloja metodom hlapljenja koloida. Zlatni nanoštapići sintetizirani su u svrhu preklapanjanja njihove rezonancije površinski lokaliziranih plazmona s valnom duljinom pobude. Uzorci su analizirani UV-vis-NIR spektroskopijom, pretražnom i transmisijskom elektronskom mikroskopijom te Ramanovom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom. Aktivnost SERS podloga uspješno je testirana probnim molekulama rodamina 6G i kristalvioleta.

KLJUČNE RIJEČI: porozni silicij, fotoluminiscencija kristalnog silicija, fotonički kristali, površinski pojačano Ramanovo raspršenje, blisko infracrveno područje, metoda uranjanja, zlatni nanoštapići

Extended abstract

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) is an exceptionally powerful vibrational spectroscopy technique, which finds wide applications in the identification and structural studies of biological materials and chemical substances. Among the various promising SERS-active substrates, it has been shown that non-expensive, easy-to-fabricate, stable in air, uniform, reproducible, and highly sensitive SERS-active substrates can be produced using noble-metal nanoparticles deposited or grown on the porous silicon surface. Porous silicon (pSi), most commonly obtained on top of a crystalline silicon (cSi) wafer by its anodization in hydrofluoric acid solution, is a versatile nanostructured material known for its many unique optical, chemical, and physical properties and its corresponding usage. By variation of the anodization parameters, porous layers with tunable pore sizes and thicknesses can be produced. Moreover, the obtained vast active surface area has an inherent property to spontaneously reduce metallic ions, which have positive reduction potentials with respect to hydrogen, when immersed in their aqueous solutions. Utilizing this feature, immersion plating has become the most common method to coat pSi with certain noble metals (Ag, Au, Cu) and form SERS-active substrates due to its simplicity, low cost, and, most importantly, control of the substrate morphology by a precise variation of the deposition conditions.

So far, SERS measurements on pSi were conducted with excitation wavelengths in the visible spectral range, where the strongest Raman enhancement was expected due to the matching of the laser wavelength with the localized surface plasmon resonance of the metal/pSi substrates. Extending the wavelength range to the near-infrared (NIR) at 1064 nm, despite the loss of sensitivity due to the Raman's scattering fourth-power dependence on the excitation frequency, has advantages in the absence of resonance-Raman effects for the majority of molecules, the reduction of fluorescent photobleaching and plasmonic heating, as well as the avoidance of possible photodegradation of biological molecules.

Although NIR SERS with an excitation at 1064 nm has been demonstrated to be operative during the past 30 years, hitherto metal-coated pSi was not used as an SERS-active substrate

for NIR excitation. The main reason is probably the deep penetration of NIR light inside cSi or pSi, hence such an excitation induces the photoluminescence (PL) of the underlying cSi which acts as a mechanical support for the porous layer, due to the energy matching with the cSi band gap, and consequently the SERS signal is concealed with the broad PL peak.

More than 20 years ago, pSi multilayers were produced by the utilization of another of its important properties; the fact that already etched porous layers are not affected during the electrochemical anodization, i.e., cSi dissolution occurs only at the etching front, which is the interface between pSi and cSi. Thus, by varying the current density applied during the etch process, the porosity can be modulated in the direction perpendicular to the pSi surface and, as a result, almost any refractive index-depth profile can be realized. This allows the fabrication of a variety of pSi structures with desired optical properties and with a wide range of applications such as omnidirectional mirrors, chemical and biological sensors, waveguides, and biomolecular screening. Among those, periodic structures that can control the propagation of a certain frequency range of light are called porous silicon photonic crystals (PhC pSi). They are characterized by a high reflectivity stopband, which can be tuned to appear anywhere in the predetermined spectral region depending on the appropriate selection of fabrication parameters.

The aim of this study is the structural optimization of reproducible SERS substrates for near-infrared (1064 nm) excitation in the form of PhC pSi covered with gold (Au) and silver (Ag) nanostructures. To obtain the SERS effect, PhC pSi with efficient reflectance in the NIR spectral range ($\sim 1064\text{ nm}$) that quenches the cSi substrate band gap PL had to be produced.

Here, we report a detailed fabrication of porous silicon rugate filters (pSi RFs), specific type of photonic crystal, and subsequent synthesis of nanostructured Ag and Au coating with appropriate morphology by immersion plating of pSi RFs in Ag and Au salt aqueous solution. Also, in order to match the excitation wavelength with the localized surface plasmon resonance of metal nanoparticle, and therefore to obtain even greater SERS enhancement, gold nanorods were synthesized via seed-mediated method and drop-casted on the surface of PhC pSi. The SERS activity of such substrates was evaluated using aqueous/ethanolic solutions of rhodamine 6G (R6G) and crystal violet (CV) dyes at various concentrations. To our knowledge, this is the first time that the 1064 nm NIR laser excitation is used for obtaining the SERS effect on porous silicon as a substrate.

The thesis is divided into 6 chapters. The short theoretical description of the Raman scattering is given in the first chapter. The optical properties of crystalline silicon are described in the second chapter where the greatest emphasis is placed on the processes of photoluminescence and Raman scattering on the silicon crystals. The third chapter systematically describes porous silicon: its history, production, properties and usage. This chapter also gives a thorough theoretical description of porous silicon photonic crystals with additional paragraph regarding their production, properties and applications. The fourth chapter elucidates the amplification of the Raman signal during the process of surface-enhanced Raman scattering. Moreover, the influence of the noble metal nanoparticles with different shapes and sizes on the efficiency of SERS effect is explained. Furthermore, the synthesis of gold nanorods and the deposition of noble metals on the porous silicon surface is detailed. The materials and methods used in this study, including experimental setup for porous silicon photonic crystals production, gold nanorods synthesis, scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopy, UV-vis-NIR and FT-Raman spectroscopy, are overviewed in the fifth chapter. Finally, in the last, sixth chapter, the results of the research are presented and discussed, and conclusions with possible directions for further scientific work are given.

KEYWORDS: porous silicon, crystalline silicon photoluminescence, photonic crystal, surface-enhanced Raman scattering, near-infrared, immersion plating method, gold nanorods

Popis kratica

SERS – površinski pojačano Ramanovo raspršenje (eng. *Surface-enhanced Raman scattering*)

NIR – blisko infracrveno područje (eng. *near-infrared*)

pSi – porozni silicij

PhC pSi – fotonički kristal od poroznog silicija (eng. *porous silicon photonic crystals*)

cSi – kristalni silicij

RF – *rugate* filter

R6G – rodamin 6G

CV – kristalviolet

FE-SEM – pretražni elektronski mikroskop s emisijom elektrona pomoću polja

TEM – transmisijski elektronski mikroskop

UV-Vis-NIR – ultraljubičasto-vidljivo-blisko infracrveno

FT-Raman – Ramanova spektroskopija s Fourierovom transformacijom

EM – elektromagnetski

LSPR – rezonancija površinski lokaliziranih plazmona (eng. *localized surface plasmon resonance*)

EF – faktor pojačanja (eng. *enhancement factor*)

HAuCl₄ – aurokloridna (klorozlatna) kiselina

CTAB – cetil trimetilamonijev bromid

HF – fluorovodična kiselina

P1 – prva procedura sinteze zlatnih nanoštapića

P2 – druga procedura sinteze zlatnih nanoštapića

RPM – revolucija po minuti

MQ – ultračista Millique voda

CTAC – cetil trimetilamonijev klorid

FWHM - širina linije na polovici visine (eng. *full width at half maximum*)

EARE - vanjska efikasnost Ramanovog pojačanja (eng. *external amplified Raman efficiency*)

Sadržaj

Informacije o mentoru	i
Sažetak	ii
Extended abstract.....	iii
Popis kratica	vi
Sadržaj.....	viii
Uvod u doktorski rad	1
Poglavlje 1. Ramanova spektroskopija.....	3
1.1 Klasični opis Ramanovog raspršenja	4
1.2 Kvantni opis Ramanovog raspršenja	7
Poglavlje 2. Optička svojstva kristalnog silicija	11
2.1 Elektronska struktura kristalnog silicija.....	12
2.2 Međuvrščana apsorpcija kod poluvodiča	14
2.3 Fotoluminiscencija poluvodiča	16
2.4 Fononi u kristalnom siliciju	18
2.5 Ramanovo raspršenje na kristalnom siliciju	20
Poglavlje 3. Fotonički kristali od poroznog silicija.....	22
3.1 Izrada i svojstva poroznog silicija	22
3.2 Općenito o fotoničkim kristalima	26
3.2.1 Elektromagnetski pristup opisu fotoničkih kristala	27
3.2.2 Opis fotoničkih kristala preko fizikalne optike i matričnog pristupa	34
3.3 Fotonički kristali od poroznog silicija	39
Poglavlje 4. Pojačanje Ramanovog signala	48
4.1 Rezonantni Ramanov efekt	48
4.2 Površinski pojačano Ramanovo raspršenje	50
4.2.1 Rezonancija površinski lokaliziranih plazmona.....	51

4.2.2 Zlatni nanoštapići i njihova sinteza	57
4.2.3 Osnove SERS efekta	65
4.2.4 SERS s pobudom u blisko infracrvenom području	70
4.2.5 Porozni silicij kao podloga za SERS.....	71
Poglavlje 5. Materijali i metode.....	75
5.1 Izrada fotoničkih kristala od poroznog silicija	75
5.2 Sinteza nanočestica srebra i zlata na uzorcima PhC pSi metodom uranjanja.....	80
5.3 Sinteza zlatnih nanoštapića i njihova depozicija na uzorcima PhC pSi	81
5.4 Transmisijska elektronska mikroskopija.....	84
5.5 UV-Vis-NIR spektroskopija.....	85
5.6 Pretražna elektronska mikroskopija i EDS spektroskopija	86
5.7 Ramanova spektroskopija s Fourierovom transformacijom	88
5.8 Probne molekule za SERS	91
5.9 Uvjeti karakterizacije uzoraka	93
Poglavlje 6. Rezultati i diskusija.....	94
6.1 Luminiscencija kristalnog silicija.....	94
6.2 Fotonički kristali od poroznog silicija	104
6.3 SERS na fotoničkim kristalima od poroznog silicija	111
6.3.1 Traženje optimalnih uvjeta metode uranjanja	111
6.3.2 Granica detekcije probnih molekula metodom uranjanja.....	120
6.3.3 Zlatni nanoštapići.....	123
6.3.4 Objašnjenja dobivenih SERS pojačanja i budući smjerovi istraživanja	131
Zaključak	136
Popis literature.....	139
Životopis.....	155
Popis radova.....	156

Uvod u doktorski rad

U današnje doba postoji veliki broj spektroskopskih tehnika koje se koriste za analizu različitih materijala. Površinski pojačano Ramanovo raspršenje (SERS), kao jedna od tih tehnika, izuzetno je moćna metoda vibracijske spektroskopije koja pronalazi široku primjenu u detekciji, identifikaciji i strukturnim istraživanjima vrlo niskih koncentracija bioloških molekula i kemijskih tvari u vrlo različitim područjima – od medicine i prehrambene industrije, do očuvanja okoliša i vojnih primjena.

Iako je mnogo istraživanja posvećeno razvoju i karakterizaciji SERS podloga, među raznim se trenutno korištenim SERS-aktivnih podlogama ističe metalom obložen porozni silicij (pSi) kao jeftini, stabilni, reproducibilni supstrat koji pokazuje veliku SERS osjetljivost. Glavni razlog tome je velika efektivna površina poroznog sloja koja se na razne jednostavne načine može prekriti nanočesticama SERS-aktivnih metala – zlata, srebra i bakra. Također, strukturom poroznog silicija moguće je kontrolirati morfologiju metalnih nanostrukture o kojoj ukupno SERS pojačanje najviše i ovisi.

Iako se SERS najčešće izvodi s pobudama u vidljivom području zbog preklapanja plazmonske rezonancije plemenitih metala s frekvencijom pobude, ali i jer intenzitet Ramanovog raspršenja ovisi o četvrtoj potenciji frekvencije pobude, korištenje blisko infracrvene (NIR) pobude, tj. pobude smanjene energije, ima nekoliko prednosti. Najvažnije među njima su izbjegavanje mogućih fotodegradacija i dekompozicija uzoraka, izostanak fotoluminiscencije uzoraka čiji intenzitet može potpuno prekriti Ramanov spektar, mogućnost korištenja veće snage lasera pri ozračavanju uzoraka osjetljivih na toplinske efekte te veća dubina prodiranja NIR svjetlosti u uzorke u odnosu na vidljivu svjetlost.

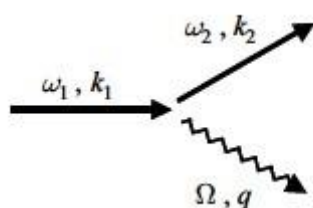
Cilj ove doktorske disertacije, zamišljene kao prirodan nastavak znanstvenog rada Zavoda za fiziku i biofiziku Medicinskog fakulteta – disertacije Maje Balarin iz 2011. godine i Marina Kosovića iz 2015. godine, bio je proizvesti nove NIR-SERS podloge koje se temelje na posebno strukturiranom poroznom siliciju – fotoničkom kristalu. Naglasak je stavljen na

optimiziranje parametara proizvodnje PhC pSi te parametara depozicije plemenitih metala na površinu pSi u svrhu reproducibilnog dobivanja što nižih koncentracija ispitivanih molekula.

Doktorski rad podijeljen je u 6 poglavlja. U prvom poglavlju dan je kratak teorijski opis Ramanovog raspršenja. Optička svojstva kristalnog silicija opisana su u drugom poglavlju gdje je najveći naglasak stavljen na procese fotoluminiscencije i Ramanovog raspršenja na kristalu silicija. U trećem poglavlju sistematično je opisan porozni silicij: njegova povijest, proizvodnja, svojstva i upotreba. U ovom poglavlju dan je i teorijski opis, proizvodnja i primjena fotoničkih kristala od poroznog silicija. U četvrtom poglavlju objašnjeno je pojačanje Ramanovog signala. Detaljno je razglaban proces površinski pojačanog Ramanovog raspršenja i utjecaj optičkih svojstava nanočestica plemenitih metala u ovisnosti o njihovoj morfologiji na efikasnost SERS efekta. Također, opisan je i način depozicije zlatnih i srebrnih nanočestica na površini poroznog silicija. Materijali i eksperimentalne metode korištene u ovom istraživanju iscrpno su opisani u petom poglavlju. Naposljetku, u zadnjem, šestom poglavlju prezentirani su i diskutirani rezultati istraživanja te su dani zaključci i navedeni mogući smjerovi daljnjeg znanstvenog rada.

Poglavlje 1. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je brza, neinvazivna i nedestruktivna spektroskopska metoda koja se najčešće koristi za proučavanje vibracijskih modova promatranog sustava. S obzirom na navedene karakteristike te mogućnost snimanja svih tipova uzoraka (krutina, tekućina i plinova) uz potrebnu vrlo malu pripremu, danas se Ramanova spektroskopija koristi za vrlo raznolike primjene kao što su identificiranje spojeva u uzorcima, određivanje njihove zastupljenosti, ali i za dobivanje informacija o kemijskom sastavu i strukturnim svojstvima uzoraka. Osnova Ramanove spektroskopije je neelastično raspršenje upadne monokromatske svjetlosti - najčešće lasera vidljivih i blisko infracrvenih frekvencija na molekularnim vibracijama, fononima i drugim pobuđenjima sustava. Neelastično raspršenje elektromagnetskog (EM) zračenja je fenomen u kojem se svjetlost raspršuje na nekom optičkom mediju i pri tome joj se, za razliku od elastičnog raspršenja poznatog po imenu Rayleighovo raspršenje, uz smjer mijenja i frekvencija. Iako je mogućnost neelastičnog raspršenja teorijski predviđena još 1923. od Smekala [1], efekt je prvi eksperimentalno opazio C.V. Raman 1928. godine [2] pa je po njemu dobio i ime.



Slika 1. Ilustracija neelastičnog raspršenja svjetlosti (Stokesovog tipa) na kristalu; ravne linije predstavljaju fotone dok linija u obliku vala predstavlja fonon [3].

Na Slici 1 ilustrirano je raspršenje upadnog EM zračenja kutne frekvencije ω_1 i valnog vektora \vec{k}_1 na kristalu. Pri raspršenju EM zračenja na određenom raspršivaču, većina fotona se elastično raspršuje dok se samo jedan mali dio (približno 1 na 10^8 fotona) neelastično

rasprši. Prema tome, osjetljivost Ramanove spektropije jako je niska i njena glavna poteškoća u prošlosti je bila odvajanje slabog signala neelastično raspršene svjetlosti od otprilike 10^3 do 10^4 intenzivnijeg Rayleighovog raspršenja.

Neelastično Ramanovo raspršenje može se podijeliti u dva općenita tipa – Stokesovo i anti-Stokesovo raspršenje. U procesu Stokesovog raspršenja upadne svjetlosti na kristalu, u kristalu se stvara fonon te raspršeni fotoni imaju manju energiju od upadnih, dok se u procesu anti-Stokesovog raspršenja fonon apsorbira pa raspršeni fotoni imaju veću energiju od upadnih. U slučaju raspršenja svjetlosti na molekuli, fononi su zamjenjuju određenim vibracijskim modom molekule. Dakle, kod Ramanovog raspršenja, kao rezultat interakcije, energija se ili daje ili uzima od raspršivača. Tijekom procesa raspršenja i zakon očuvanja energije i zakon očuvanja impulsa moraju biti zadovoljeni:

$$\hbar\omega_2 = \hbar\omega_1 \pm \hbar\Omega \quad (1)$$

$$\hbar\vec{k}_2 = \hbar\vec{k}_1 \pm \hbar\vec{q} \quad (2)$$

gdje znak $+$ odgovara anti-Stokesovom, a znak $-$ Stokesovom raspršenju. Anti-Stokesovo raspršenje moguće je samo u situacijama kad je raspršivač u pobuđenom vibracijskom stanju pa se vjerojatnost anti-Stokesovog raspršenja povećava povećanjem temperature sustava. Stokesovo raspršenje je većeg intenziteta zbog toga što je gustoća naseljenosti osnovnog stanja veća od gustoće naseljenosti nekog pobuđenog stanja pa se i preferira u konvencionalnoj Ramanovoj spektroskopiji. Ramanov efekt moguće je objasniti i klasičnim i kvantnim opisom te će se u sljedećim poglavljima ukratko iznijeti najvažniji dijelovi tih opisa.

1.1 Klasični opis Ramanovog raspršenja

Striktano gledano, iako nije egzaktna, klasična teorija Ramanovog raspršenja [4–9] daje dobru fizikalnu osnovu Ramanovog efekta. Klasično je najefikasniji izvor EM zračenja oscilirajući električni dipol koji je karakteriziran svojim električnim dipolnim momentom $\vec{\mu}$. Ako na određenu molekulu djeluje EM val tj. vanjsko električno polje oblika

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \sin(\omega t) = \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (3)$$

u molekuli se elektronske orbitale periodično perturbiraju frekvencijom ν_0 vanjskog električnog polja tj. inducira se dipolni moment molekule:

$$\vec{\mu}(t) = \vec{\mu}_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (4)$$

Konstanta proporcionalnosti između vektora induciranog dipolnog momenta i vanjskog električnog polja

$$\vec{\mu}(t) = \alpha \vec{E}(t) \quad (5)$$

naziva se tenzor polarizabilnosti molekule

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (6)$$

gdje indeks i komponenta tenzora α_{ij} označava smjer dipolnog momenta induciranog komponentom oscilirajućeg električnog polja u smjeru j odnosno može se skraćeno pisati:

$$\mu_i = \sum \alpha_{ij} E_j \quad (7)$$

Prema tome, dipolni moment i polarizabilnost su dva svojstva molekula, definirana raspodjelom naboja u ravnotežnoj geometriji elektronskog stanja, koja se mogu mijenjati s promjenama u udaljenosti jezgara tj. u određenoj vibraciji molekule.

Tenzor polarizabilnosti je funkcija odziva molekule na vanjsko električno polje, tj. operator koji opisuje fizikalna svojstva molekule i koji je odgovoran za vezu između dvije vektorske veličine. Tenzor polarizabilnosti je moguće i grafički prikazati u obliku elipsoida polarizabilnosti koji generalno ima tri različito duge principalne osi [10]. Za spektroskopske primjene, uzima se da je tenzor polarizabilnosti simetričan čime se broj komponenti reducira s devet na šest.

S obzirom da se elektronski oblak molekule kontinuirano mijenja njenim vibracijama, moguće je polarizabilnost molekule razviti u Taylorov red po normalnim vibracijskim koordinatama sustava \vec{Q} :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{kl} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (8)$$

gdje indeksi 0 označavaju derivacije u ravnotežnoj konfiguraciji dok su $Q_{k,l}$ komponente normalne koordinate pridružene vibracijama s valnim brojevima $\tilde{\nu}_{k,l}$. Za male amplitude vibracija u blizini ravnotežne konfiguracije molekule može se uvesti harmonijska aproksimacija ovisnosti polarizabilnosti o normalnoj vibracijskoj koordinati čime se zanemaruju anharmonički članovi:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (9)$$

i gdje se $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k$ naziva Ramanov tenzor. Također, pretpostavljaju se harmoničke normalne vibracije molekule frekvencijom ν :

$$Q_k = Q_{k0} \sin(2\pi\nu t) \quad (10)$$

Povezivanjem izraza (3), (5), (9) i (10) polarizabilnost postaje funkcija vremena te se oscilirajući dipolni moment induciran vanjskim električnim poljem može pisati:

$$\vec{\mu}(t) = \alpha_0 \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{k0} \sin(2\pi\nu t) \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (11)$$

Raspisivanjem pomoću standardne tablične trigonometrijske formule dobivamo:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}(t) = & \alpha_0 \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu t) \\ & + \frac{1}{2} Q_{k0} \vec{E}_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_0)t - \cos 2\pi(\nu + \nu_0)t] \end{aligned} \quad (12)$$

Iz argumenata sinusa izraza (12) vidljivo je da inducirani dipolni momenti istovremeno mogu imati tri različite frekvencije:

- frekvenciju ν_0 koja odgovara frekvenciji upadnog EM vala i koja uzrokuje emisiju svjetlosti iste frekvencije, tj. Rayleighovo raspršenje
- frekvencijama $\nu - \nu_0$ i $\nu + \nu_0$ koje odgovaraju simetričnim modulacijama frekvencije upadnog EM vala s frekvencijom normalne vibracije molekule tj. Stokesovo i anti-Stokesovo Ramanovo raspršenje

Iz izraza (8) i (12) je također očigledno da su Raman aktivne vibracije one vibracije koje uzrokuju promjenu polarizabilnosti molekule. To znači da su Raman aktivne vibracije samo oni vibracijski modovi molekule kod kojih je jedna od 6 derivacija komponenti tenzora

polarizabilnosti po komponenti normalne koordinate (Ramanov tenzor) različita od nule. Ovo pravilo naziva se izborno pravilo i najčešće je najlakše Raman aktivne vibracijske modove odrediti upotrebom teorije grupa [9,11] budući da je Ramanov tenzor simetričan, a trag mu je invarijantan.

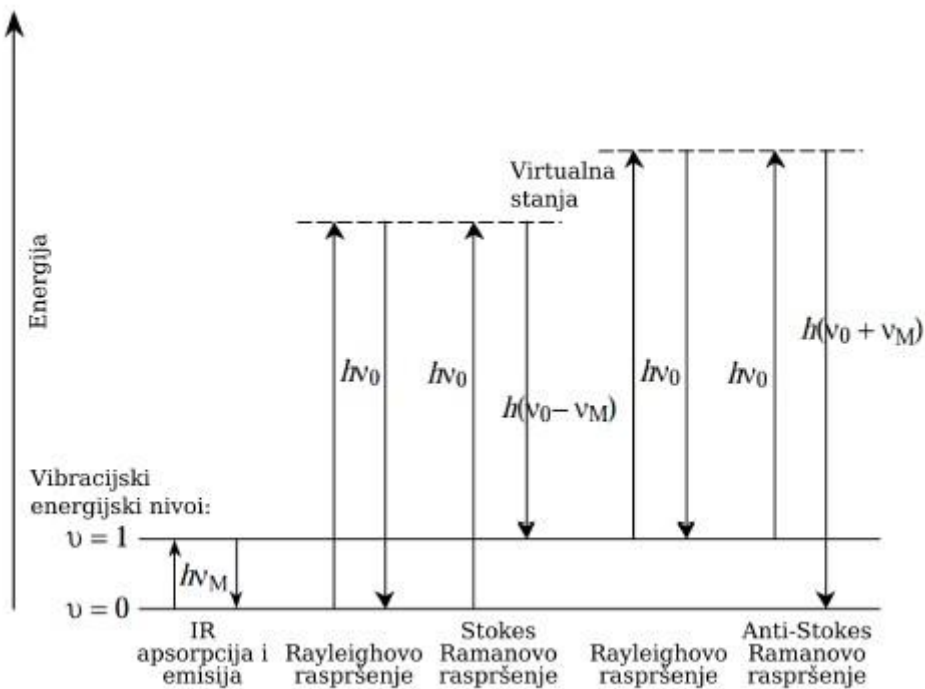
Klasični opis Ramanovog raspršenja uspješno opisuje frekvencije Rayleighovog i Ramanovog raspršenja, kaže da su amplitude oscilacija induciranog dipolnog momenta proporcionalne amplitudi vektora električnog polja upadnog EM vala, daje izborna pravila za Raman aktivne modove te pokazuje da je frekvencija Ramanovog pomaka neovisna o frekvenciji laserske pobude. S druge strane, klasičan opis netočno opisuje intenzitete Rayleighovog i Ramanovog raspršenja s obzirom da intenziteti nisu proporcionalni polarizabilnosti molekule u ravnotežnom stanju odnosno promjeni Ramanovog tenzora. Zbog toga sada prelazimo na kvantni opis Ramanovog raspršenja.

1.2 Kvantni opis Ramanovog raspršenja

Prema osnovnim principima kvantne mehanike, energije povezane s elektronskim, vibracijskim i rotacijskim stupnjevima slobode molekula mogu imati samo diskretne, kvantizirane vrijednosti koje odgovaraju stacionarnim stanjima molekula. Ta stanja su karakterizirana specifičnim skupom kvantnih brojeva, koji opisuje svako svojstveno pobuđeno stanje, ali i odgovarajućom valnom funkcijom. Po terminologiji kvantne mehanike, molekularni sustav apsorbira ili emitira fotone kao rezultat prijelaza između dvije energijske razine gdje su energije fotona izravno proporcionalne njihovoj frekvenciji.

Za emisiju raspršenog fotona je, prema kvantnom opisu, odgovoran radijativni prijelaz između kvantnih stanja sustava. Upadni fotoni frekvencije ν_0 u interakciji s molekulama uzrokuju promjenu energije molekula za $h\nu_0$ te pobuđuju molekule u virtualna stanja. Virtualna stanja su imaginarna, prijelazna stanja povezana s polarizabilnostima molekula, ali koja ne odgovaraju svojstvenim stanjima molekula, već su u kvantnu fiziku uvedena kao praktična ispomoć. Važno je napomenuti da su virtualna stanja energijski niža od stvarnih elektronskih stanja molekule. Nakon pobude, većina se molekula odmah relaksira i vraća u osnovno stanje emisijom fotona iste frekvencije kao upadnog (Rayleighovo raspršenje), dok

se mali broj molekula vraća u pobuđeno vibracijsko stanje emisijom fotona niže energije od upadnog (Stokes raspršenje). Analogno, kod anti-Stokesovog raspršenja, upadni foton interagira sa molekulom u pobuđenom stanju i rasprši se od virtualnog stanja kao foton veće energije. Po tom opisu, Rayleighovo i Ramanovo raspršenje sastoje se od dva simultana jedno-fotonska procesa – anihilacije upadnog i istovremene emisije raspršenog fotona. Shematski su navedeni procesi prikazani na Slici 2.



Slika 2. Dijagram prijelaza između vibracijskih energijskih nivoa kod infracrvene emisije i apsorpcije te kod Rayleighovog i Ramanovog raspršenja [12].

U daljnjem, detaljnijem opisu raspršenja najčešće se problem promatra poluklasično – molekula se tretira kvantno-mehanički dok se upadno EM zračenje promatra na klasičan način. To znači da je, u opisu interakcije EM zračenja s tvari, EM zračenje izvor perturbacije molekulskog sustava [5,11,13,14]. Pretpostavka je da je bilo kojem direktnom prijelazu između dva energijska stanja molekule pridružena emisija ili apsorpcija EM zračenja ako je dipolni moment prijelaza različit od nule:

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau = \langle \psi_f | \hat{\mu} | \psi_i \rangle \neq 0 \quad (13)$$

gdje su ψ_f i ψ_i valne funkcije konačnog odnosno početnog stanja, μ_{fi} je dipolni moment prijelaza, a $\hat{\mu}$ operator električnog dipolnog momenta. Kvantno-mehanički analog izraza (5) je onda:

$$[\mu_0]_{fi} = \langle \psi_f | \vec{\alpha} | \psi_i \rangle \cdot \vec{E}_0 \quad (14)$$

gdje su ψ_f i ψ_i valne funkcije vibracijskih stanja u promatranom prijelazu, $\vec{\alpha}$ je tenzor polarizabilnosti molekule, a \vec{E}_0 opisuje upadno EM zračenje frekvencije ν_0 . Izborna pravila za Ramanovo raspršenje i intenzitet raspršenog zračenja pri nekom vibracijskom prijelazu moguće je, uz zanemarivanje vremenske ovisnosti valnih funkcija vibracijskih stanja u svrhu pojednostavljenja, odrediti proučavanjem ovisnosti komponenata tenzora polarizabilnosti $[\alpha]_{fi}$ o normalnim koordinatama vibracija molekule. Korištenjem harmonijske aproksimacije kao i u klasičnom izračunu, dobiva se da su različiti od nule samo oni matricni elementi tenzora polarizabilnosti kod kojih se vibracijski kvantni broj ν_k mijenja za 1:

$$\nu_k^f = \nu_k^i \pm 1 \quad (15)$$

Tada je, u koordinatnom sustavu molekule, tipični matricni element tenzora polarizabilnosti za Stokesov tip Ramanovog raspršenja jednak

$$[\alpha_{xy}]_{\nu^f \nu^i} = \sqrt{\nu_k^i \pm 1} b_{\nu_k} \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 \quad (16)$$

gdje je $b_{\nu_k}^2 = h\lambda/8\pi^2 c$ kvantno-mehanički analog amplitude Q_k klasičnog oscilatora. Kao i u klasičnom izvodu, jasno je vidljivo da će vibracijski prijelaz biti Raman-aktivan ako je bar jedna komponenta Ramanovog tenzora različita od nule. S druge strane, u izrazu (16) vidljivo je da postoji ovisnost o kvantnom broju ν_k što ima posljedice koje se tiču intenziteta Ramanova raspršenja. Može se pokazati [5] da intenzitet Ramanovog raspršenja pojednostavljeno ovisi o nekoliko parametara:

$$I_{Raman} = K I_0 (\nu_0 - \nu)^4 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \quad (17)$$

gdje je K efikasnost detektora, a I_0 intenzitet upadnog EM zračenja. Ipak, najvažniji je zaključak kvantno-mehaničkog tretiranja Ramanovog raspršenja taj da intenzitet Ramanovog raspršenja ovisi o četvrtoj potenciji frekvencije ν_0 upadnog EM zračenja. U detaljnijoj analizi pokazuje se i da intenzitet Ramanovog raspršenja ovisi o broju raspršivača u promatranom

volumenu i o geometriji raspršenja tj. o polarizaciji upadnog EM vala i orijentaciji molekula s obzirom na upadni EM val. Važno je napomenuti da određivanje polarizacije raspršenog zračenja može biti jako važno u svrhu određivanja simetrije molekula raspršivača i simetrije određenog vibracijskog moda.

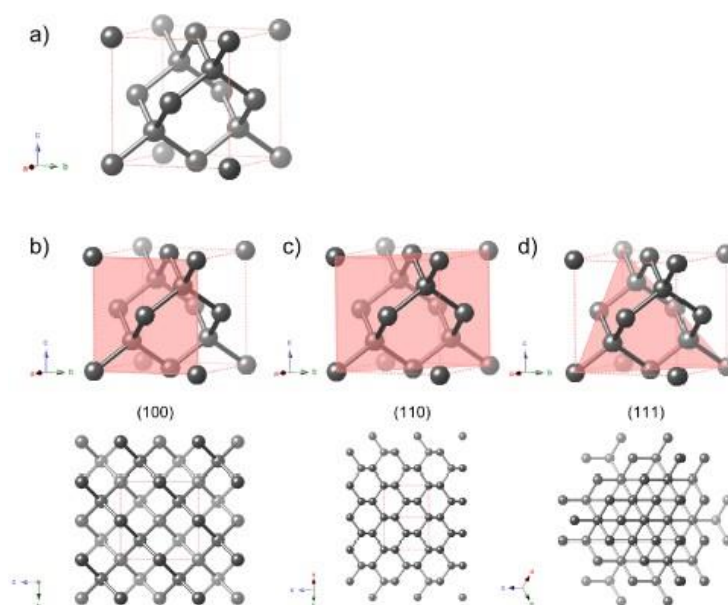
Kvantnim računom pokazuje se i da je omjer intenziteta anti-Stokesovog i Stokesovog raspršenja zbog Maxwell-Boltzmannove raspodjele tj. popunjenosti nižih i viših energijskih stanja na određenoj temperaturi sustava jednak [3,12]:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} = \frac{I_{\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k}}{I_{\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_k}} = \frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4}{(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_k)^4} \cdot e^{\frac{hc\tilde{\nu}_k}{kT}} \quad (18)$$

gdje su $\tilde{\nu}_0$ i $\tilde{\nu}_k$ valni brojevi upadnog EM i fonona. Omjerom intenziteta Stokesovog i anti-Stokesovog raspršenja moguće je odrediti i temperaturu raspršivača.

Poglavlje 2. Optička svojstva kristalnog silicija

Silicij je element atomskog broja 14 koji kristalizira u dijamantnoj, plošno centriranoj kubičnoj kristalnoj rešetci s konstantom rešetke 0,357 nm tvoreći četiri kovalentne veze u tetragonalnoj koordinaciji kao što je prikazano na Slici 3 [8]. Tehnološki je kristalni silicij (cSi) najvažniji građevni element u poluvodičkoj industriji, dijelom zbog svojih mehaničkih, toplinskih, električnih i optičkih svojstava koje omogućavaju raznovrsne primjene, dijelom zbog svog stabilnog oksida SiO_2 koji služi kao izolator u električnim uređajima, ali najviše zbog dostupnosti i jeftine komercijalne proizvodnje. Tanke polirane pločice monokristala silicija uz jako mali postotak nečistoća, korištene u znanstvene svrhe i u elektroničkoj industriji, dobivaju se pročišćavanjem silicija metalurške kvalitete kemijskim Siemensovim postupkom te zatim kristalizacijom procesima Czochralskog i zonskog taljenja [8,15].



Slika 3. a) Jedinična ćelija dijamantne kristalne strukture silicija i prikaz kristalnih ravnina i orijentacija; b) (100) c) (110) d) (111) [8,15].

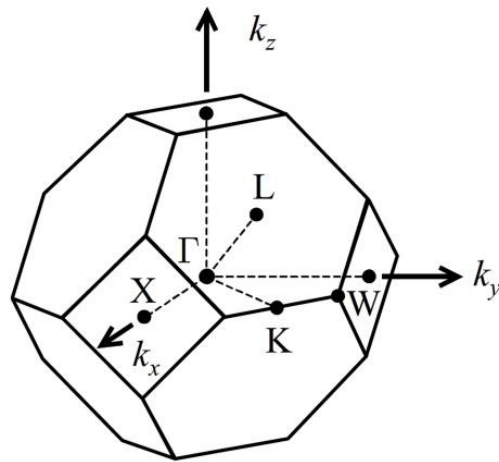
Mehanička svojstva kristalnog silicija najviše ovise o kristalnoj orijentaciji uzorka dok mu se električna i optička svojstva mogu dopiranjem tj. unošenjem atoma primjesa mijenjati u širokom rasponu. Broj atoma kristalnog silicija bez atoma primjesa (tzv. intrinzični silicij) po cm^3 je otprilike $5 \cdot 10^{22}$ dok mu je koncentracija slobodnih nosioca naboja (elektrona i šupljina) na sobnoj temperaturi otprilike 10^{10} cm^{-3} pa je prema tome električna otpornost kristalnog silicija razmjerno velika ($\sim 10^{10} \Omega \text{ cm}$). Otpornost instrinzičnog silicija smanjuje se dopiranjem silicija elementima treće grupe periodnog sustava (elektron-akceptori; B, Al, Ga, In) čime se dobiva p-tip silicija u kojemu su šupljine većinski nosioci naboja, i dopiranjem silicija elementima pete grupe periodnog sustava (elektron-donori; P, As, Sb) čime se dobiva n-tip silicija u kojemu su većinski nosioci naboja elektroni. Procesom dopiranja moguće je otpornost silicija znatno smanjiti te su komercijalno dostupne pločice kristalnog silicija otpornosti i do $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ što odgovara koncentraciji dopanata od otprilike 10^{20} cm^{-3} .

2.1 Elektronska struktura kristalnog silicija

Strukturu elektronskih i fononskih vrpca nekog kristala moguće je dobiti na dva načina [14,16,17]: teorijskim izračunima *ab initio* metodama (npr. Hartree-Fock metoda, teorijom gustoće funkcionala (eng. *density functional theory*) i empirijskim metodama (npr. metodom ortogonaliziranih ravnih valova (eng. *orthogonalized plane wave*), metodom empirijskog pseudopotencijala (eng. *empirical pseudopotential method*)) te eksperimentalnim metodama (npr. neelastičnim raspršenjima X-zraka ili neutrona). Elektronska i fononska struktura nekog kristala izrazito su važne jer one u najvećoj mjeri određuju optička svojstva tog materijala.

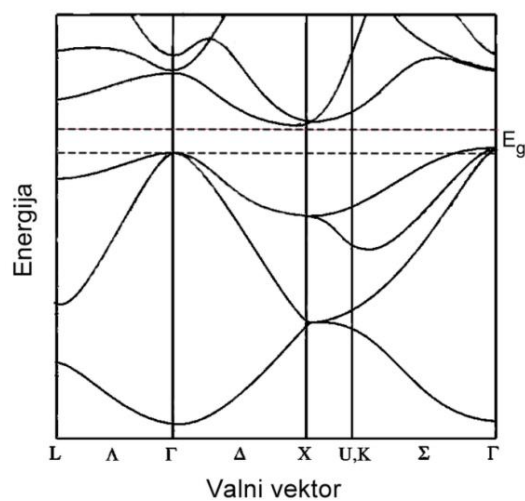
Grafički se struktura elektronskih i fononskih vrpca prikazuje ovisnošću energije (ili frekvencije) elektrona odnosno fonona o njihovom valnom vektoru \vec{k} te se navedena ovisnost naziva disperzijska relacija. Uobičajeno je zbog jednostavnosti disperzijsku relaciju prikazivati na 2D grafu ovisnosti energije o valnom vektoru u smjeru točaka visoke simetrije Brillouinove zone koje se dobiju pomoću teorije grupa [13,18]. Slika 4.4 prikazuje Brillouinovu zonu u trodimenzionalnom prostoru za kristalni silicij na kojoj su prikazane

točke visoke simetrije elementarne ćelije: Γ kao centar zone te X , L , K i W koje predstavljaju rubove zone na različitim mjestima ćelije.



Slika 4. Brillouinova zona plošno centrirane kubične rešetke (eng. *face-centered cubic*: FCC) s točkama visoke simetrije dobivene iz teorije grupa [13].

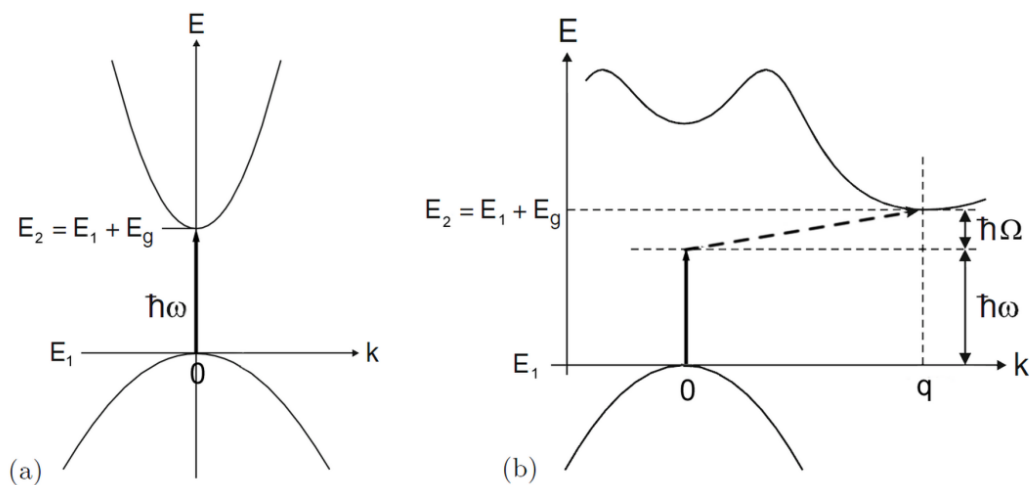
Veličina energijskog procjepa između valentne i vodljive vrpce je jedno od osnovnih svojstava poluvodiča. Za cSi se empirijskom metodom pseudopotencijala može izračunati elektronska struktura silicija prikazana na Slici 5, gdje je vidljiva važna značajka kristalnog silicija – indirektni energijski procjep koji se očituje razlikom položaja maksimuma valentne (u točki Γ) i minimuma vodljive vrpce (u točki X) u recipročnome prostoru [17]. Ova činjenica će u sljedećim poglavljima biti detaljno opisana budući da ima velike posljedice na, za ovaj rad jako važno, optičko svojstvo kristalnog silicija – luminiscenciju.



Slika 5. Elektronska struktura vrpce kristalnog silicija s pripadajućim energijskim procjepom E_g dobivena metodom pseudopotencijala [13].

2.2 Međuvrpčana apsorpcija kod poluvodiča

Pri apsorpciji fotona energije $\hbar\omega$ veće od širine energijskog procjepa E_g poluvodiča, tj. energije veće od razlike maksimuma valentne i minimuma vodljive vrpce, u poluvodiču se stvara par elektron-šupljina te elektron prelazi u vodljivu vrpce. Ovakav optički prijelaz uključuje dvije navedene vrpce pa se proces naziva međuvrpčana apsorpcija. Tijekom ovog procesa i zakon sačuvanja energije i zakon sačuvanja impulsa moraju biti zadovoljeni. Prema vrsti energijskog procjepa poluvodiči se dijele na direktne i indirektne što je shematski prikazano na Slici 6.



Slika 6. Međuvrpčana apsorpcija: a) direktni procjep, b) indirektni procjep. Vertikalne strelice prikazuju apsorpciju fotona, a iscrtkana strelica u b) je apsorpcija ili emisija fonona [13].

Na Slici 6 jasno je vidljivo da je razlika između ove dvije vrste energijskog procjepa u relativnom položaju pozicija maksimuma valentne i minimuma vodljive vrpce: kod poluvodiča s direktnim energijskim procjepom se pozicije minimuma vodljive vrpce i maksimuma valentne vrpce nalaze na istoj vrijednosti valnog vektora, dok se kod poluvodiča s indirektnim procjepom nalaze na različitim mjestima u recipročnom prostoru.

U slučaju direktnog energijskog procjepa, zakon sačuvanja energije može se pisati:

$$E_1 + \hbar\omega = E_2 \quad (19)$$

gdje je E_1 energija elektrona u valentnoj vrpici, E_2 energija elektrona u vodljivoj vrpici, a $\hbar\omega$ energija fotona. Zakon sačuvanja impulsa je u tom slučaju:

$$\hbar\vec{k}_1 + \hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}_2 \quad (20)$$

gdje je $\vec{p}_i = \hbar\vec{k}_i$ impuls određenog elektrona, \vec{k}_1 valni vektor elektrona u valentnoj vrpici, \vec{k}_2 valni vektor elektrona u vodljivoj vrpici dok je \vec{k} valni vektor fotona. S obzirom da su iznosi valnih vektora vidljivih ili blisko-infracrvenih fotona otprilike:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \approx 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad (21)$$

oni su zanemarivi u usporedbi s širinom Brillouinove zone:

$$\frac{\pi}{a} \approx 10^8 \text{ cm}^{-1} \quad (22)$$

Prema tome, jednadžbu (20) možemo pojednostavljeno pisati:

$$\vec{k}_1 = \vec{k}_2 \quad (23)$$

što znači da će u procesu apsorpcije pobuđeni elektron imati isti impuls kao što ga je imao u valentnoj vrpici te su direktni apsorpcijski prijelazi označeni s vertikalnom strelicom na $E(k)$ grafu na **Error! Reference source not found.a.**

U slučaju indirektnog energijskog procjepa, položaj minimuma vodljive vrpce nije u centru Brillouinove zone pa zbog zakona sačuvanja impulsa, tj. promjene valnog vektora elektrona koju nije moguće postići fotonom, međuvrpčani prijelazi moraju uključivati emisiju ili apsorpciju fonona – kvanta vibracije kristalne rešetke. Prema tome, u slučaju indirektnog energijskog procjepa prikazanog na Slici 6b, zakon sačuvanja energije može se pisati:

$$E_1 + \hbar\omega \pm \hbar\Omega = E_2 \quad (24)$$

gdje je $\hbar\Omega$ energija fonona, dok je zakon sačuvanja impulsa u tom slučaju:

$$\hbar\vec{k}_1 \pm \hbar\vec{q} = \hbar\vec{k}_2 \quad (25)$$

gdje je $\hbar\vec{q}$ impuls fonona. U jednadžbi (25) odmah je zanemaren impuls fotona, a operatori \pm označavaju apsorpciju (+) ili emisiju (–) fonona. Međuvrpčani prijelazi kod indirektnih poluvodiča uključuju i apsorpciju fotona i stvaranje ili poništavanje fonona te se zbog toga

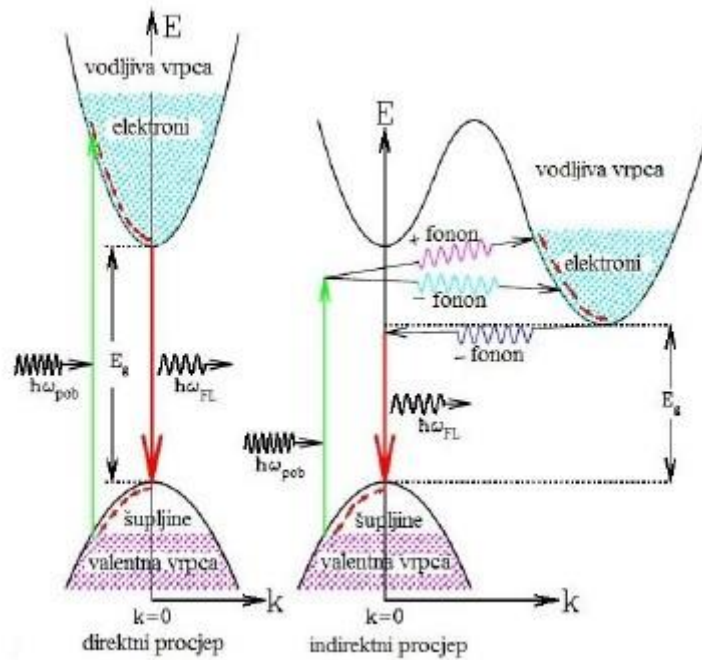
nazivaju procesi drugog reda. Ovakvi procesi su zbog zahtjeva za sudjelovanjem dviju čestica puno manje vjerojatni nego međuvrščani prijelazi kod direktnih poluvodiča koji uključuju samo fotone, što će imati utjecaj na vjerojatnost luminiscencije objašnjene u sljedećem poglavlju.

2.3 Fotoluminiscencija poluvodiča

Iako postoje i drugi, neradijativni procesi kojima se pobuđeni par elektron-šupljina rekombinira kao što su npr. gubitak energije pobuđenog elektrona predajom topline fononima ili predaja energije elektrona nečistoćama i defektima u kristalnoj rešetci, u ovom poglavlju će se diskutirati povratak u ravnotežno stanje radijativnim procesima tj. emitiranjem svjetlosti. Fotoluminiscencija je proces spontanog emitiranja svjetlosti uzrokovan prethodnom apsorpcijom fotona energije dovoljne za međuvrščani prijelaz [3].

Iako je sam proces relaksacije fotoluminiscencijom fizikalno vrlo sličan procesu apsorpcije u obrnutom smjeru, postoje određene razlike među kojima je najznačajnija efikasnost fotoluminiscencije koja ovisi ne samo o vrsti energijskog procjepa i o termalnoj raspodjeli nositelja naboja u vrpčama, nego i o mehanizmima relaksacije energije i njihovom vremenskom trajanju u čvrstom tijelu [3,12].

Mehanizmi luminiscencije kod poluvodiča s direktnim i indirektnim energijskim procjepima mogu se shematski prikazati kao na Slici 7. Apsorpcijom fotona energije veće od energijskog procjepa, elektron se pobuđuje u stanje u energiji koje može biti mnogo više od minimuma vodljive vrpce ali se, zbog snažnog elektron-fonon međudjelovanja, veoma brzo ($\sim 0,1$ ps) relaksira termičkim procesima tj. predajom energije kristalnoj rešetci, čime prelazi u najniže energijsko stanje unutar vodljive vrpce. Takvi brzi procesi nazivaju se kaskadni procesi unutar vodljive vrpce. Ovom akumulacijom pobuđenih elektrona na dnu vodljive vrpce i ekvivalentnom relaksacijom i akumulacijom šupljina na vrhu valentne vrpce, postiže se da je razlika u energiji između elektrona i šupljina prije njihove rekombinacije otprilike jednaka širini energijskog procjepa poluvodiča tj. neovisna o tipu energijskog procjepa.



Slika 7. Mehanizmi fotoluminiscencije kod poluvodiča direktnog i indirektnog energijskog procjepa [14].

S druge strane, razlika u tipu energijskog procjepa dolazi do izražaja zbog različitog radijativnog vremena života kod poluvodiča s direktnim i indirektnim energijskim procjepom. Za poluvodiče s direktnim energijskim procjepom fotoluminiscencija je proces s kratkim vremenom života radijativne rekombinacije ($\sim 1 \text{ ns}$) što je znatno brže od vremena života ($\sim 0,1 \text{ ms}$) radijativne rekombinacije u slučaju poluvodiča s indirektnim energijskim procjepom.

Međutim, efikasnost fotoluminiscencije poluvodiča, ponekad nazivane i kvantna efikasnost, a definirane kao omjer broja emitiranih fotona prema broju pobuđenih parova elektron-šupljina, osim o tipu energijskog procjepa, ovisi i o vjerojatnosti radijativne u odnosu na neradijativnu rekombinaciju. Vjerojatnosti radijativnih i neradijativnih rekombinacija mogu se definirati kao inverzne vrijednosti radijativnog $(\tau_r)^{-1}$ odnosno neradijativnog vremena života $(\tau_{nr})^{-1}$, čime se za ukupnu vjerojatnost prijelaza može pisati [3,13]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (26)$$

gdje je τ tzv. vrijeme gašenja luminiscencije i predstavlja vrijeme potrebno za rekombinaciju svih parova elektron-šupljina bilo radijativnim bilo neradijativnim procesima nakon

isključivanja vanjske pobude. Učinkovitost procesa fotoluminiscencije se prema tome definira:

$$\eta = \frac{\frac{1}{\tau_r}}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} = \frac{\tau}{\tau_r} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}}} \leq 1, \quad (27)$$

tj. kao omjer vjerojatnosti radijativnog prijelaza i ukupne vjerojatnosti prijelaza. Iz formule je odmah vidljivo da su materijali s učinkovitom fotoluminiscencijom oni kod kojih su radijativni procesi puno brži od neradijativnih tj. kod kojih je vrijeme života radijativne rekombinacije malo te se može zaključiti da poluvodiči s indirektnim energijskim procjepom kao što je silicij imaju vrlo nisku kvantnu efikasnost.

Uzimajući u obzir navedene karakteristike, za intenzitet fotoluminiscencije može se pisati:

$$I(\hbar\omega) \sim |M|^2 g(\hbar\omega) n(\hbar\omega) \sim \frac{1}{\tau_r} g(\hbar\omega) n(\hbar\omega) \quad (28)$$

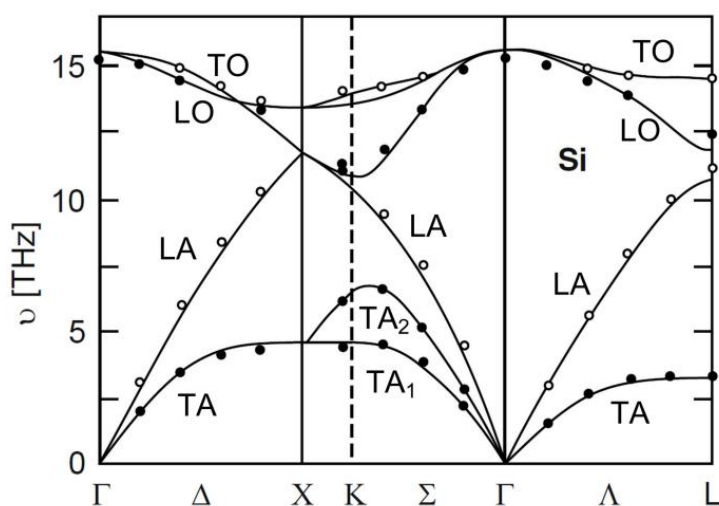
gdje je M matrični element elektronskog prijelaza, $g(\hbar\omega)$ gustoća elektronskih stanja, a $n(\hbar\omega)$ Fermijeva statistička raspodjela optički pobuđenih elektrona (i šupljina) u vrpcama. Također, recipročna vrijednost radijativnog vremena života $(\tau_r)^{-1}$ je proporcionalna kvadratu modula matričnog elementa elektronskog prijelaza $|M|^2$ tako da npr. kratko radijativno vrijeme života kod poluvodiča s direktnim procjepom implicira velike matrične elemente prijelaza te posljedično i jaku fotoluminiscenciju. Uz to, kao i kod apsorpcije, vjerojatnost fotoluminiscencije kao procesa drugog reda je kod poluvodiča s indirektnim procjepom mala jer zakon sačuvanja impulsa zahtijeva da pri emisiji fotona elektron mora međudjelovati s fononom kristalne rešetke.

2.4 Fononi u kristalnom siliciju

Općenito se načini titranja kristalne rešetke – fononi mogu kod realnih trodimenzionalnih kristala podijeliti na dvije skupine ovisno o tome gibaju li se atomi paralelno (longitudinalno titranje) ili okomito (transverzalno titranje) u odnosu na smjer valnog vektora tj. smjer širenja fonona [19]. Također, postoji i uža podjela koja dijeli titranja po fazi: u slučaju da je titranje susjednih atoma unutar jedinične ćelije u fazi govorimo o akustičkim, dok se titranje

u protufazi naziva optičkim fononima. Ova podjela po fazi je također podjela po frekvencijama titranja budući da su optički fononi, kao što im samo ime govori, uvijek viši u frekvenciji od akustičkih. Brojčano, frekvencije akustičnih fonona su generalno oko 100 cm^{-1} (skoro uvijek manje od 500 cm^{-1}), dok frekvencije optičkih fonona mogu biti i veće od 1000 cm^{-1} [17]. Prema tome, može se govoriti o četiri vrste fonona: transverzalnim akustičkim (TA), longitudinalnim akustičkim (LA), transverzalnim optičkim (TO) i longitudinalnim optičkim (LO) fononima [16].

Može se pokazati [11] da trodimenzionalni kristal s k elementarnih ćelija i x atoma u svakoj ćeliji ima $N = kx$ atoma odnosno $3kx$ različitih fononskih načina titranja. Ovisnosti fononskih frekvencija o valnom vektoru u odabranom kristalografskom smjeru prikazuju se disperzijskim krivuljama kojih zbog trodimenzionalnosti kristala ima tri puta više nego atoma u elementarnoj kristalnoj ćeliji. Budući da silicij ima 2 atoma u elementarnoj ćeliji karakteriziran je s 6 fononskih disperzijskih krivulja što je prikazano na Slici 8. Važno je napomenuti da su od $3kx$ različitih fononskih načina titranja, samo 3 akustičke grane dok su sva ostala titranja optička. I akustičke i optičke grane sastoje se od dva transverzalna i jednog longitudinalnog moda titranja. Optičke grane titranja su one kod kojih su frekvencije vibracija najveće u centru i opadaju prema rubovima Brillouinove zone. S druge strane, frekvencije akustičkih grana se smanjuju približavanjem centru Brillouinove zone, a iščezavaju u samom centru - točki visoke simetrije Γ .



Slika 8. Fononske disperzijske grane silicija. Točkama su označeni eksperimentalni podaci dobiveni neelastičnim neutronske raspršenjem, dok su pune linije izračunate modelom nabijene veze (*eng. Bond-charge model*) [13,20].

Također, na Slici 8 je vidljivo da su neki načini titranja degenerirani što je posljedica visoke simetrije kristala silicija [16,19]. Na primjer, očito je da su transverzalni optički modovi dvostruko degenerirani u cijeloj Brillouinovoj zoni, dok svi optički fononi (oba transverzalna i jedan longitudinalni) imaju istu frekvenciju vibracija u centru Brillouinove zone

2.5 Ramanovo raspršenje na kristalnom siliciju

U kristalima poluvodiča kao što je kristalni silicij, u kojima su atomi kovalentno vezani te elektroni nisu čvrsto lokalizirani u okolini jezgri, bilo kakvi pomaci (npr. vibracije atoma) jako utječu na elektronsku polarizabilnost što podrazumijeva visoku efikasnost Ramanovog raspršenja. Strukturna svojstva kristala poluvodiča često se karakteriziraju analizom Ramanovih spektara fonona budući da njihovo ponašanje reflektira kristalnu strukturu određenu simetrijom, periodičnošću i rasporedom atoma [5,14].

Analogan opis klasičnog Ramanovog raspršenja iznesen u prvom poglavlju moguće je izvesti i za raspršenje EM zračenja na kristalima pri čemu se dipolni moment molekule zamjenjuje polarizacijom kristala, polarizabilnost molekule susceptibilnošću kristala dok se normalne vibracije molekule zamjenjuju kvantiziranim vibracijama kristalne rešetke – fononima [13]. Prema tome, upadni se fotoni na kristalima neelastično raspršuju na fononima koji su određeni frekvencijom ω , valnim vektorom \vec{q} i vektorom polarizacije \vec{e} .

Kao što je spomenuto u poglavlju 2.4., fononske su frekvencije u tipičnom kristalu manje od 10^{13} Hz što je otprilike 20 do 100 puta manje od frekvencija fotona u blisko-infracrvenom odnosno vidljivom dijelu spektra. Usporedbom s izrazom zakona sačuvanja energije (1), proizlazi da je maksimalni pomak u frekvenciji raspršenog fotona u odnosu na upadni foton manji od 5%. Budući da je veličina valnog vektora fotona direktno proporcionalna s njegovom frekvencijom može se aproksimirati da je [3]:

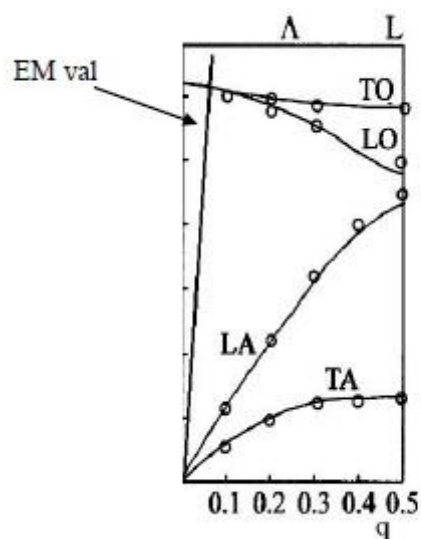
$$|\vec{k}_1| \approx |\vec{k}_2| = |\vec{k}| = \frac{n\omega}{c}, \quad (29)$$

gdje je n indeks loma kristala, c brzina svjetlosti u vakuumu, a ω angularna frekvencija upadne svjetlosti. Koristeći izraz (20) u geometriji povratnog raspršenja ($\varphi = 180^\circ$),

maksimalni valni vektor fonona koji se može detektirati Ramanovim raspršenjem s pobudama u vidljivom ili blisko-infracrvenom području jednak je:

$$q_{max} \approx 2k \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) \approx 2k = 2\frac{n\omega}{c} \approx 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad (30)$$

Usporedbom s veličinom Brillouinove zone u tipičnom kristalu iz izraza (22) jasno je da se upadno elektromagnetsko zračenje može raspršiti samo na fononima vrlo malih valnih vektora ($q \approx 0$ tj. blizu centra Brillouinove zone) što znači da se Ramanovom spektroskopijom opažaju samo uske vrpce longitudinalnih i transversalnih optičkih modova titranja kristala.



Slika 9. Disperzijska krivulja silicija i interakcija s EM valom [14].

U Ramanovom spektru kristalnog silicija dominira intenzivna vrpca raspršenja EM vala na trostruko degeneriranom optičkom modu u blizini središta Brillouinove zone kao što je vidljivo na Slici 9. Međutim, u spektru su vidljive i još neke vrpce koje predstavljaju više harmonike TA i TO modova (procesu višeg reda koji uključuju raspršenje uz pomoć dva ili više fonona). Te vrpce se javljaju jer pojednostavljanje tj. teorijska pretpostavka harmoničke aproksimacije po izrazu (9) obično ne vrijedi u realnim kristalima što znači da dvostruke derivacije polarizabilnosti po normalnim vibracijskim koordinatama ne iščezavaju. Kod višefononskih procesa nema ograničenja na iznos valnog vektora pojedinačnog fonona, ali sačuvanje valnog vektora mora biti zadovoljeno (npr. $\vec{q}_a + \vec{q}_b \approx 0$, u slučaju dvofononskog procesa) [13]. Najvažnija činjenica u vezi viših harmonika je njihov izrazito slabi intenzitet Ramanovog signala budući da je vjerojatnost višefononskih procesa jako mala.

Poglavlje 3. Fotonički kristali od poroznog silicija

3.1 Izrada i svojstva poroznog silicija

Silicij, u svojim brojnim i različitim strukturnim oblicima, je u današnje doba najčešće korišteni poluvodič za industrijske i tehnološke primjene pretežno zbog svoje niske cijene izrade, ali i zbog svojih dobrih mehaničkih, fizičkih i kemijskih svojstava [21]. Među različitim strukturnim oblicima silicija posebno se ističe nanostrukturirani porozni silicij, slučajno otkriven 1956. godine pri pokušajima elektropoliranja kristalnog silicija [22]. Porozni silicij posebno je zanimljiv materijal zbog svojih jedinstvenih karakteristika kao što su iznimno velika specifična površina ($100-600 \text{ m}^2/\text{cm}^3$), mogućnost kontrole veličine pora i moduliranja dubinskog strukturnog profila, pogodna kemija površine, kompatibilnost s već postojećom silicijskom tehnologijom, biorazgradivost i netoksičnost njegovih spojeva, učinkovita fotoluminiscencija u vidljivom području na sobnim temperaturama te mnoga druga [23]. Upravo je s otkrićem te fotoluminiscencije 1990. godine [24,25], objašnjene efektima kvantnog zatočenja nosioca naboja u nanokristalima silicija, započela era velikog interesa i intenzivnog istraživanja poroznog silicija u vrlo različitim područjima znanosti i tehnologije. Tijekom devedesetih godina prošlog stoljeća najviše su se istraživali mehanizmi formacije te strukturna, optička i optoelektronička svojstva poroznog silicija, dok se danas porozni silicij najviše istražuje za primjene u optici (biosenzori, kemijski senzori), pretvorbi i skladištenju energije (baterije, solarne ćelije, termoelektrici) te u medicini (nosači lijekova, medicinsko oslikavanje, tkivno inženjerstvo) [21].

Jedna od najznačajnijih karakteristika poroznog silicija je njegova jednostavnost izrade; najčešće se izrađuje jeftinom i reproducibilnom metodom – elektrokemijskim jetkanjem (anodizacijom) kristalnog silicija u etanolnoj otopini fluorovodične kiseline. U tom procesu silicijeva pločica predstavlja anodu tj. radnu elektrodu, dok je katoda najčešće platinska žica

uronjena u elektrolit i fiksirana na određenoj udaljenosti (0,5-5 cm) od anode. Fluorovodična kiselina u uvjetima otvorenog strujnog kruga prilično sporo rastvara kristalni silicij s tipičnom brzinom od nekoliko nanometara po satu, dok dovođenjem napona na elektrode vanjska struja počinje teći kroz sustav čime započinje jetkanje silicijeve pločice i stvaranje pora. Za potrebe ovog doktorata je od izuzetne važnosti naglasiti da je dobiveni porozni silicij vezan na podlogu od kristalnog silicija kao što je prikazano na Slici 10.



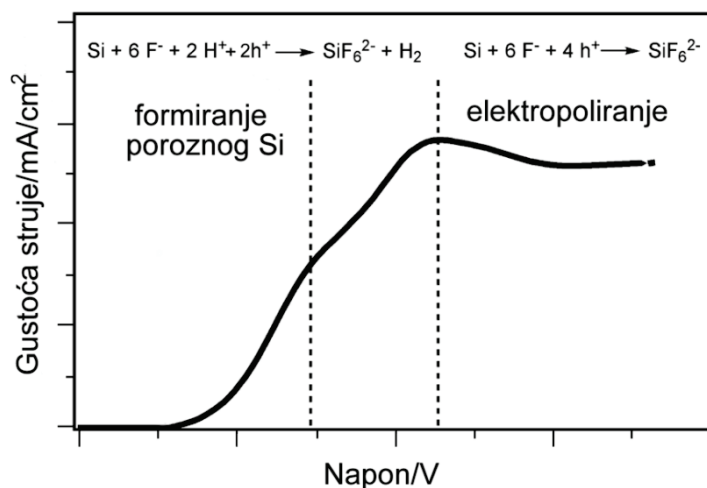
Slika 10. Shematski prikaz poroznog silicija na podlozi od kristalnog silicija [13].

Međutim, važno je napomenuti da se jetkanje silicija ne odvija za sve primijenjene napone i struje, već postoji karakteristična strujno-naponska krivulja za silicij prikazana na Slici 11 na kojoj je vidljivo da postoje tri režima: formiranje poroznog silicija, prijelazno područje i elektropoliranje silicija [21,26,27]. Porozni silicij nastaje pri gustoćama struje koje su manje od kritične struje, u literaturi često označavane s J_{pSi} . U tom području struja približno eksponencijalno raste s povećanjem napona do točke infleksije, nakon koje se ulazi u prijelazno područje u kojem također nastaju pore, ali se njihov promjer brzo povećava s porastom potencijala. Pri najjačim strujama silicij je u režimu elektropoliranja (povećanjem potencijala struja ostaje na približno istoj vrijednosti) koje može biti korisno pri određenim primjenama kao što je odvajanje izjetkanog poroznog sloja od baze od kristalnog silicija. Kvantitativne vrijednosti strujno-naponskih krivulja, kao i iznos kritične struje, najviše ovise o parametrima jetkanja i dopiranosti pločice kristalnog silicija.

Mehanizam elektrokemijskog rastvaranja silicija još je uvijek predmet debata u znanstvenoj zajednici iako je nekoliko pretpostavki o nastanku pora generalno prihvaćeno [13,26,28,29]:

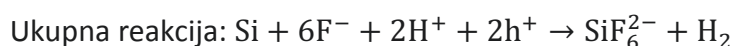
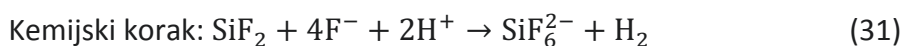
- šupljine su nužne za nastanak pora i elektropoliranje silicija
- početak nukleacije pora nastaje na površinskim defektima i/ili neravninama

- prilikom elektrokemijskog jetkanja u otopini fluorovodične kiseline, površina nastalog poroznog silicija zasićena je atomima vodika
- uzorci nemaju jedinstvenu veličinu pora već postoji raspodjela veličina pora
- pore se na površini silicija stvaraju ujednačeno, ali i nasumično



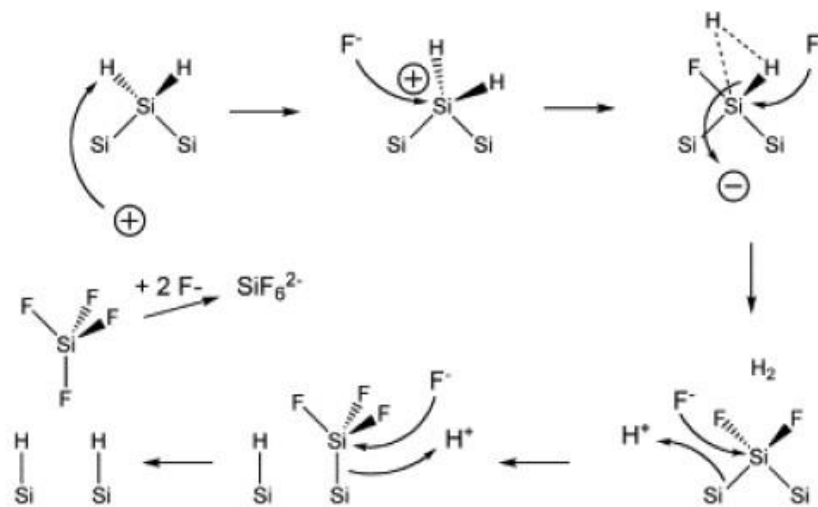
Slika 11. Strujno-naponska krivulja za silicij u HF elektrolitu [13].

Općeprihvaćene elektrokemijske reakcije nastajanja poroznog silicija u otopinama fluorovodične kiseline su [8,23]:



Gornja reakcija naziva se divalentna reakcija budući da je za otapanje jednog atoma vodika potrebno dovesti dvije šupljine iz dubine kristalnog silicija, pa je reakcija zapravo i ograničena dostavom šupljina na površinu kristala i u zidove pora. S druge strane, jednom formirane pore se više ne preraspodjeljuju, tj. zbog pasiviziranosti zidova nastalih pora, struja preferirano teče prema dnu pora pa se silicij primarno rastvara na mjestu dodira poroznog silicija i kristalnog silicija [23]. To znači da je svaka pora okružena izolirajućim slojem materijala koji ne sadrži šupljine. Iz gornjih reakcija također se može zaključiti da nastanak molekula vodika u obliku mjehurića prati formaciju poroznog silicija što može imati

posljedice na homogenost slojeva poroznog silicija. Shematski su po koracima reakcije iz izraza (31) prikazane na Slici 12.



Slika 12. Shematski prikaz elektrokemijske reakcije otapanja silicija u otopini fluorovodične kiseline [8].

U slučaju jednolikog rastvaranja silicija visokim strujama (elektropoliranja), gdje dostava šupljina nije kinetički ograničavajući faktor, idealizirana elektrokemijska reakcija je tetravalentna jer se za otapanje jednog atoma silicija troše četiri šupljine. Rezultatna reakcija može se zapisati:



Elektrokemijskim jetkanjem silicija uz variranje specifičnih varijabli poput kompozicije elektrolita, svojstava kristalnog silicija kao supstrata te vanjskih parametara moguće je dobiti razne strukture i morfologije poroznog silicija s širokom distribucijom veličina pora [21,23,29–34]. Kompozicija elektrolita uključuje parametre poput koncentracije fluorovodične kiseline, vrste otapala, vrste surfaktanta, viskoznosti, pH vrijednosti i otpornosti elektrolita. Svojstva supstrata uključuju orijentaciju silicijevih pločica, tip i koncentracije dopanata, dok su vanjski parametri jakost gustoće struje, temperatura, osvjetljenje, ukupno vrijeme jetkanja, miješanje elektrolita i sušenje dobivenog poroznog silicija.

Prema IUPAC-u, porozni se silicij prema veličini pora dijeli u tri kategorije:

- Mikroporozni silicij (pore veličina manjih od 2 nm)

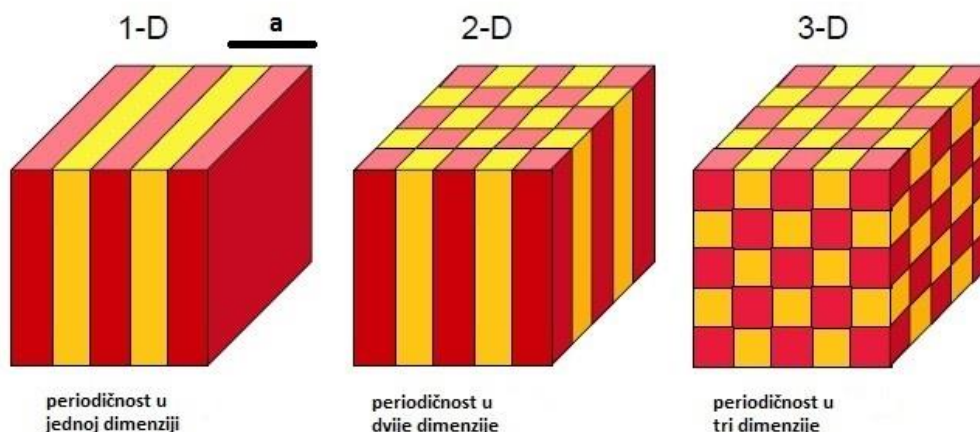
- Mezoporozni silicij (pore veličina između 2 i 50 nm)
- Makroporozni silicij (pore veličina većih od 50 nm)

Unutar ovih kategorija postoji i dodatna podjela po obliku pora koje mogu biti ravnih zidova, zidova u obliku grana itd. Također, važna karakteristika poroznog silicija je poroznost, definirana kao omjer volumena pora (praznina) i ukupnog volumena sloja poroznog silicija, koja pojednostavljeno daje informaciju o cjelokupnoj morfologiji poroznog sloja te utječe na veličinu specifične površine poroznog silicija. Eksperimentalno se mogu dobiti vrijednosti poroznosti od preko 95%, ali su svi slojevi s poroznošću većom od 80% vrlo krhki pa se uobičajeno za većinu primjena koristi porozni silicij s poroznošću između 40 i 70% [21]. Poroznost utječe i na indeks loma poroznog silicija, a time i na njegovu dielektričnu konstantu. Generalno, veća poroznost tj. veći udio pora (ispunjenih zrakom) u ukupnom volumenu znači manji indeks loma. Kristalni silicij u blisku infracrvenom području ima indeks loma od otprilike 3,3-3,5, dok porozni silicij u istom spektralnom području može imati indeks loma između 1,1 i 3 [21]. U općenitom slučaju interakcije upadne vidljive ili blisko infracrvene svjetlosti i poroznog silicija, valna duljina EM zračenja je mnogo veća od karakterističnih dimenzija pora, te se porozni silicij opisuje raznim aproksimacijama efektivnog medija (npr. Bruggeman, Maxwell-Garnett, Looyenga...) [32,35]. U slučaju poznate poroznosti, preko navedenih aproksimacija efektivnog medija se dielektrična konstanta poroznog silicija (a time i njegov indeks loma) opisuje prikladnom kombinacijom dielektričnih konstanti kristalnog silicija i medija u kojemu se porozni silicij nalazi [36,37].

Navedena svojstva poroznog silicija mogu se podešavati na tri načina: mijenjanjem strukturnih parametara, modifikacijom kemijskih veza na površini ili impregnacijom pora s raznim materijalima. U ovome radu najviše je istraživano mijenjanje poroznosti poroznog silicija po dubini, što nas dovodi do teme sljedećeg poglavlja u kojem je razrađen fizikalni opis fotoničkih kristala.

3.2 Općenito o fotoničkim kristalima

Izraz "fotonički kristal" koristi se za periodičko-strukturirani materijal čija dielektrična konstanta pokazuje translacijsku simetriju u jednoj, dvije ili tri dimenzije, na dimenzijskoj skali valne duljine promatrane svjetlosti (Slika 13).



Slika 13. Shematski prikaz 1D, 2D i 3D fotoničkih kristala. Boje označavaju materijale s različitim dielektričnim konstantama, dok je prostorna periodičnost kristala označena slovom a [38].

Iako postoje mnogi primjeri fotoničkih kristala u prirodi [39,40], umjetni fotonički kristali privukli su veliko zanimanje prije tridesetak godina pionirskim radovima Yablonovitcha i Johna [41,42] te su od tada predmet istraživanja, ali i sve veće tehnološke primjene [38,43,44]. U analogiji s postojanjem elektronskih energijskih vrpca nastalih zbog periodičkog potencijala kristala poluvodiča, teorijskim istraživanjima pokazano je da periodička struktura fotoničkih kristala dovodi do energetske vrpce u fotonskoj disperziji [45] što znači da se fotoni s energijama unutar energijskih procjepa (eng. *photonic bandgap* ili *stopband*) ne mogu širiti po kristalu. Prema tome, moguće je kontrolirati rasprostiranje (propagaciju) svjetlosti kroz fotonički kristal u ovisnosti o valnoj duljini elektromagnetskog zračenja [46]. Parametri koji određuju položaj i širinu energijskih procjepa fotoničkog kristala, a time i intenzitet refleksije upadnog zračenja su morfologija, dimenzije i dielektrična funkcija fotoničkog kristala, dielektrična funkcija okolnog medija te upadni kut svjetlosti [32].

3.2.1 Elektromagnetski pristup opisu fotoničkih kristala

S teorijske točke gledišta, četiri Maxwellove jednačbe, osim makroskopskog elektromagnetizma, određuju i širenje svjetlosti u fotoničkim kristalima [47,48]:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (33)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (34)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (35)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \quad (36)$$

gdje su \vec{E} i \vec{H} makroskopsko električno polje odnosno jakost magnetskog polja, \vec{D} i \vec{B} vektori električnog pomaka odnosno magnetske indukcije, a ρ i \vec{J} slobodan naboj i gustoća slobodne struje. Privlačan aspekt rješavanja Maxwellovih jednačbi leži u činjenici da se širenje svjetlosti u idealiziranim fotoničkim kristalima može egzaktno riješiti za razliku od kompliciranog problema jako-interagirajućih elektrona u kristalu. U linearnim materijalima nema interakcije među fotonima te se rješava samo jedno-čestični slučaj što znači da kompjuterske simulacije omogućavaju vrlo točne opise i predviđanja svojstava fotona u fotoničkim kristalima.

U ovom radu bavit ćemo se isključivo statičkim, miješanim dielektričnim medijem (tj. medijem koji se sastoji od područja homogenih dielektričnih materijala kao funkcije vektora \vec{r} iz Kartezijevog koordinatnog sustava koji se ne mijenjaju u vremenu) u kojem svjetlost propagira, ali nema izvora iste. U tom slučaju su ρ i \vec{J} jednaki nuli. Generalno su komponente D_i vektora električnog pomaka povezane s komponentama električnog polja E_i preko reda potencija:

$$\frac{D_i}{\epsilon_0} = \sum_j \epsilon_{ij} E_j + \sum_{j,k} \chi_{ijk} E_j E_k + O(E^3) \quad (37)$$

Međutim, za većinu dielektričnih materijala vrijede sljedeće pretpostavke [43]:

- jačine polja su male te se χ_{ijk} (i ostali članovi višeg reda) mogu zanemariti -> linearan režim
- dielektrični materijal je makroskopsan i izotropan te su $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$ i $\vec{D}(\vec{r}, \omega)$ povezani skalarnom dielektričnom funkcijom $\epsilon(\vec{r}, \omega)$
- frekvencijska ovisnost dielektrične funkcije može se zanemariti; uzima se vrijednost dielektrične funkcije koja odgovara frekvencijama promatranog fizikalnog sistema
- dielektrični materijal je transparentan što znači da je $\epsilon(\vec{r})$ pozitivan, realan broj tj. nema gubitka energije u materijalu

Tada se za vezu vektora električnog pomaka i električnog polja može pisati:

$$\vec{D}(\vec{r}) = \varepsilon_0 \varepsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) \quad (38)$$

Također, budući da je za većinu dielektričnih materijala magnetska permeabilnost $\mu(\vec{r})$ vrlo blizu 1, vrijedi $n = \sqrt{\varepsilon}$ te je veza vektora magnetske indukcije i jakosti magnetskog polja:

$$\vec{B}(\vec{r}) = \mu_0 \mu(\vec{r}) \vec{H}(\vec{r}) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}) \quad (39)$$

Uzimajući u obzir sve navedene aproksimacije, Maxwelllove jednadžbe dobivaju sljedeći oblik:

$$\vec{\nabla} \cdot [\varepsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, t)] = 0 \quad (40)$$

$$\vec{\nabla} \cdot [\mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t)] = 0 \quad (41)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (42)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \varepsilon_0 \varepsilon(\vec{r}) \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (43)$$

Iako su i $\vec{E}(\vec{r}, t)$ i $\vec{H}(\vec{r}, t)$ komplicirane funkcije koje ovise o vremenu i prostoru, Maxwelllove jednadžbe su linearne te se, uz pretpostavku harmoničke promjene navedenih polja u vremenu, vremenska ovisnost može odvojiti od prostorne [49]:

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r}) e^{-i\omega t} \quad (44)$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) e^{-i\omega t} \quad (45)$$

Uvrštavajući jednadžbe (44) i (45) u Maxwelllove jednadžbe, dobivamo:

$$\vec{\nabla} \cdot [\varepsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r})] = 0 \quad (46)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H}(\vec{r}) = 0 \quad (47)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) = i\omega \mu_0 \vec{H}(\vec{r}) \quad (48)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) = -i\omega \varepsilon_0 \varepsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) \quad (49)$$

Dvije Gaussove jednadžbe (46) i (47) nam govore da nema izvora električnog i magnetskog polja u mediju, ali i da su elektromagnetski valovi transverzalni tj. $\vec{k} \cdot \vec{r} = 0$. S druge strane,

povezujući Faradayevu (48) i Ampereovu (49) jednadžbu, moguće je dobiti valnu jednadžbu za jakost magnetskog polja $\vec{H}(\vec{r})$ u periodičkom dielektričnom mediju s dielektričnom funkcijom $\varepsilon(\vec{r})$ ¹ [43]:

$$\vec{\nabla} \times \left[\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) \right] = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \vec{H}(\vec{r}) \quad (50)$$

gdje je $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$ brzina svjetlosti. Jednadžba (50) može se prepoznati kao problem svojstvenih vrijednosti (eng. *eigenvalue problem*) u kojem operator $\vec{\nabla} \times \frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \vec{\nabla} \times$ djeluje na svojstveno stanje tj. dopušteni elektromagnetski mod $\vec{H}(\vec{r})$ čime se dobivaju svojstvene vrijednosti $\left(\frac{\omega}{c} \right)^2$ tj. frekvencije moda. Pokazuje se [43] da je linearni operator $\vec{\nabla} \times \frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \vec{\nabla} \times$ Hermitski operator čije su svojstvene vrijednosti za $\varepsilon(\vec{r}) > 0$ realni i pozitivni brojevi. Prema tome, u svrhu rješavanja problema širenja svjetlosti u fotoničkim kristalima, može se povući vrlo korisna paralela jednadžbe (50) s vremenski nezavisnom Schrödingerovom jednadžbom $\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$, čime se omogućava korištenje nekih dobro utemeljenih principa i rezultata kvantne mehanike kao što su simetrije, ortogonalnost modova, varijacijski princip i perturbacijska teorija [38,43,49]. U Tablici 1 dana je analogija između elektrodinamičkog pristupa navedenom problemu i kvantne mehanike. Glavna razlika u ovoj analogiji je što je kod kvantne mehanike valna funkcija kompleksni skalar, dok je u elektrodinamici polje \vec{H} realni vektor. Također, za razliku od kvantne mehanike, u slučaju elektrodinamičkog opisa fotoničkih kristala, osim pretpostavke da je ukupan sustav makroskopski, ne postoji temeljna dimenzijska skala tj. rješenje problema za sustav određene prostorne dimenzije jednako je rješenju problema na svim ostalim prostornim dimenzijama [38].

Fotonički kristali imaju određene simetrije koje definiraju rubne uvjete za jednadžbu (50), a koje mogu puno otkriti o elektromagnetskim modovima unutar kristala. Najjednostavnija simetrija, ujedno i uvijek prisutna u bar jednoj dimenziji, je diskretna translacijska simetrija.

¹ Problem se može ekvivalentno rješavati i preko valne jednadžbe za električno polje, ali je zbog matematičke pogodnosti pri numeričkom rješavanju (manje faktora $1/\varepsilon(\vec{r})$), u slučaju da je relativna permeabilnost $\mu = 1$, uobičajeno koristiti navedenu formulaciju preko magnetskog polja [43,49].

Tablica 1. Analogija između fizikalnih veličina u elektrodinamičkom pristupu rješavanja problema širenja svjetlosti u fotoničkim kristalima i kvantne fizike

Fizikalna veličina	Elektrodinamika	Kvantna mehanika
svojstveno stanje	$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r})e^{i\omega t}$	$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})e^{i\omega t}$
Hermitijski operator	$\vec{\nabla} \times \frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \vec{\nabla} \times$	$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$
svojstvena vrijednost	$E = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2$	$E = \hbar\omega$

To znači da je dielektrična funkcija fotoničkog kristala periodična tj. ima istu vrijednost nakon translacije za određenu udaljenost \vec{R} :

$$\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{r} + m\vec{R}) \quad (51)$$

gdje je m cjelobrojan. U analogiji s fizikom čvrstog stanja i diskretnom periodičnosti kristalne rešetke, jakost magnetskog polja $\vec{H}(\vec{r})$ u fotoničkom kristalu može se po Blochovom teoremu² [16,19] napisati kao umnožak periodičke funkcije i ravnog vala koji se bez raspršenja širi po kristalu:

$$\vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}\vec{u}(\vec{r}) \quad (52)$$

gdje je \vec{k} valni vektor vala koji određuje kako se elektromagnetski mod transformira pri translaciji, a $\vec{u}(\vec{r})$ periodička funkcija koja zadovoljava:

$$\vec{u}(\vec{r}) = \vec{u}(\vec{r} + m\vec{R}) \quad (53)$$

Uvrštavajući jednadžbe (52) i (53) u jednadžbu (50) dobiva se novi Hermitijski problem svojstvenih vrijednosti u primitivnoj ćeliji kristalne rešetke s Blochovim valnim vektorom \vec{k} [43]:

² u 1D slučaju poznat i kao Floquetov teorem.

$$\vec{\nabla} \times \frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \vec{\nabla} \times e^{i\vec{k}\vec{r}} \vec{u}(\vec{r}) = \left(\frac{\omega(\vec{k})}{c} \right)^2 e^{i\vec{k}\vec{r}} \vec{u}(\vec{r}) \quad (54)$$

$$(\vec{k} + \vec{\nabla}) \times \frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} (\vec{k} + \vec{\nabla}) \times \vec{u}(\vec{r}) = \left(\frac{\omega(\vec{k})}{c} \right)^2 \vec{u}(\vec{r}) \quad (55)$$

Ako je fotonički kristal periodičan u tri dimenzije, primitivna ćelija je konačna što dovodi do diskretnih svojstvenih vrijednosti ω koji se označavaju s $\omega_n(\vec{k})$ gdje je $n = 1, 2, 3, itd.$, indeks vrpce. Svojstvene vrijednosti $\omega_n(\vec{k})$ kontinuirane su funkcije valnog vektora \vec{k} koje u ω - k dijagramu formiraju diskretne vrpce tj. rješenja jednadžbe (55) karakterizirana su s dva parametra: valnim vektorom \vec{k} i indeksom vrpce n . Povrh toga, svojstvene vrijednosti $\omega_n(\vec{k})$ su i periodičke funkcije valnog vektora \vec{k} tj. rješenje na nekom \vec{k} jednako je rješenju na $(\vec{k} + \vec{G}_j)$, gdje je \vec{G}_j vektor recipročne rešetke koji zadovoljava uvjet:

$$\vec{R}_i \cdot \vec{G}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (56)$$

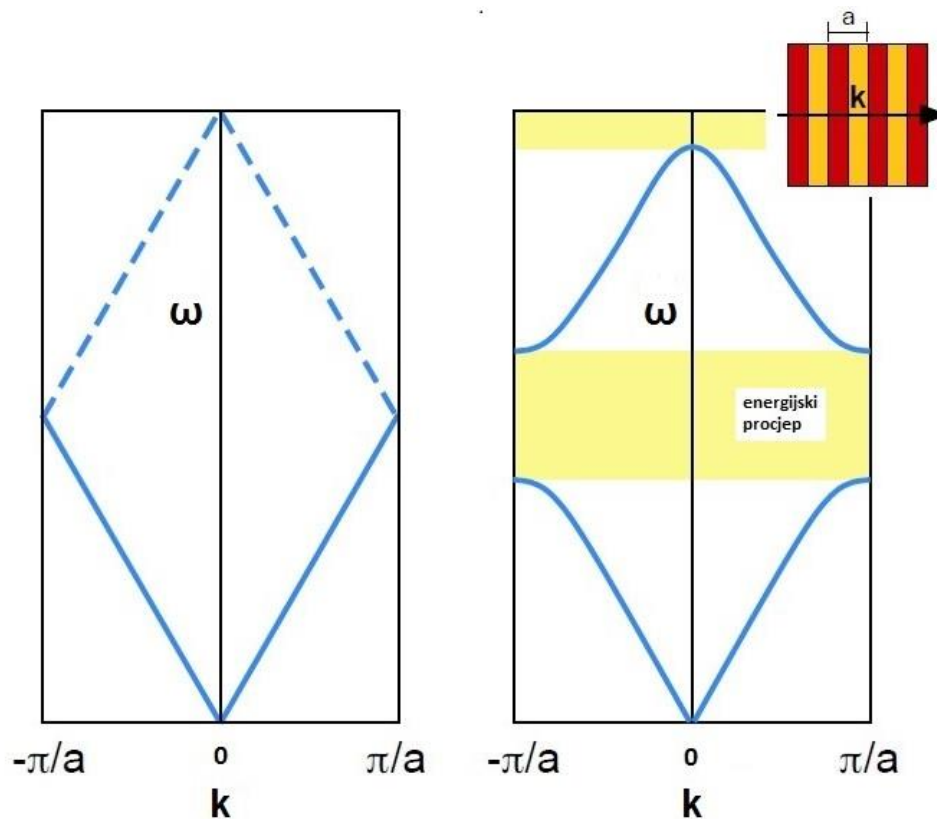
Zbog periodičnosti, dovoljno je uzeti u obzir samo vektore \vec{k} iz prve Brillouinove zone; npr. u jednodimenzionalnom slučaju iz područja $k \in \langle -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \rangle$, gdje je $a = \frac{2\pi}{G_1}$ periodičnost 1D fotoničkog kristala.

Na slici 14 shematski su prikazane disperzijske relacije za jednodimenzionalni kristal prostorne periodičnosti a i za jednodimenzionalni fotonički kristal s dielektričnom funkcijom $\varepsilon(\vec{a})$ gdje je vidljivo da periodičnost dielektrične funkcije ima za posljedicu razbijanje frekvencijske degeneracije na rubovima Brillouinove zone i otvaranje energijskog procjepa.

Postojanje diskretnih vrpca u ω - k dijagramu može se prikazati i preko fotoničke gustoće stanja $N(\omega)$ definirane kao zbroj svih stanja fotona s frekvencijom ω u fotoničkom kristalu [43,50]:

$$N(\omega) = \sum_n \int_{BZ} d^3k \delta[\omega - \omega_n(\vec{k})] \quad (57)$$

gdje zbroj ide po svim vrpicama, a integral Diracove δ -funkcije po prvoj Brillouinovoj zoni.



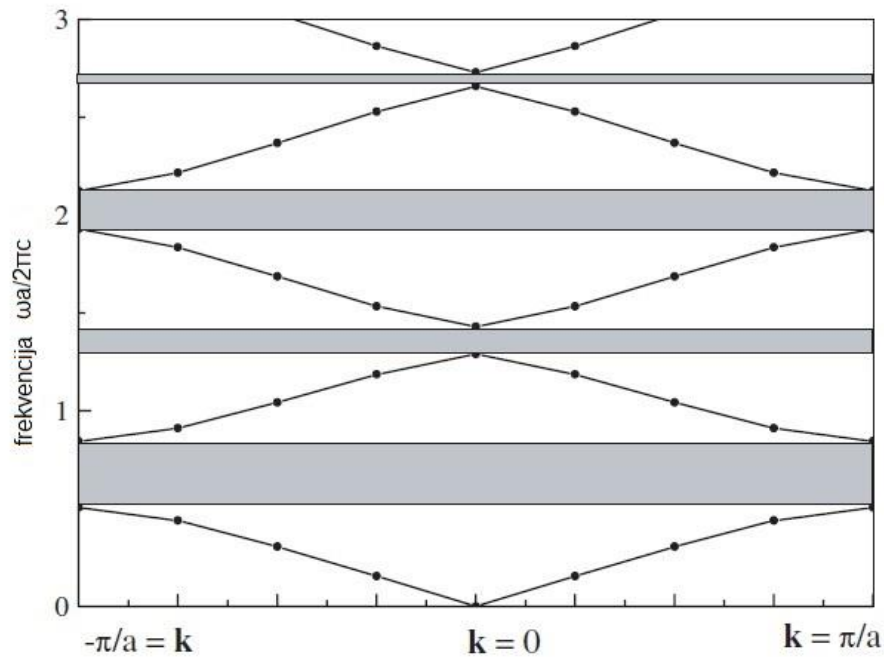
Slika 14. Shematski prikaz disperzijske relacije za jednodimenzionalni kristal s prostornom periodičnosti a (lijevo) i za jednodimenzionalni fotonički kristal (desno) s dielektričnom funkcijom iste prostorne periodičnosti [43].

Ukratko se može reći da je zbog periodičnih rubnih uvjeta problem svojstvenih vrijednosti jednadžbe (55) ograničen na jediničnu ćeliju fotoničkog kristala koja sadrži skup svih rješenja struktura vrpce. Također, periodičnost cijepa inače linearnu disperzijsku relaciju $\omega_n(\vec{k})$ u vrpce - raspone frekvencija u kojima je moguće širenje valova (s tim frekvencijama) unutar fotoničkog kristala i raspone "zabranjenih" frekvencija u kojima širenje valova nije moguće (tj. ograničeno je na eksponencijalno gušenje).

U slučaju da fotonički kristal posjeduje dodatne simetrije poput rotacijske simetrije, zrcalne simetrije ili vremenske invarijantnosti, prva Brillouinova zona može i sama biti suvišna te se uvodi pojam ireducibilne Brillouinove zone [50]. Uz to, u slučaju zrcalne simetrije i 2D fotoničkih kristala moguće je napraviti i separaciju modova - odvajanje transverzalno-električne od transverzalno-magnetske polarizacije [43].

S obzirom da su fotonički kristali u generalnom slučaju kompleksne, dvo- ili trodimenzionalne strukture s velikom razlikom indeksa lomova između slojeva, numerički izračuni struktura

vrpci presudni su dio svake teorijske analize. Najčešće korištene kompjuterske tehnike koje računaju disperzijsku relaciju $\omega_n(\vec{k})$ danog fotoničkog kristala s dielektričnom funkcijom $\varepsilon(\vec{r})$ [49] su metoda ekspanzije ravnih valova (eng. *plane wave expansion method*) [51] i metoda konačnih razlika u vremenskoj domeni (eng. *finite difference time domain method*) [52]. Na slici 15 je kao primjer dana struktura vrpci 1D fotoničkog kristala s indeksima loma slojeva 2,9 i 6,7 izračunata metodom ekspanzije ravnih valova preuzeta iz [38].

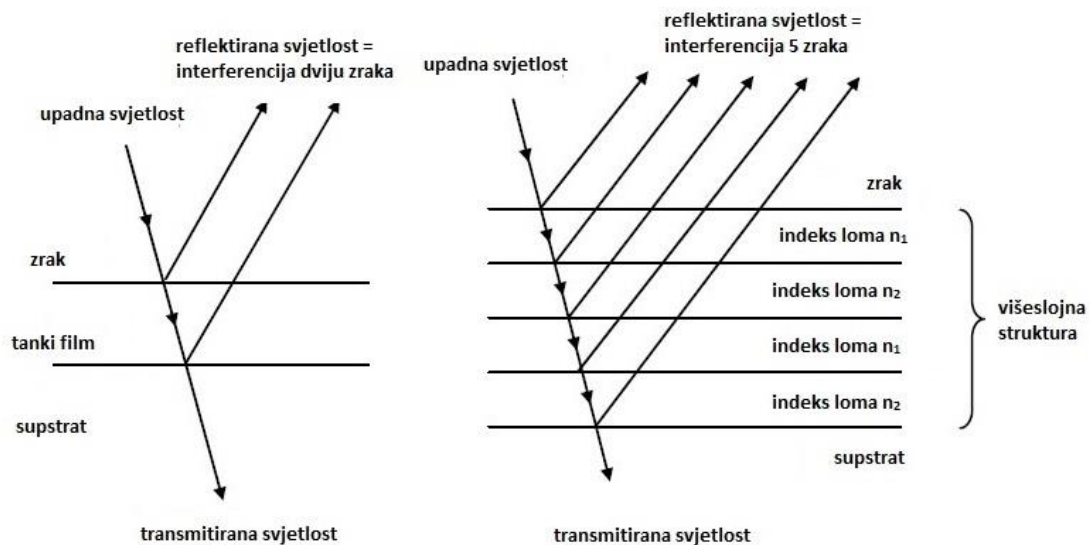


Slika 15. Struktura vrpci 1D fotoničkog kristala s indeksima loma slojeva 2,9 i 6,7 izračunata metodom ekspanzije ravnih valova. Za prostornu periodičnost $a = 1 \mu m$ centar energijskog procjepa je na 677 nm [38].

3.2.2 Opis fotoničkih kristala preko fizikalne optike i matričnog pristupa

Moguć je i alternativan pristup rješavanju problema opisa fotoničkih kristala u kojem princip funkcioniranja višeslojnih dielektričnih struktura počiva na učinku višestrukih interferencija svjetlosti reflektirane na granicama slojeva različitih indeksa loma. Ovaj tradicionalan pristup, začet 1887. godine pionirskim radom Lorda Rayleigha, vuče korijene iz difrakcije valova na rešetkama kristalne strukture i u njemu je glavni parametar fazna razlika između reflektiranih valova [16,19,44]. Na slici 16 dani su shematski prikazi refleksije na jednoslojnoj i višeslojnoj strukturi. Za jednoslojnu strukturu je reflektirana zraka rezultat interferencije

dvije zrake reflektirane na granicama zrak/tanki sloj i tanki sloj/supstrat, dok je za višeslojnu strukturu reflektirana zraka rezultat interferencije zraka reflektiranih na svim granicama slojeva. Izborom prikladnih debljina i vrijednosti indeksa loma svakog pojedinog sloja višeslojne strukture moguće je dobiti konstruktivnu i destruktivnu interferenciju svjetlosti na različitim valnim duljinama te time ostvariti strukture s različitim izgledima refleksijskih spektara.



Slika 16. Shematski prikazi refleksije svjetlosti na jednoslojnoj (lijevo) i višeslojnoj (desno) strukturi [36].

U jednostavnom slučaju refleksije svjetlosti na jednoslojnoj strukturi [47,48], ukupna fazna razlika između dvije uzastopno reflektirane zrake (na prednjoj i stražnjoj strani sloja) može se napisati [27]:

$$\Delta = \delta + \delta_r = \frac{4\pi}{\lambda} nd \cos \theta + \delta_r \quad (58)$$

gdje je λ valna duljina svjetlosti u zraku, n indeks loma sloja, d debljina sloja, θ kut između reflektirane zrake i normale na površini sloja, a δ_r fazna razlika zbog refleksije. Pokazuje se da je intenzitet transmitirane svjetlosti [53]:

$$I_T = I_0 \frac{T^2}{|1 - Re(e^{i\Delta})|^2} = I_0 \frac{T^2}{1 - R^2} \frac{1}{1 + F \left(\sin \frac{\Delta}{2}\right)^2} \quad (59)$$

gdje je T faktor transmisije, R faktor refleksije, a F finesa tj. mjera oštine interferencijskih rubova. U slučaju neapsorbirajućeg odnosno apsorbirajućeg sloja, intenziteti reflektirane svjetlosti su:

$$I_R = I_0 - I_T \quad (60)$$

$$I_R = I_0 - (I_A + I_T) \quad (61)$$

U slučaju mnogostrukih refleksija i interferencija svjetlosti na višeslojnoj strukturi za generalizaciju problema koristi se metoda matrica prijelaza (eng. *transfer-matrix method*) [31,36,49,54]. Najjednostavniji primjer je situacija dielektričnog sloja indeksa loma n_1 koji se nalazi između dva beskonačna medija s indeksima loma n_0 i n_2 . Pretpostavlja se da je upadno svjetlo okomito na granice između slojeva, dok su amplitude upadnog, reflektiranog i transmitiranog električnog polja redom E_0 , E_R i E_T . Tada se u matricnoj formi može zapisati:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ n_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ -n_0 \end{bmatrix} \frac{E_R}{E_0} = \begin{bmatrix} \cos kd & \frac{-i}{n_1} \sin kd \\ -in_0 \sin kd & \cos kd \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ n_2 \end{bmatrix} \frac{E_T}{E_0} \quad (62)$$

gdje je $k = 2\pi n_1/\lambda$. Uvođenjem koeficijenata refleksije i transmisije, r odnosno t , jednadžba (62) može se pojednostavniti:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ n_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ -n_0 \end{bmatrix} r = M \begin{bmatrix} 1 \\ n_2 \end{bmatrix} t \quad (63)$$

gdje je M matrica prijelaza koja povezuje transmitirane i reflektirane zrake svjetlosti. U generalnom slučaju s N slojeva, pretpostavlja se da svaki sloj ima indeks loma n_i i debljinu d_i te se korištenjem matrice prijelaza M_i za svaki sloj može pokazati da vrijedi [36,49]:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ n_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ -n_0 \end{bmatrix} r = M_1 M_2 \dots M_N \begin{bmatrix} 1 \\ n_2 \end{bmatrix} t = M_{total} \begin{bmatrix} 1 \\ n_2 \end{bmatrix} t \quad (64)$$

gdje je M_{total} ukupna matrica prijelaza koja se može zapisati kao:

$$M_{total} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \quad (65)$$

Jednadžba (64) može se riješiti korištenjem komponenti ukupne matrice prijelaza pa se za koeficijente refleksije i transmisije dobiva [55]:

$$r = \frac{An_0 + Bn_2n_0 - C - Dn_2}{An_0 + Bn_2n_0 + C - Dn_2} \quad (66)$$

$$t = \frac{2n_0}{An_0 + Bn_2n_0 + C - Dn_2} \quad (67)$$

Faktori refleksije i transmisije su onda definirani kao $R = |r|^2$ odnosno $T = |t|^2$ [47,48].

Najjači faktor refleksije višeslojne strukture dobije se naizmjeničnim ponavljanjem dva sloja s indeksima loma n_H i n_L , uz optičku debljinu svakog sloja fiksiranu na četvrtinu valne duljine upadne svjetlosti. Navedena struktura zove se Braggov reflektor (eng. *dielectric Bragg reflector* ili *quarter-wave stack*). U tom slučaju sve matrice prijelaza imaju isti oblik te se produkt dviju uzastopnih (susjednih) matrica može napisati [35]:

$$\begin{bmatrix} 0 & -\frac{i}{n_L} \\ -in_L & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -\frac{i}{n_H} \\ -in_H & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{n_H}{n_L} & 0 \\ 0 & -\frac{n_L}{n_H} \end{bmatrix} \quad (68)$$

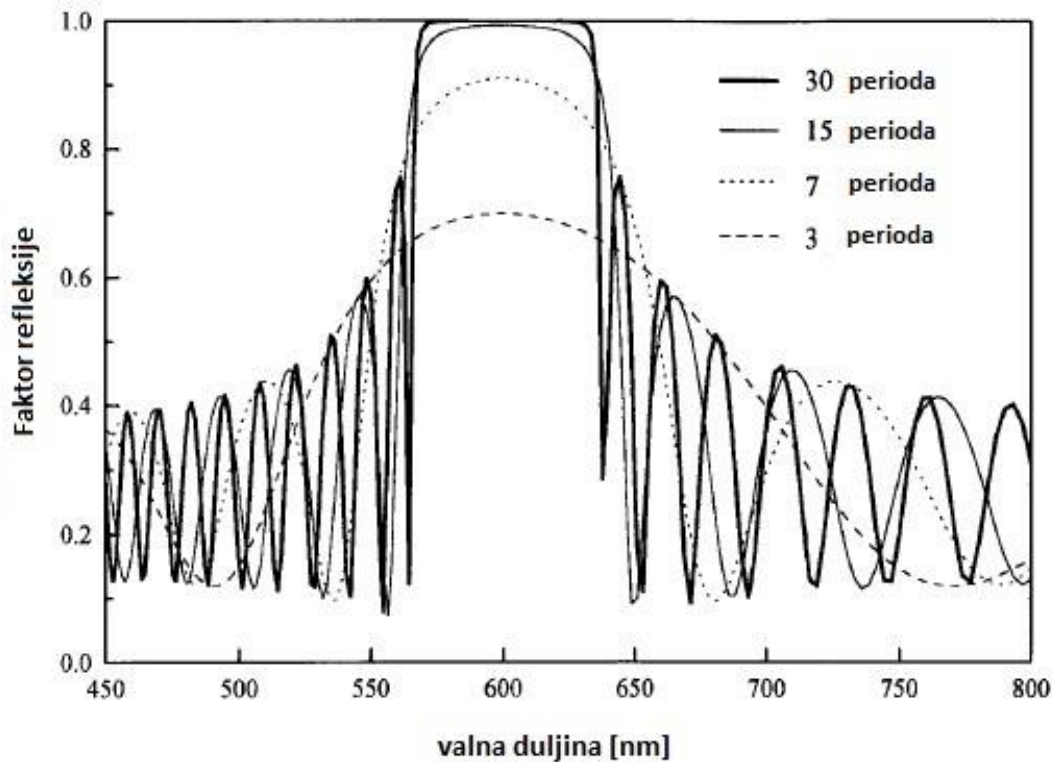
Ako se Braggov reflektor sastoji od $2N$ slojeva, ukupna matrica prijelaza je:

$$M_{total} = \begin{bmatrix} \left(-\frac{n_H}{n_L}\right)^N & 0 \\ 0 & \left(-\frac{n_L}{n_H}\right)^N \end{bmatrix} \quad (69)$$

a faktor refleksije ima sljedeći oblik:

$$R = \left[\frac{\left(\frac{n_H}{n_L}\right)^{2N} - 1}{\left(\frac{n_H}{n_L}\right)^{2N} + 1} \right]^2 \quad (70)$$

Iz formule (70) jasno je da se, uz konstantan broj slojeva, faktor refleksije povećava povećanjem omjera n_H/n_L . Također, uz konstantan omjer n_H/n_L , faktor refleksije povećava se povećanjem broja slojeva. Teorijskim simulacijama moguće je i vizualno predočiti ovisnost faktora refleksije o broju slojeva (Slika 17) i o razlici indeksa loma slojeva Braggovog reflektora (Slika 18) [27]. U simulacijama nije uzeta u obzir apsorpcija svjetlosti u slojevima te je zadano $n_0 = n_{zrak} = 1$ i $n_2 = 4,1$.

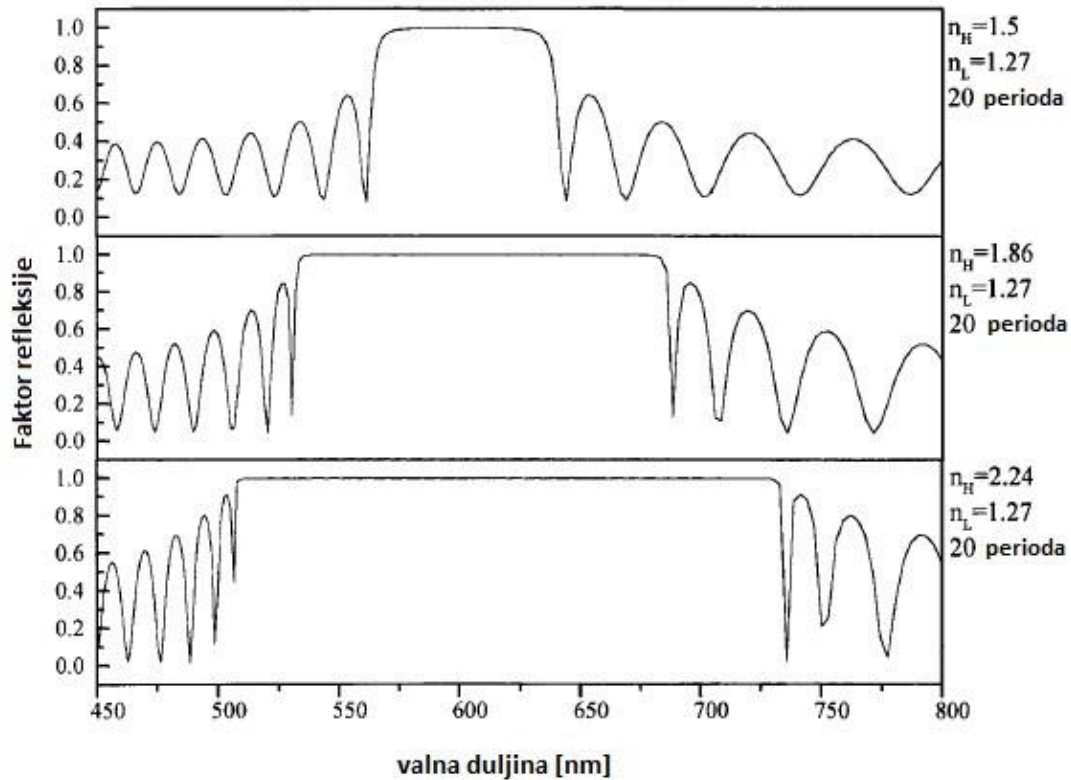


Slika 17. Simulacija refleksijskih spektara Braggovog reflektora s različitim brojem slojeva (jedan period čini dva sloja) i indeksima loma 1,5 odnosno 1,27, uz zanemarenu apsorpciju svjetlosti u slojevima [27].

Iz Slika 17 i 18 mogu se izvući sljedeći zaključci:

- povećanjem broja slojeva, faktor refleksije Braggovog reflektora raste
- povećanjem broja slojeva, područje refleksijskog vrha (eng. *stopband*) se povećava i postaje sve ravnije
- povećanjem broja slojeva, faktor refleksije refleksijskog vrha povećava se u odnosu na faktor refleksije Fabry-Perot interferencijskih vrhova
- povećanjem omjera n_H/n_L , refleksijski vrh se širi te mu se faktor refleksije lagano povećava
- povećanjem omjera n_H/n_L , faktor refleksije Fabry-Perot interferencijskih vrhova se također povećava

Važno je napomenuti da navedeni zaključci vrijede i za druge tipove fotoničkih kristala, iako su efekti najjače izraženi kod Braggovog reflektora.

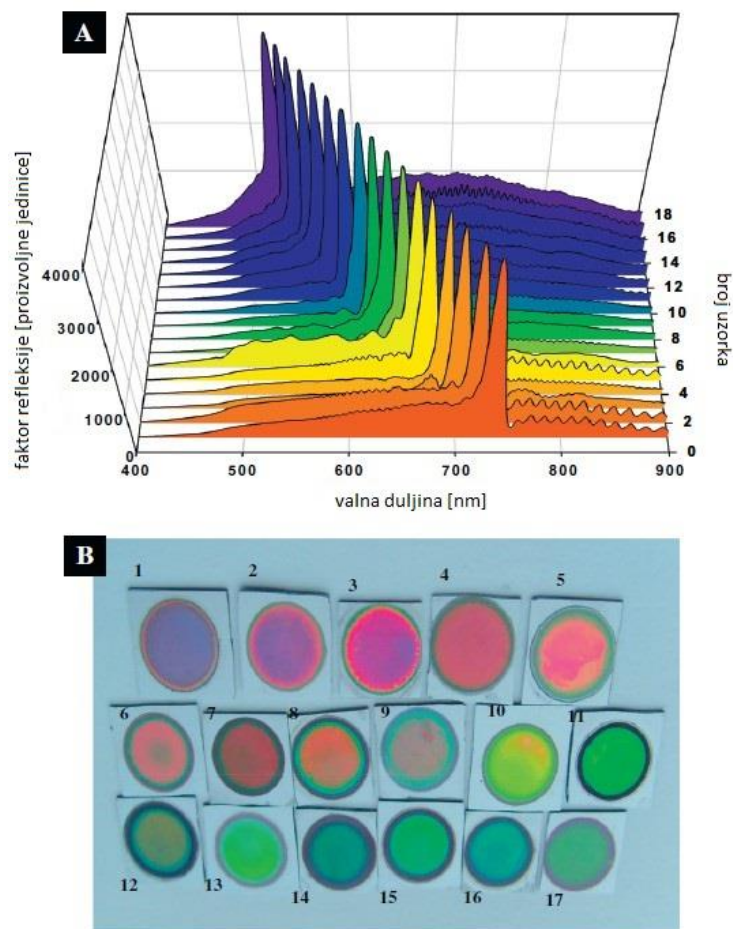


Slika 18. Simulacija tri refleksijska spektra Braggovog reflektora s istim brojem slojeva (jedan period čini dva sloja) ali s različitom razlikom indeksa loma, uz zanemarenu apsorpciju svjetlosti u slojevima [27].

3.3 Fotonički kristali od poroznog silicija

Kao što je kratko spomenuto u poglavlju 3.1, vrlo zanimljivo i korisno svojstvo poroznog silicija (ali i nekih drugih poluvodiča III, IV i V grupe poput legura germanija i silicija) je što se u procesu jetkanja silicij "otapa" skoro isključivo na granici kristalnog silicija i pora. To znači da se u toku elektrokemijskog jetkanja (uz konstantne parametre), poroznost, debljina i promjeri pora izjetkanog sloja ne mijenjaju tj. morfologija izjetkanog sloja je "zamrznuta" [21,23]. Ovo obilježje poroznog silicija je u suprotnosti s trenutno najpopularnijim poroznim materijalom – poroznim aluminijem, kod kojeg je elektrokemijsko jetkanje (u mineralnim kiselinama pri velikim potencijalima) dinamičan proces pri kojem dolazi do strukturnog preuređenja tijekom cijelog trajanja jetkanja [56]. Generalno je prihvaćeno da postoji više čimbenika koji utječu na anizotropiju jetkanja poroznog silicija kao što su razlike u električnoj vodljivosti između kristalnog i poroznog silicija, osiromašenje broja šupljina u valentnoj vrpici u poroznom sloju, učinci kvantnog zatočenja te pojačanje električnog polja u blizini vrhova

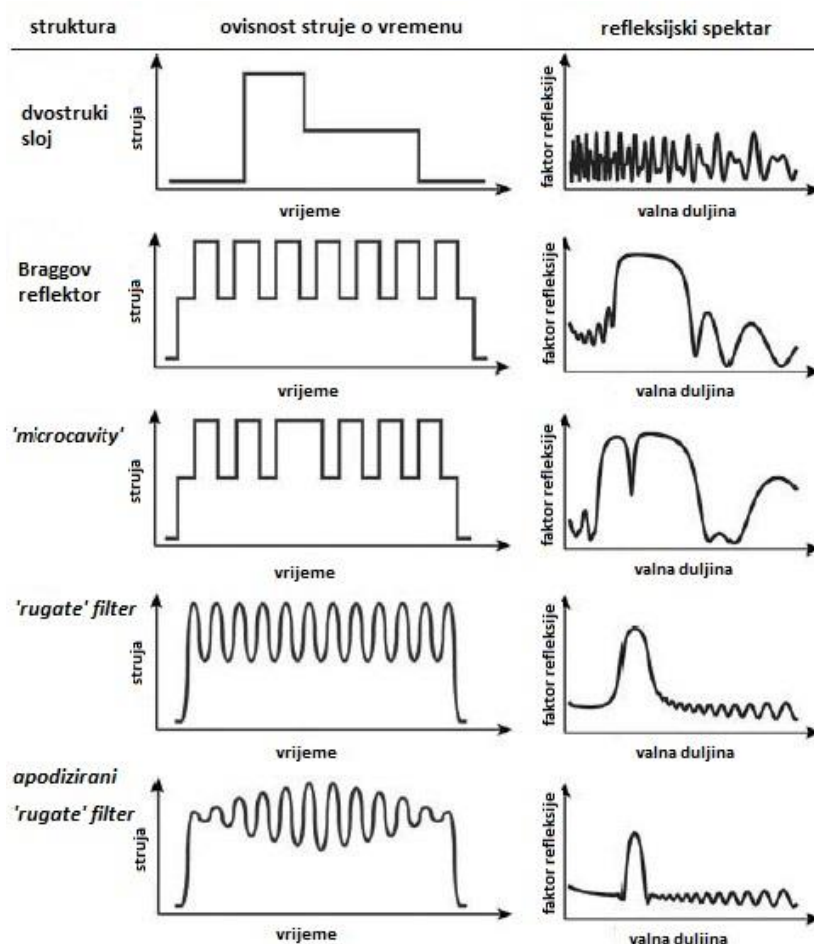
pora [23]. Korisnost navedenog svojstva je što se u praksi upotrebljava za proizvodnju fotoničkih kristala od poroznog silicija s obzirom da je količina izjetkanog silicija na granici vrh pore/kristalni silicij direktno vezana na gustoću struje koja prolazi kroz tu granicu. Prema tome, ako se gustoća struje mijenja u toku jetkanja, rezultirajući porozni sloj ima odgovarajuću modulaciju poroznosti s dubinom, koja također predstavlja odgovarajuću modulaciju indeksa loma slojeva poroznog silicija. Kontroliranjem promjene gustoće struje pri jetkanju mogu se dobiti ponavljajući slojevi poroznog silicija različite optičke debljine koji difraktiraju i reflektiraju upadno svjetlo stvarajući na taj način fotoničke kristale od poroznog silicija s velikim faktorima refleksije u određenim spektralnim područjima [32,36]. Ovim postupkom dobivaju se jednodimenzionalni fotonički kristali od poroznog silicija, dok je za izradu dvo- i trodimenzionalnih struktura potrebno korištenje posebnih fotolitografskih tehnika [50,57,58]. Na Slici 19 su kao primjer dani 1D fotonički kristali od poroznog silicija s različitim spektralnim položajima refleksijskog vrha izrađeni elektrokemijskim jetkanjem [59].



Slika 19. Primjeri 1D fotoničkih kristala od poroznog silicija dobivenih korištenjem različitih parametara jetkanja a) refleksijski spektri uzoraka b) fotografija uzoraka [59].

U zadnjih dvadesetak godina fotonički kristali od poroznog silicija upotrijebljeni su za vrlo raznolike primjene: od potpuno reflektirajućih struktura (eng. *omnidirectional mirrors*) [60,61], optičkih rezonatora (eng. *microcavity* ili *Fabry-Perot device*) [62], valovoda (eng. *waveguides*) [63], kemijskih i bioloških senzora [64,65] do biomolekularnog probira (eng. *biomolecular screening*) [66]. U daljnjem tekstu fokus će biti isključivo na jednodimenzionalnim strukturama s periodičnošću po dubini.

U skladu s navedenim samo-limitirajućim svojstvom poroznog silicija pri njegovom jetkanju, korištenjem kompjuterski kontroliranih strujnih izvora moguće je proizvesti razne optičke strukture od poroznog silicija s zanimljivim refleksijskim spektrima. Na Slici 20 prikazane su najvažnije i najosnovnije strukture s pripadajućim izgledima gustoće struje u ovisnosti o vremenu te njihovi refleksijski spektri [23].



Slika 20. Primjeri najvažnijih periodičnih struktura s dubinskom modulacijom poroznosti koje je moguće dobiti od poroznog silicija; prikazani su njihovi približni izgledi ovisnosti gustoće struje o vremenu te odgovarajući reprezentativni refleksijski spektri [23].

U poglavlju 3.2 je kratko spomenuto da je Braggov reflektor najpoznatija i najčešće korištena višeslojna struktura koja se sastoji od naizmjeničnog periodičkog ponavljanja dva sloja različitih indeksa loma (n_H i n_L) i debljina (L_H i L_L), dobivena diskretnom promjenom gustoće struje u vremenu. To znači da se gustoća struje naglo mijenja između dvije vrijednosti čime se dobivaju dva sloja različite poroznosti s oštrom granicom između njih. Nužan uvjet za postizanje Braggovog reflektora je optička debljina od $\lambda/4$ svakog sloja gdje je λ rezonantna valna duljina reflektora (refleksijski vrh) koja se može proizvoljno namještati odgovarajućim izborom parametara jetkanja [31]. Prema tome, slojevi se moraju podudarati u fazi na način da su im optičke debljine jednake. Refleksijski spektar Braggovog reflektora karakteriziran je širokom refleksijom (eng. *stopband*) oko rezonantne valne duljine reflektora:

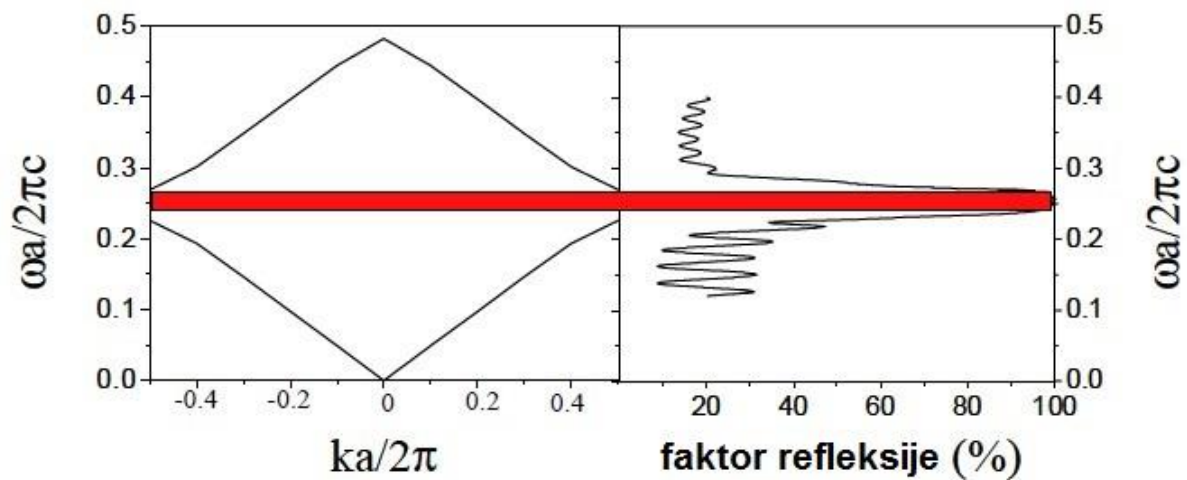
$$\lambda_{Bragg} = 4n_i L_i \quad (71)$$

koja ovisi o razlici indeksa lomova (eng. *index contrast*) $\Delta n = |n_1 - n_2|$ pojedinih slojeva; što je ta razlika veća, širina refleksijskog vrha je veća. Refleksijski vrh javlja se zbog konstruktivne interferencije valova (s valnom duljinom bliskoj rezonantnoj valnoj duljini reflektora) reflektiranih na granicama svakog pojedinog sloja budući da ti reflektirani valovi pri izlasku iz strukture imaju istu fazu. Analogno se može reći da višestruke refleksije valova destruktivno interferiraju u slučaju propagacije valova prema dubini fotoničkog kristala.

Na Slici 21 kao primjer je dana usporedba strukture prve dvije vrpce i energijskog procjepa Braggovog reflektora izračunata metodom ekspanzije ravnih valova preuzeta iz [67] s eksperimentalno izmjerenim refleksijskim spektrom iste strukture dobivene jetkanjem poroznog silicija. Vidljivo je odlično preklapanje između frekvencija energijskog procjepa fotoničkog kristala i područja 100%-tne refleksije upadne svjetlosti.

Faktor refleksije refleksijskog vrha Braggovog reflektora povećava se većim brojem ponavljanja dva različita sloja. Refleksija izvan refleksijskog vrha je mala, uz neizbježne vrhove Fabry-Perot interferencije na obje strane od refleksijskog vrha tj. i prema manjim i prema većim valnim duljinama. Po formuli (71) očito je da se rezonantna valna duljina Braggovog reflektora može pomicati povećanjem ili smanjenjem debljine svakog sloja što se jednostavno kontrolira različitim vremenima jetkanja svakog pojedinog sloja. Također, na višekratnicima rezonantne valne duljine Braggovog reflektora (tj. njegovog glavnog

refleksijskog vrha) javljaju se viši harmonici s refleksijom usporedivom faktoru refleksije na rezonantnoj valnoj duljini [23,68].



Slika 21. Usporedba teorijski izračunate strukture vrpc i eksperimentalnog refleksijskog spektra Braggovog reflektora od poroznog silicija [67].

Prvi Braggov reflektor dobiven elektrokemijskim jetkanjem silicija djelo je Vincenta [69] 1994. godine. Taj rad potaknuo je veliko zanimanje za izradu fotoničkih kristala od poroznog silicija te ih je u narednim godinama više grupa proizvodilo, proučavalo njihova optička svojstva, ali i rješavalo tehničke probleme prisutne pri njihovoj izradi [68,70–72].

Prvi "rugate" filter od poroznog silicija napravili su Berger i suradnici [73] 1997. godine. U ovoj se strukturi, za razliku od diskretne tj. nagle promjene između slojeva različite poroznosti kod Braggovog reflektora, indeks loma mijenja s dubinom postepeno (kontinuirano) po sinusoidalnoj krivulji [74,75]. Ideja za izradu ove strukture dolazi iz matematike – Fourierovom transformacijom indeksa loma kao funkcije debljine sloja moguće je izračunati refleksiju kao funkciju valnog broja. Time se za sinusoidalnu promjenu indeksa loma s dubinom očekivala izrazito jaka refleksija u infinitezimalno malom rasponu valnih brojeva (tzv. "delta funkcija") [76]. Izraz "rugate" u engleskom jeziku znači naboran ili zgužvan, a s obzirom da ne postoji službeni znanstveni prijevod na hrvatski jezik, u ovom će se radu nadalje koristiti ta riječ bez navodnika, ali u kurzivu.

Matematički se profil indeksa loma *rugate* filtra može zapisati [77,78]:

$$n(x) = n_{avg} + \frac{\Delta n}{2} \sin \frac{4\pi n_{ave} z}{\lambda_{rugate}} = n_{ave} + \frac{\Delta n}{2} \sin \frac{2\pi z}{d} \quad (72)$$

gdje je n_{ave} srednji indeks loma, Δn razlika maksimalnog i minimalnog indeksa loma, z dubina, $n_{ave}z$ optička debljina, d prostorna periodičnost nanostrukture tj. debljina jednog sloja, a λ_{rugate} valna duljina glavnog refleksijskog vrha *rugate* filtra. *Rugate* filter, kao što je vidljivo na Slici 20, ima jedan izraženi vrh u refleksijskom spektru koji se javlja na valnoj duljini danoj s [23,78]:

$$\lambda_{rugate} = 2n_{ave}d \quad (73)$$

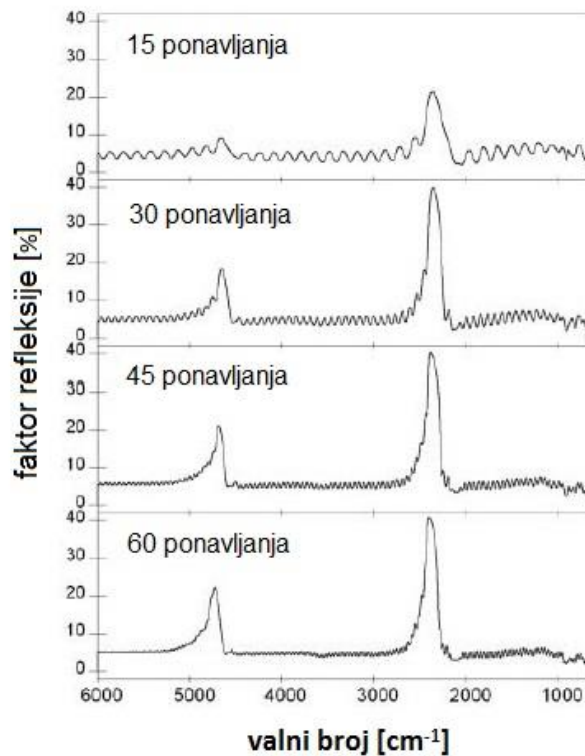
Ova jednadžba je ključna za izradu *rugate* filtera od poroznog silicija; ona implicira da je spektralni položaj refleksijskog vrha određen s dvije međusobno nezavisne veličine - prosječnom gustoćom struje jetkanja i frekvencijom (periodom) sinusnog vala. Prosječna gustoća struje određuje srednju vrijednost poroznosti te, prema tome, i srednji indeks loma konačne strukture. Za jako dopirani p-tip silicija, koji je isključivo i korišten u ovom radu, odnos primijenjene gustoće struje i indeksa loma je približno linearan, iako nagib pravca te ovisnosti ovisi o dopiranosti silicijeve pločice i koncentraciji HF kiseline [23,79]. Zbog približne linearnosti gustoće struje i indeksa loma se u svrhu dobivanja prave, egzaktno sinusoidalne modulacije indeksa loma po dubini poroznog silicija mora koristiti modificirani, pseudosinusoidalni valni oblik struje [79]. Međutim, odstupanje između navedenih veličina nije kritično te za većinu praktičnih primjena nije potrebno voditi računa o njoj. S druge strane, debljina jednog poroznog sloja d_p je proporcionalna produktu gustoće struje i perioda sinusnog signala. Očito je da se refleksijski vrhovi *rugate* filtera od poroznog silicija, (kao i Braggovog reflektora) mogu pomicati prema većim valnim duljinama povećanjem debljine slojeva što se jednostavno kontrolira duljinom trajanja ciklusa jetkanja tj. perioda sinusoidalnog signala gustoće struje. Za p-tip silicija generalno se uzima da postoji linearna korelacija između spektralnog položaja refleksijskog vrha i perioda sinusoidalnog signala [23]. Također se može reći da se valna duljina refleksijskog vrha smanjuje povećanjem poroznosti budući da veća poroznost implicira manji indeks loma po aproksimacijama efektivnog medija.

Kao i kod Braggovog reflektora, više slojeva tj. veći broj ponavljanja sinusoidalnog signala struje izvora za dani period istovremeno povisuje i sužuje glavni refleksijski vrh (ponekad u literaturi zvan osnovni ili centralni; eng. *principal*) te smanjuje faktor refleksije vrhova Fabry-Perot interferencije. Širina glavnog refleksijskog vrha ovisi također i o razlici najvećeg i

najmanjeg indeksa loma generiranih sinusoidalnim oblikom gustoće struje na način da se širina smanjuje smanjenjem razlike tih indeksa loma. Približno se može napisati [23,74,75]:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim \ln \frac{n_{max}}{n_{min}} \quad (74)$$

gdje su n_{max} i n_{min} najveći odnosno najmanji indeks loma *rugate* filtra. Na Slikama 22 i 23 prikazani su eksperimentalno izmjereni refleksijski spektri *rugate* filtra od poroznog silicija dobiveni mijenjanjem parametara jetkanja (broja ponavljanja i perioda sinusoidalnog signala) koji potvrđuju njihov teorijski dobiven utjecaj na spektralni položaj i intenzitet refleksijskih vrhova³. Također, usporedbom Slika 17 i 22 vidljivo je isto ponašanje refleksijskog spektra Braggovog reflektora i *rugate* filtra u slučaju povećanja broja ponavljanja slojeva odnosno sinusoidalnog signala.



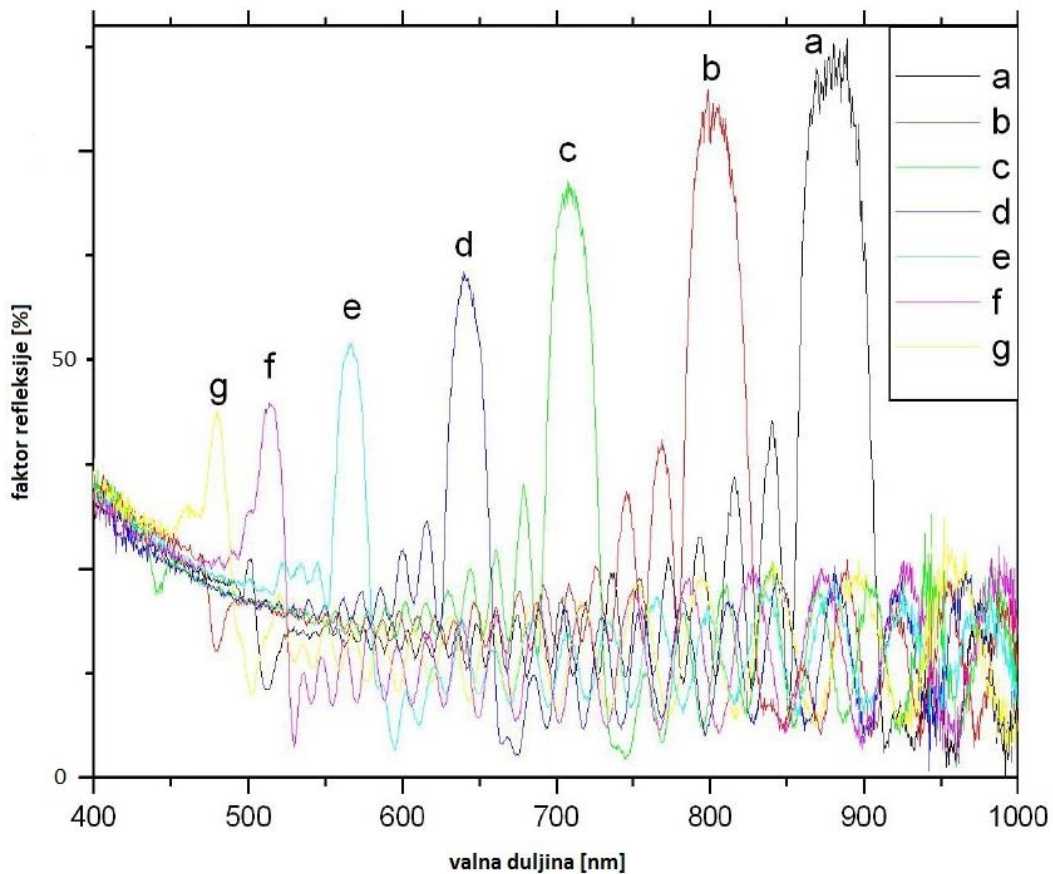
Slika 22. Usporedba eksperimentalno dobivenih refleksijskih spektara *rugate* filtra s istim periodom ($T = 43,7$ s), ali s različitim brojem ponavljanja sinusoidalnog signala gustoće struje [78].

Valna duljina glavnog refleksijskog vrha *rugate* filtra ovisi i o kutu upada svjetlosti [80,81]:

³ Svi ostali parametri jetkanja su u pojedinim slučajevima bili jednaki.

$$\lambda_{\theta} = \lambda_0 \cos \theta_a = \lambda_0 \sqrt{1 - \frac{(\sin \theta_0)^2}{n_{avg}^2}} \quad (75)$$

gdje su λ_{θ} i λ_0 valne duljine glavnog refleksijskog vrha pri kosom odnosno okomitom upadu svjetlosti na *rugate* filter, θ_0 kut upada, a θ_a kut pod kojim se svjetlost širi unutar *rugate* filtra. U izrazu (75) pretpostavljeno je da svjetlost upada na fotonički kristal iz zraka. Slična ovisnost položaja glavnih refleksijskih vrhova o kutu upada svjetlosti vrijedi i za ostale vrste fotoničkih kristala od poroznog silicija [82–84] te se generalno može konstatirati da povećanje upadnog kuta svjetlosti u odnosu na normalu pomiče glavni, ali i ostale refleksijske vrhove fotoničkog kristala prema manjim valnim duljinama.



Slika 23. Usporedba eksperimentalno dobivenih refleksijskih spektara *rugate* filtra s istim brojem ponavljanja ($30x$), ali s različitim periodima sinusoidalnog signala gustoće struje ($a = 5,52 \text{ s}$; $b = 4,83 \text{ s}$; $c = 4,14 \text{ s}$; $d = 3,89 \text{ s}$; $e = 3,11 \text{ s}$; $f = 2,76 \text{ s}$; $g = 2,42 \text{ s}$) [85].

U teoriji je pokazano da se *rugate* filter može dobiti Fourierovim razvojem para veći-manji indeks loma (n_H i n_L), korištenih za dobivanje višeslojne strukture, u općenitom slučaju kad

pojedini slojevi ne zadovoljavaju uvjet Braggovog reflektora za optičku debljinu sloja od četvrtine valne duljine [86].

Rugate filter je za određene primjene poželjniji od Braggovog reflektora jer pojedinačni slojevi *rugate* filtra ne moraju biti fazno usklađeni pa je njegova izrada puno lakša, iako je potrebno koristiti kompjuterski kontroliran izvor struje budući da pri jetkanju izvor mora isporučivati struju s sinusoidalnom promjenom u vremenu. Refleksijski spektar *rugate* filtra karakteriziran je niskom refleksijom izvan glavnog refleksijskog vrha (viši harmonici glavnog refleksijskog vrha i amplitude Fabry-Perot interferencije *rugate* filtra imaju puno manji faktor refleksije od viših harmonika i amplitude Fabry-Perot interferencije Braggovog reflektora), a moguće ih je i potpuno ugušiti u slučaju male razlike maksimalnog i minimalnog indeksa loma u strukturi [77,87]. Također, refleksijski spektar *rugate* filtra je i manje osjetljiv na promjenu kuta upadnog svjetla u odnosu na Braggov [75,81]. S druge strane, glavni nedostaci *rugate* filtra su što im je faktor refleksije glavnog refleksijskog vrha nešto manji te što im je širina glavnog refleksijskog vrha dosta uža nego kod Braggovog reflektora s istim brojem slojeva i iste razlike indeksa loma [74,75,81].

Poglavlje 4. Pojačanje Ramanovog signala

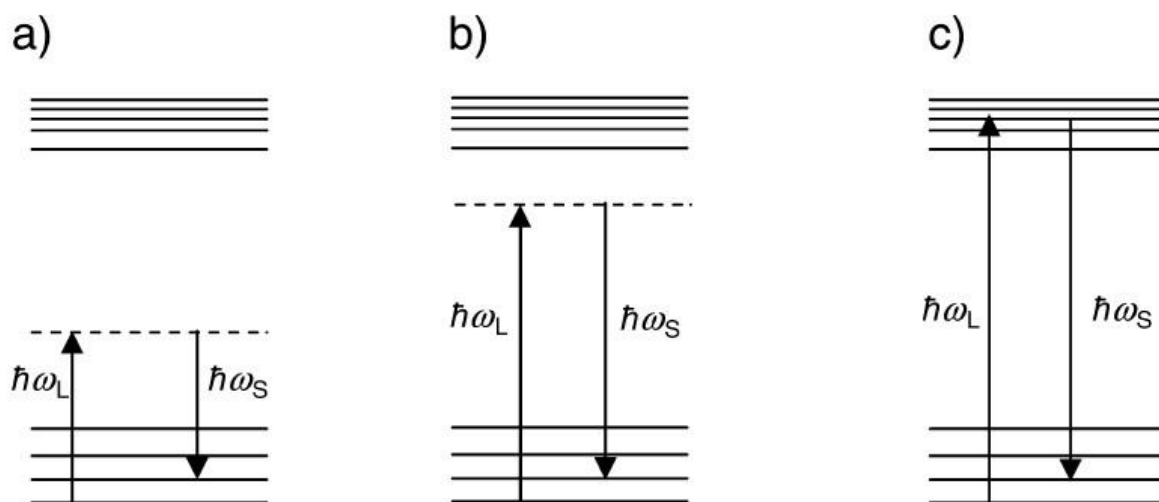
Iako je Ramanova spektroskopija analitička tehnika koja omogućava kvalitativna i kvantitativna istraživanja raznih uzoraka, zbog inherentno malog udarnog presjeka te posljedično jako malih intenziteta Ramanovog signala, detekcija molekula moguća je samo pri njihovim razmjerno velikim koncentracijama. Također, neke molekule imaju veliki kvantni prinos (eng. *quantum yield*) luminiscencije pa ona može biti dovoljno jaka da potpuno prekrije Ramanov spektar. Obje navedene činjenice često ometaju dobivanje Ramanovih spektara bioloških, ali i drugih uzoraka. Da bi se zaobišli navedeni problemi, u današnje vrijeme često se primjenjuju posebne tehnike koje mogu drastično pojačati intenzitet Ramanovog signala, ali i ugasiti luminiscenciju molekula – rezonantno Ramanovo raspršenje (RR raspršenje) i površinski pojačano Ramanovo raspršenje (eng. *Surface-Enhanced Raman Scattering*; SERS). Oba efekta izrazito su bitna pri radu s biomolekulama i biološkim uzorcima.

4.1 Rezonantni Ramanov efekt

Ramanova spektroskopija se tipično izvodi s pobudama zelenih, crvenih ili blisko infracrvenih lasera čije su energije manje od energija elektronskih prijelaza većine molekula pa se time izbjegava njihova fotoluminiscencija koja može posve prekriti Ramanov spektar. Međutim, postoje i određene prednosti ako je valna duljina pobude blizu valne duljine potrebne za elektronski prijelaz jer tada neke molekule imaju inherentnu sposobnost raspršivanja laserske svjetlosti s mnogostruko većim intenzitetom ($10\text{-}10^6$ puta) od klasičnog Ramanovog raspršenja. Budući da rezonantno povećanje intenziteta raspršenja svjetla ne počinje kod oštro definirane valne duljine, mogu se razlikovati dvije vrste efekta rezonantnog Ramanovog raspršenja [88]:

- pre-rezonantno Ramanovo raspršenje
- rezonantno Ramanovo raspršenje

U većini je slučajeva pravilo da je intenzitet dobivenih Ramanovih linija to jači što je energija pobude bliža energiji elektronskog prijelaza. Na Slici 24 shematski su prikazani energetske dijagrami za Ramanovo, pre-rezonantno Ramanovo i rezonantno Ramanovo raspršenje.



Slika 24. Energetski dijagrami za a) Ramanovo raspršenje b) pre-rezonantno Ramanovo raspršenje c) rezonantno Ramanovo raspršenje. Upadni foton ima energiju $\hbar\omega_L$, a raspršeni $\hbar\omega_S$ [88].

Također, kod RR raspršenja se i selekcijska pravila mijenjaju pa su samo neki vibracijski prijelazi pojačani (tzv. selektivno pojačanje). Prijelazi višeg reda (viši harmonici i kombinacije vrpce) koji se u normalnim okolnostima ne pojavljuju u konvencionalnom Ramanovom raspršenju su često vidljivi u uvjetima RR raspršenja [89], čime se mogu izvući dodatne informacije iz RR spektra molekula. Ova vrsta Ramanove spektroskopije vrlo je zanimljiva u slučaju velikih poliatomskih molekula kao što su biološke molekule, gdje je apsorpcija fotona često lokalizirana u dijelu molekule (obično u kromoforu, dijelu molekule zaslužnom za njenu boju). RR pojačanjem signala moguće je i izolirati vrpce koje u Ramanovom spektru molekule pripadaju promatranom dijelu i strukturnim jedinicama vezanim na taj dio, čime se omogućava ispitivanje spektra aktiviranog dijela molekula bez smetnje od spektra ostatka molekule. Zbog selekcijskih pravila kao i pojačanja specifičnih vibracijskih prijelaza i do šest redova veličine, RR spektroskopija danas ima različite primjene u fizici, kemiji i biokemiji. Istraživanja RR efektom ne zahtijevaju nikakvu posebnu opremu u odnosu na

konvencionalnu Ramanovu spektroskopiju osim što je potrebno imati odgovarajući laser kao pobudu za elektronske prijelaze molekula.

4.2 Površinski pojačano Ramanovo raspršenje

Nanočestice plemenitih metala pokazuju fascinantna geometrijski-podesiva optička svojstva koja su primarno određena rezonancijama njihovih površinski lokaliziranih plazmona (eng. *localized surface plasmon resonance*; LSPR) – kolektivnih oscilacija slobodnih elektrona lokaliziranih na površini.

Razboritim prilagođavanjem geometrijskih parametara kao što su oblik i veličina metalnih nanočestica moguće je precizno kontrolirati njihov optički odziv te selektivno implementirati željena optička svojstva u razne nanomaterijale i nano-elemente za specifične primjene u nanotehnologiji. U posljednja dva desetljeća svjedočimo značajnom napretku razumijevanju novog znanstvenog polja – plazmonike, pokretanom prije svega brzim napretkom u sintezi i kontroliranoj agregaciji novih nanočestica [nanosfera (eng. *nanospheres*), nanoštapića (eng. *nanorods*), nanoljusaka (eng. *nanoshells*), nanozvezdica (eng. *nanostars*) itd.] te teorijskim (elektrodinamičkim) modeliranjem i simulacijama sustava nanočestica. Te novo-proizvedene i dizajnirane metalne nanostrukture danas se koriste u širokom rasponu različitih područja – od biomedicinske dijagnostike i medicinskog oslikavanja do primjena u polju fotonike kao što su solarne ćelije, nano-optički linearni i nelinearni optički uređaji, polarizatori itd.

U ovom radu metalne nanostrukture su prvenstveno korištene zbog svog jedinstvenog svojstva - pojačanja lokalnog EM polja pri interakciji s upadnim EM zračenjem. Klasična EM teorija raspršenja i apsorpcije upadnog zračenja na metalnoj nanočestici predviđa rezonantno pojačanje EM polja metalne nanočestice zbog rezonancije u njenoj polarizabilnosti koja se događa kad su zadovoljeni posebni uvjeti. U kvazistatičkoj aproksimaciji tada metalna nanočestica djeluje kao električni dipol koji rezonantno apsorbira i raspršuje svjetlost. To pojačanje lokalnog EM polja osnova je u današnje doba vrlo popularne spektroskopske tehnike s pojačanim intenzitetom Ramanovog signala - površinski pojačane Ramanove spektroskopije (SERS).

Kao što će biti ukratko pokazano, postoje razne SERS podloge na kojima se događa detekcija molekula. Glavna ideja ovoga rada je kao SERS podlogu koristiti porozni silicij zbog njegove velike specifične površine te mogućnosti da se na njemu jednostavno sintetiziraju metalne nanočestice.

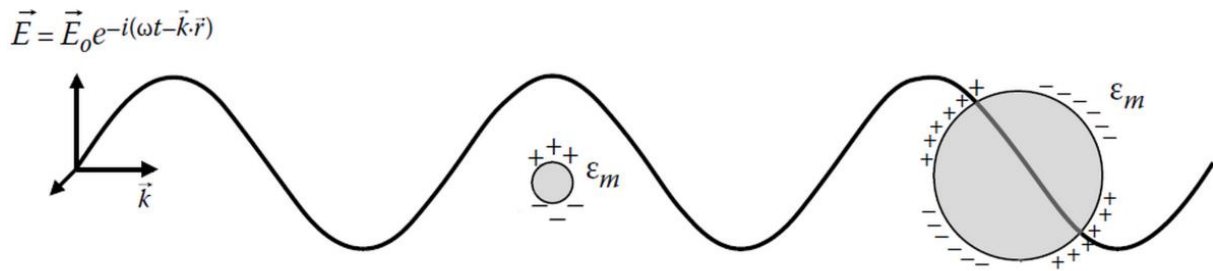
4.2.1 Rezonancija površinski lokaliziranih plazmona

Obasjavanjem metalnih nanočestica (ravnim) EM valovima, klasično gledano može se reći da upadno EM polje inducira harmoničke oscilacije elektronskog oblaka, u analogiji s ilustrativnim opisom tjeranog harmoničkog oscilatora. To znači da slobodni elektroni u metalu koherentno osciliraju određenom rezonantnom frekvencijom EM polja u odnosu na rešetku pozitivnih iona stvarajući na ovaj način oscilirajući naboj u fazi s upadnom svjetlosti na površini nanočestica. Ove oscilacije naboja analogne su kolektivnim oscilacijama elektronskog oblaka u beskonačnom 3D (eng. *bulk*) metalu na plazmonskoj frekvenciji ω_p , ali su, s obzirom na ograničenost konačnim dimenzijama, plazmoni nanočestica lokalizirani te su poznati kao površinski lokalizirani plazmoni. Rezonancija površinski lokaliziranih plazmona optički se pobuđuje apsorpcijom ili raspršenjem fotona na granici metal-dielektrik i prijenosom energije fotona kolektivnim oscilacijama elektrona. Prema tome ova rezonancija se u optičkim ekstinkcijskim spektrima manifestira kao kombinirani efekt raspršenja i apsorpcije [90].

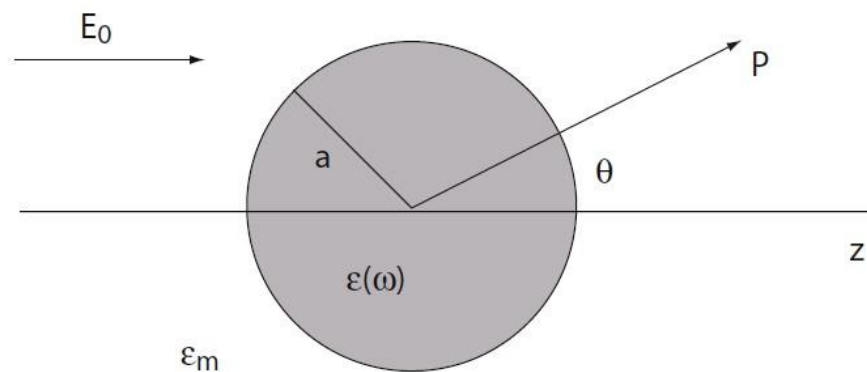
Navedeni fenomen prvi je proučavao Michael Faraday u 19. stoljeću [91], a teorijski ga je opisao Gustav Mie 1908. godine [92,93] rigoroznim egzaktnim rješavanjem Maxwellovih jednadžbi za interakciju svjetlosti s vodljivom sfernom česticom koja je imala istu dielektričnu konstantu kao i *bulk* metal. Mieovim računom se, uz poznate rubne uvjete, dobiva ekstinkcijski udarni presjek sfere kao red multipolnih oscilacija.

Mie-ova teorija uključuje raspršenje i apsorpciju EM zračenja na vodljivim sferama veličina usporedivih s valnim duljinama upadnog zračenja, dok ćemo se u ovom radu ograničiti na nanočestice dimenzija mnogo manjih od valne duljine svjetlosti ($d \ll \lambda$). Zbog svoje puno veće valne duljine upadno zračenje tada ne može razlučiti strukturu te "vidi" samo efektivni medij – sfere i njihovu okolinu. Ovaj pristup naziva se dipolna, elektrostatska ili kvazistatička aproksimacija [94] te je karakteriziran činjenicom da se EM polje može smatrati uniformnim unutar sfere ili, ekvivalentno, da je vrijeme prolaska zračenja kroz sferu puno manje od

jednog perioda oscilacija EM polja. To znači da je faza harmonički oscilirajućeg EM polja praktički konstantna unutar volumena nanočestice i da čestice trenutno mogu odgovoriti na promjene polja (Slika 25), čime se situacija reducira na jednostavni elektrostatski problem polarizacije male sfere stavljene u uniformno električno polje [9,95], shematski prikazano na Slici 26.



Slika 25. Međudjelovanje male ($d \ll \lambda$) i velike ($d \sim \lambda$) metalne sfere s elektromagnetskim poljem. Na male čestice ne djeluju prostorne varijacije vanjskog polja te površinska distribucija naboja stvara dipol. Za velike čestice prostorne varijacije vanjskog polja induciraju kompleksnije površinske distribucije naboja (kvadrupolne, oktopolne, itd.) [13,94].



Slika 26. Skica homogene metalne sfere stavljene u uniformno električno polje E_0 . ϵ i ϵ_m predstavljaju kompleksne dielektrične funkcije za metal i medij [96].

Ovakvi se problemi uobičajeno rješavaju preko skalarnih potencijala pa se uz uvjete kontinuiteta na granici sfera-medij te rubne uvjete dobiva da je potencijal izvan sfere jednak [47,96]:

$$\Phi_{izvan} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (76)$$

gdje su ε i ε_m kompleksne dielektrične funkcije za metal i medij, dok je a polumjer sfere. S obzirom na kvazistatičku aproksimaciju, dielektrična funkcija metalnih nanočestica koja opisuje odziv elektrona metala na upadno polje sastoji se od dijela iz Drudeovog modela i korekcije zbog (mogućih) vrpčanih prijelaza vezanih elektrona [3,94,97]:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (77)$$

gdje je ω angularna frekvencija upadne (vidljive ili NIR) svjetlosti, γ frekvencija sudara elektrona u metalu (tzv. otpor kristalne rešetke), a ω_p plazmonska frekvencija slobodnih elektrona u *bulk* metalu (frekvencija plazme) definirana kao:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e}} \quad (78)$$

Iz gornje jednadžbe očito je da su plazmonska pobuđenja direktno vezana na strukturu vrpci preko efektivne mase elektrona m_e , ali ovise i o gustoći elektrona N u određenom metalu - što metal ima više vodljivih elektrona to mu je plazmonska rezonancija viša u frekvenciji.

Fizikalno jednadžba (76) opisuje superpoziciju upadnog EM polja i polja dipola smještenog u centru nanočestice:

$$\Phi_{izvan} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3} \quad (79)$$

gdje je dipolni moment definiran kao

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \vec{E}_0 \quad (80)$$

Vidljivo je da upadno EM polje inducira dipolni moment unutar sfere s intenzitetom proporcionalnim jakosti upadnog polja. Polarizabilnost nanočestice, definirana jednadžbom (5), je onda

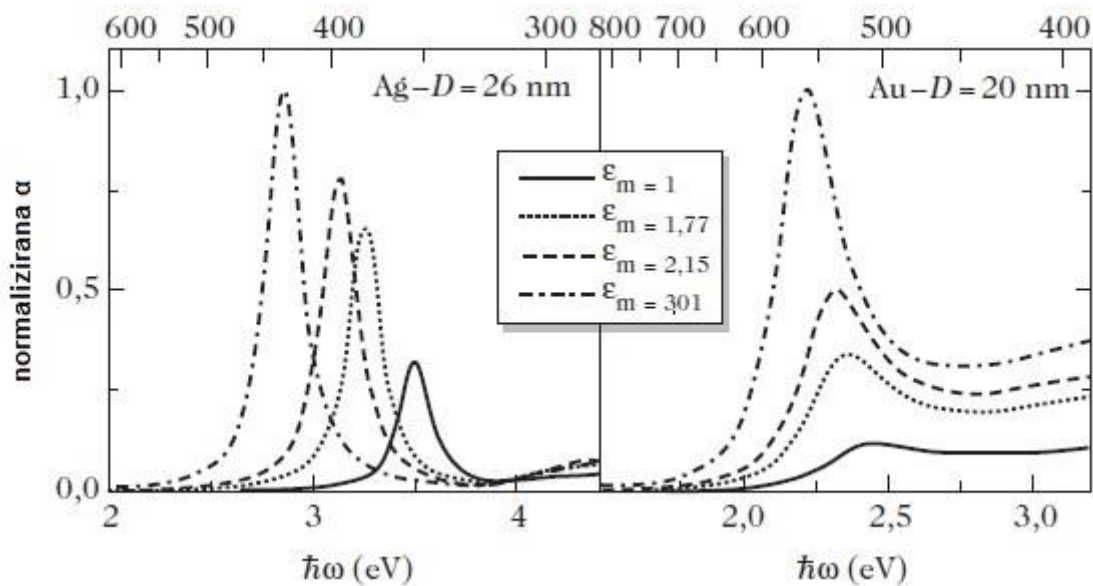
$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = 4\pi a^3 g \quad (81)$$

iz čega se vidi da iznos polarizabilnosti čestice linearno ovisi o njenom volumenu te je proporcionalan faktoru g koji će se pokazati presudan u objašnjavanju SERS efekta. Također, iz gornje jednadžbe očito je da postoji singularnost u faktoru g koja implicira rezonantno pojačanje polarizabilnosti nanočestice kad je zadovoljeno:

$$Re[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m \quad (82)$$

Ovaj slučaj naziva se Fröhlichov uvjet te se pridruženi mod oscilirajućeg polja naziva dipolni površinski plazmon metalne nanočestice. Na primjer, dielektrična funkcija srebra u vakuumu zadovoljava ovaj uvjet na valnoj duljini od 354 nm. Treba ipak napomenuti da je iznos polarizabilnosti ograničen neiščezavanjem nazivnika jednadžbe (81) zbog $Im[\varepsilon(\omega)] \neq 0$ tj. postoje određeni apsorpcijski gubici u slučaju realnih metala.

Fröhlichov uvjet nam govori da rezonantna frekvencija jako ovisi o dielektričnoj konstanti medija u kojem se metalna nanočestica nalazi (Slika 27); što je dielektrična konstanta medija veća, rezonantna frekvencija pomiče se prema većim valnim duljinama [96,98–100]. Ova se promjena rezonantne frekvencije događa jer se mijenjanjem dielektrične konstante medija utječe na sposobnost prilagođavanja (okolne) površine medija oscilirajućoj gustoći naboja unutar nanočestice.



Slika 27. Apsorpcijski spektri izračunati unutar kvazistatičke aproksimacije za srebrne (promjer $D = 26 \text{ nm}$) i zlatne (promjer $D = 20 \text{ nm}$) nanosfere u različitim medijima: vakuumu ($\varepsilon_m = 1$), vodi ($\varepsilon_m = 1,77$), silicijevom dioksidu ($\varepsilon_m = 2,15$) i aluminiju ($\varepsilon_m = 3,01$).

Pokazuje se [13,90] da je rezonantna frekvencija površinskih plazmona Ω_{LSPR} za plemenite i alkalijske metale jednaka:

$$\Omega_{LSPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_1^{ib}(\omega) + 2\varepsilon_m}} \quad (83)$$

gdje je ε_1^{ib} realni dio dielektrične funkcije za međuvrpčane (eng. *interband*) prijelaze koji je bio korekcija Drudeovog modela u jednadžbi (77). U slučaju slobodnih elektrona ($\varepsilon_1^{ib} = 1$) i vakuuma ($\varepsilon_m = 1$), frekvencija površinski lokaliziranih plazmona ispada $\sqrt{3}$ puta manja od plazmona u *bulk* metalu što je vrlo slično eksperimentalno dobivenim podacima za nanočestice alkalijskih metala i srebro. Međutim, zbog međuvrpčanih prijelaza ($d \rightarrow sp$ orbitale) koji su u energiji vrlo bliski rezonanciji površinski lokaliziranih plazmona, zlato (manje) i bakar (više) pokazuju određeni odmak od teorijski dobivenih podataka [101,102]. Također, odsustvo gušenja površinskih plazmona međuvrpčanim prijelazima kod srebra je i glavni razlog zbog čega ono pokazuje daleko najjači intenzitet LSPR-a, vidljivo na Slici 28. Dok realni dio dielektrične funkcije metala određuje frekvenciju plazmonske rezonancije i pokazuje koliko se jako materijal polarizira izlaganjem vanjskom EM polju, imaginarni dio uključuje širenje rezonancije i njenu disipaciju zbog radijativnih i neradijativnih efekata (npr. apsorpcije, gušenja i gubitka faze elektronskih oscilacija). Općenito se može reći da manja širina plazmonske linije (zbog "slobodnijih elektrona" tj. onih elektrona koji manje osjećaju potencijal ionskih jezgara) podrazumijeva veći intenzitet LSPR-a [103].

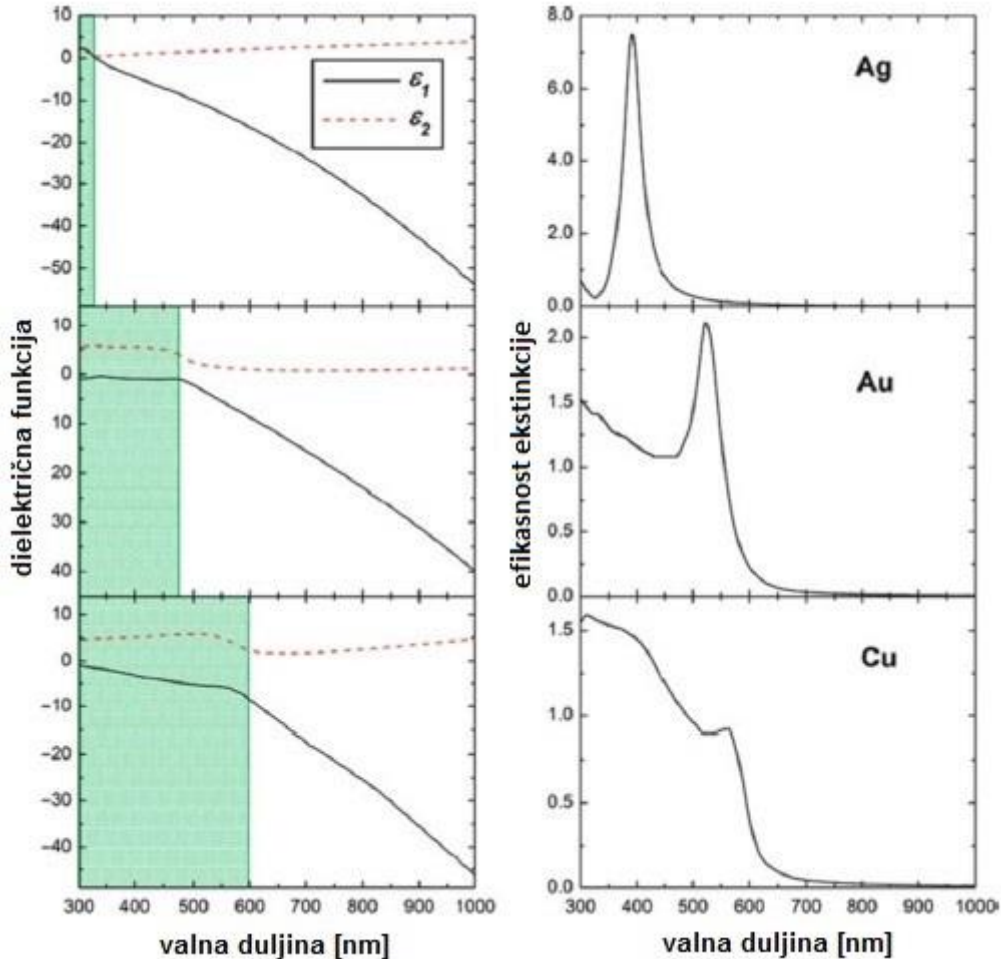
Nakon ove kratke digresije, povratkom u klasični izvod interakcije EM vala i sferne nanočestice u kvazistatičkoj aproksimaciji, moguće je izračunati električno polje izvan sfere iz $\vec{E} = -\nabla\Phi$ [47,96]:

$$\vec{E}_{izvan} = \vec{E}_0 + \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3} \quad (84)$$

Primjetno je da rezonancija u polarizabilnosti iz jednadžbe (81) implicira i rezonantno pojačanje (dipolarnog) električnog polja izvan sferne nanočestice. Upravo je ovo pojačanje električnog polja na plazmonskoj rezonanciji ono svojstvo metalnih nanočestica na koje se oslanjaju njihove razne primjene u optičkim uređajima i sensorima. Također, prateći efekt rezonantnog pojačanja polarizabilnosti je i rezonantno pojačanje efikasnosti s kojom metalna nanočestica apsorbira i raspršuje upadno zračenje. Odgovorajući udarni presjeci za raspršenje $C_{raspršenje}$ i apsorpciju $C_{apsorpcija}$ su [93]:

$$C_{\text{raspršenje}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi a^6}{3\lambda^4} \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (85)$$

$$C_{\text{apsorpcija}} = k \operatorname{Im}|\alpha| = \frac{4\pi a^3}{\lambda} \operatorname{Im} \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right| \quad (86)$$



Slika 28. Komponente dielektrične funkcije (lijevo) i izračunati ekstinkcijski spektri (desno) za srebrne (vrh), zlatne (sredina) i bakrene (dno) nanosfere s promjerom od 30 nm [98].

Za male sferne nanočestice, kojima je polumjer a puno manji od valne duljine upadne svjetlosti, efikasnost apsorpcije (proporcionalna s volumenom čestice) dominira naspram efikasnosti raspršenja (proporcionalno s kvadratom volumena). Ako zanemarimo disperziju dielektričnih funkcija metala i medija, može se reći da je udarni presjek za raspršenje svjetlosti na metalnoj nanočestici Rayleighovog tipa tj. opada s četvrtom potencijom valne duljine. Povećanjem veličine sferne nanočestice, raspršenje postaje sve važnije te dominira za velike nanočestice. Međutim, kvazistatička aproksimacija vrijedi otprilike do $a \leq \frac{\lambda}{10}$ pa se za veće nanočestice interakcija upadnog EM vala i sferne nanočestice mora promatrati preko

općenitije Mieove teorije u kojoj se pokazuje da se Ω_{LSPR} pomiče prema nižim vrijednostima povećanjem veličine čestica što se objašnjava retardacijskim EM efektima [96,104]. Također, kod većih nanočestica pojavljuju se i viši redovi načina titranja – kvadrupolni, oktopolni itd. [99].

Ukupni ekstinkcijski udarni presjek $C_{ekstinkcija}$ za metalnu sfernu nanočesticu dielektrične funkcije $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ u kvazistatičkoj aproksimaciji je onda proporcionalan s volumenom čestice [96]:

$$C_{ekstinkcija} = 9a^3 \sqrt{\varepsilon_m^3} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (87)$$

Kad se dvije (ili više) metalnih nanočestica nađu u međusobnoj blizini, efekti bliskog polja (eng. *near-field effects*) nanočestica međudjeluju tj. električno polje \vec{E} koje svaka nanočestica osjeća je zbroj upadnog polja \vec{E}_0 i bliskih polja \vec{E}_{bp} svih susjednih nanočestica. Kao rezultat ovih interakcija, događa se vezanje (eng. *coupling*) plazmonske oscilacije svake nanočestice [100,101,105–107]. Ovo vezanje modulira frekvenciju plazmonske oscilacije sustava nanočestica i promjena može biti prema nižim frekvencijama (eng. *red-shift*) ili prema višim frekvencijama (eng. *blue-shift*). Pomak prema nižim frekvencijama je ispoljenje povoljnog vezanja plazmonske oscilacije bliskih nanočestica budući da je manja energija potrebna za pokretanje elektrona u sustavu. Pomak u frekvenciji plazmonske rezonancije jako ovisi i o polarizaciji upadne svjetlosti u odnosu na udaljenost među nanočesticama – ako je svjetlost polarizirana paralelno s osi koja povezuje dvije nanočestice onda se frekvencija rezonancije smanjuje. Također, pokazano je [101,108,109] da je, za polarizaciju paralelno s osi koja povezuje dvije nanočestice, pomak prema nižim frekvencijama plazmonske rezonancije eksponencijalan s smanjenjem udaljenosti među nanočesticama, neovisno o njihovoj veličini, obliku, metalu od kojeg su napravljene i mediju u kojem se nalaze. Ovaj fundamentalan rezultat je zato dobio naziv "zakon sveopćeg skaliranja" (eng. *universal scaling law*).

4.2.2 Zlatni nanoštapići i njihova sinteza

Iako su frekvencije plazmonske rezonancije metalnih nanočestica funkcije i elektronskih svojstava promatranog metala i dielektričnih svojstava okolnog medija, jako ovise i o veličini

te obliku nanočestica [99]. Ova se ovisnost javlja jer su oscilacije slobodnih elektrona ograničene granicama nanočestica pa se mijenjanjem veličine ili oblika nanočestice mijenja i površinska geometrija koja stvara promjenu gustoće električnog polja na površini, a time i promjenu u frekvenciji oscilacija elektrona. Ugađanje spektralnog položaja (eng. *tuning*) i širine LSPR-a moguće je napraviti sintezom anizotropnih metalnih nanočestica [110]. Plazmonske rezonancije metalnih nanosfera, ovisno o njihovom promjeru, mogu obuhvatiti relativno mali raspon valnih duljina (nekoliko desetaka nm), dok anizotropija oblika pruža dodatni stupanj slobode koji dozvoljava kontroliranje položaja valnih duljina LSPR-a u rasponu od vidljivog do blisko infracrvenog područja. Ova mogućnost ugađanja od velike je važnosti u medicini, nanotehnologiji i raznim optičkim tehnikama među kojima je površinski pojačano Ramanovo raspršenje jedno od najistaknutijih primjera [99,111].

Richard Gans je proširio Mieovu teoriju 1912. i 1915. godine [112,113] i objasnio optička svojstva elipsoidnih nanočestica. U Gansovoj se teoriji, temeljenoj na kvazistatičkoj aproksimaciji, polarizabilnost elipsoida, definiranog kao $\frac{x^2}{a_1^2} + \frac{y^2}{a_2^2} + \frac{z^2}{a_3^2} = 1$ s poluosima $a_1 \leq a_2 \leq a_3$, po glavnim osima može napisati kao [93,114]:

$$\alpha_i = 4\pi a_1 a_2 a_3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_i[\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m]} \quad (88)$$

gdje je L_i geometrijski faktor koji zadovoljava $\sum L_i = 1$ i koji je dan s:

$$L_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(a_i^2 + q)\sqrt{(q + a_1^2)(q + a_2^2)(q + a_3^2)}} \quad (89)$$

Udarni presjeci za raspršenje i apsorpciju EM vala na sferoidnim nanočesticama slični su izrazima (85) i (86) uz prisustvo geometrijskih faktora L_i [90,104,115] (ili alternativnim pristupom uz prisustvo depolarizacijskih faktora [98]). Fröhlichov uvjet (82) tada postaje :

$$Re[\varepsilon(\omega)] = -K\varepsilon_m \quad (90)$$

gdje je K faktor koji opisuje oblik nanočestice (eng. *shape factor*). K faktor uključuje i ovisnost polarizacije EM vala o geometriji površine koja definira oscilacije plazmona [101]. Može se zaključiti da su sferne nanočestice ($K = 2$) samo poseban oblik u općenitijoj Gansovoj teoriji.

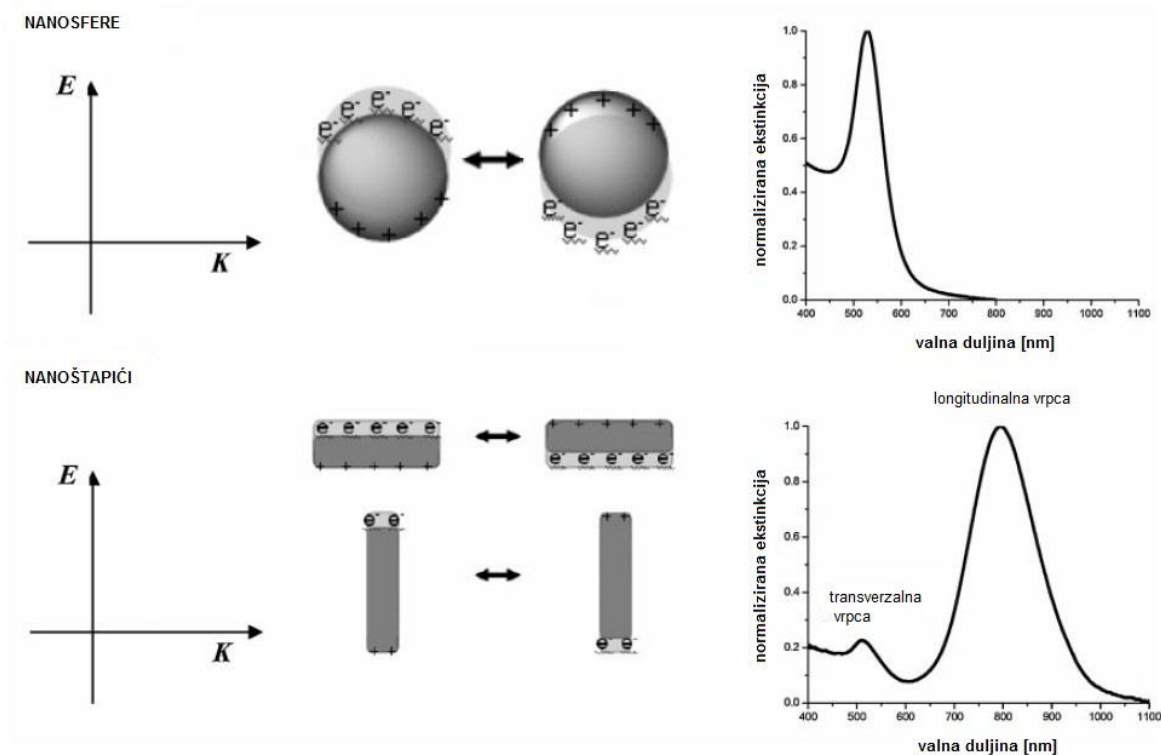
Veoma važna klasa elipsoida su sferoidi; za izdužene (eng. *prolate*) sferoide dvije manje osi su jednake ($a_1 = a_2$) dok su za spljoštene (eng. *oblate*) sferoide dvije veće osi jednake ($a_2 = a_3$). Jednadžba (88) nam u slučaju sferoida otkriva da takve nanočestice imaju dvije, spektralno odvojene dipolne rezonancije površinskih plazmona koje odgovaraju oscilacijama vodljivih elektrona duž većih (eng. *major*) ili manjih (eng. *minor*) osi.

U daljnjem tekstu ograničit ćemo se na izdužene sferoide – tzv. nanoštapiće izrađene od zlata. Izraz "nanoštapići" uvriježio se u literaturi za relativno kratke izdužene sferoide ($< 200 \text{ nm}$), dok se sve duže nanočestice nazivaju "nanožice" ($< 1 \mu\text{m}$). Mora se napomenuti da, iako srebro kao materijal pokazuje najbolja plazmonska svojstva, korištenje srebrnih nanočestica je u praksi limitirano njihovom velikom susceptibilnošću prema oksidaciji. S druge strane, zlato je kao materijal puno skuplje, ali i inertno u zraku te se u zadnjih dvadesetak godina velika većina razvijenih kemijskih sinteza nanočestica bazirala na njemu [110].

Zlatni nanoštapići su izdužene, anizotropne nanočestice s polarizacijski-ovisnim odzivom na upadno zračenje. Pobuđenje oscilacija površinski lokaliziranih plazmona duž kratke osi inducira transverzalnu plazmonsku vrpca s valnom duljinom sličnoj onoj zlatne nanosfere, dok pobuđenje njihovih oscilacija uzduž duže osi inducira mnogo jaču longitudinalnu plazmonsku vrpca na većim valnim duljinama zbog veće polarizabilnosti nanoštapića duž te osi. Na Slici 29 prikazana je usporedba ekstinkcijskih spektara zlatnih nanosfera i nanoštapića na kojoj se jasno vidi navedena razlika u položajima plazmonske rezonancije.

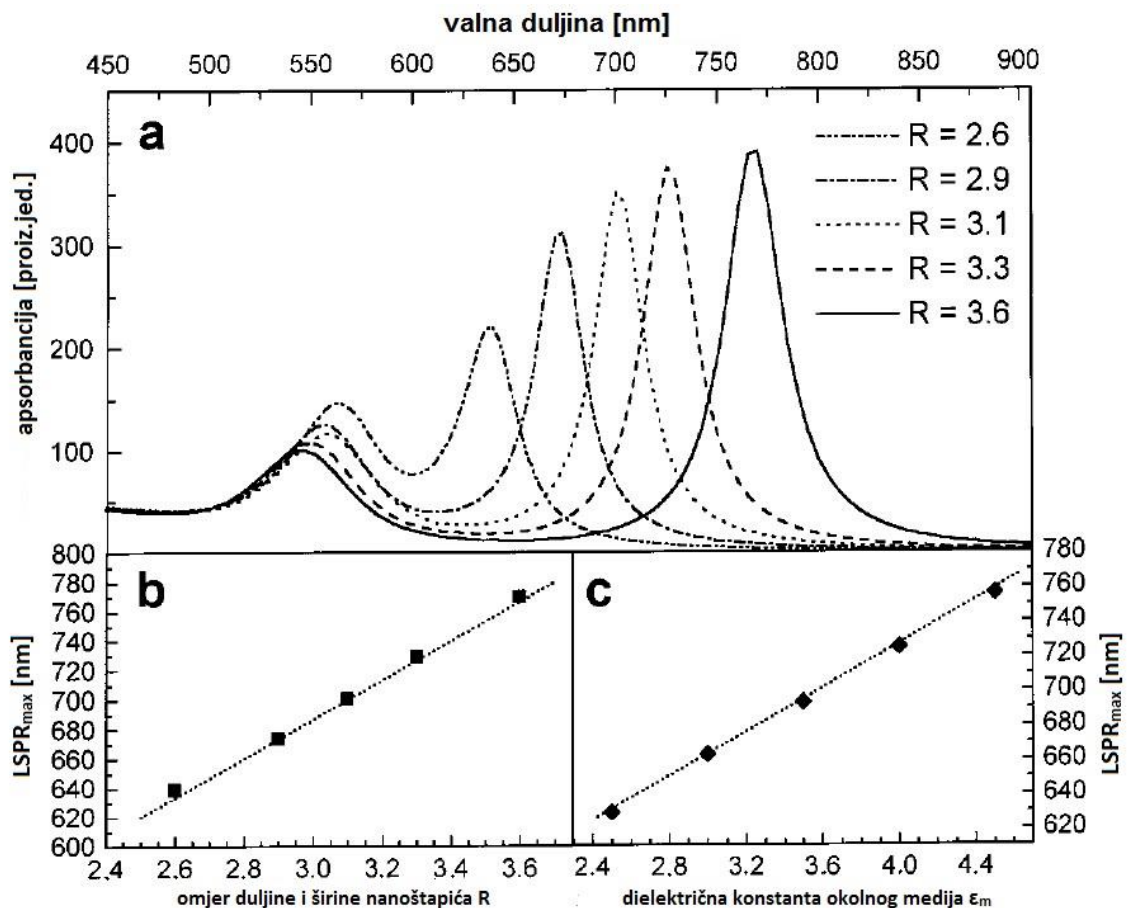
Dok je spektralni položaj transverzalne vrpca razmjerno neosjetljiv na veličinu nanoštapića, maksimum longitudinalne plazmonske vrpce nanoštapića može se značajno pomicati prema većim valnim duljinama s povećanjem omjera duljine i širine nanoštapića (eng. *aspect ratio*) [116] Također, Gansova teorija predviđa da postoji skoro linearna veza između LSPR-a elipsoida i dielektrične funkcije medija u kojem se elipsoidi nalaze [99,112]. Empirijski dobivena relacija koja povezuje valnu duljinu LSPR-a zlatnih nanoštapića, dielektričnu funkciju okolnog medija te omjer duljine i širine nanoštapića je [104]:

$$\lambda_{LSPR} = (33,34 \cdot AR - 46,31) \cdot \varepsilon_m + 472,31 \quad (91)$$



Slika 29. Shematska ilustracija interakcije polarizirane svjetlosti i zlatnih nanosfera i nanoštapića. Električno polje E upadno u smjeru K inducira dipolne oscilacije površinski lokaliziranih plazmona koje ovise o veličini i obliku nanočestica. Zlatne nanosfere imaju jednu LSPR na otprilike 520 nm, dok zlatni nanoštapići imaju dvije LSPR; slabu transverzalnu vrpcu na sličnoj valnoj duljini kao i nanosfere te jaku longitudinalnu vrpcu čiji položaj ovisi o omjeru duljine i širine nanoštapića [103].

Na Slici 30 dana je usporedba teorijski simulirani i eksperimentalno dobivenih apsorpcijskih spektara zlatnih nanoštapića na kojima se jasno vidi izvrsno slaganje teorije i eksperimenta [104]. Pored toga, na vrhovima nanoštapića se u rezonanciji površinski lokaliziranih plazmona stvaraju još više pojačana električna polja u odnosu na LSPR u nanosferama, što je važan čimbenik za njihovo korištenje u površinski pojačanoj Ramanovoj spektroskopiji [110]. Izračunima klasičnom EM teorijom, ali i vremenski ovisnom teorijom funkcionala gustoće (eng. *time-dependent density functional theory*) dobiveno je da je maksimalno pojačanje EM polja na vrhovima nanoštapića izraženije za nanoštapiće s većim omjerom duljine i širine (Slika 31). Također, kao što je bilo i očekivano, EM pojačanje na vrhovima nanoštapića ovisno je i o polarizaciji upadnog zračenja – veće je pojačanje za polarizaciju paralelnu dužoj osi nanoštapića.

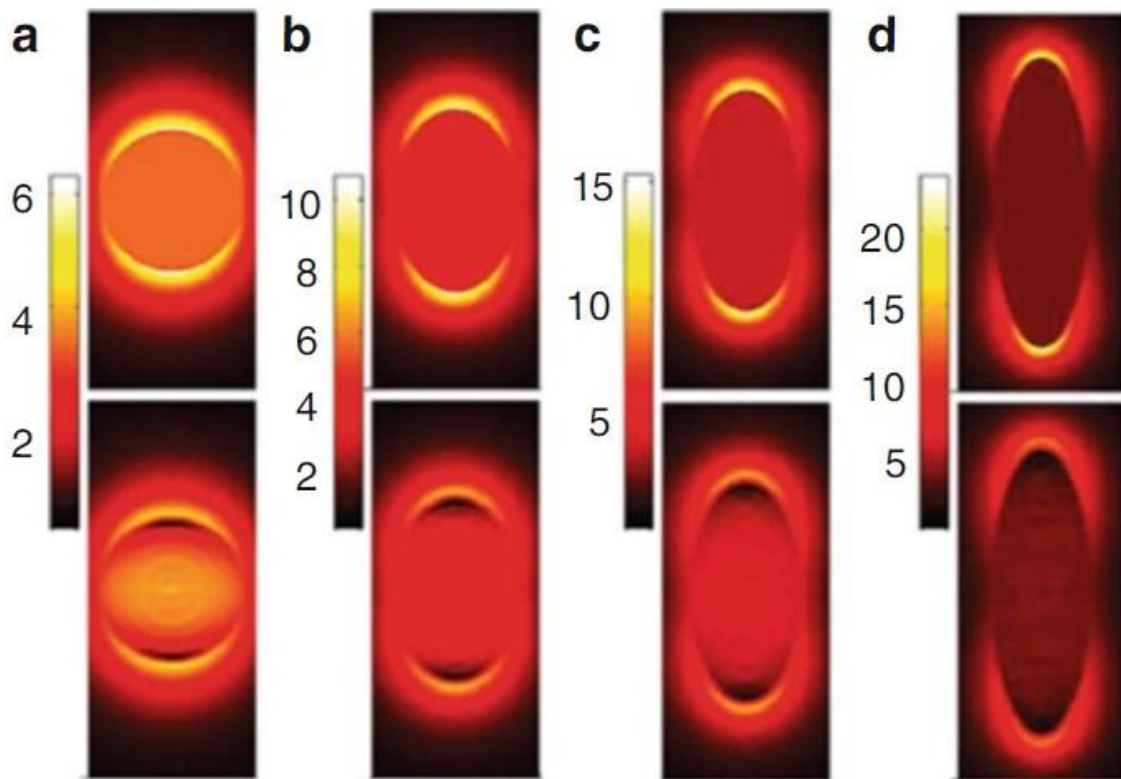


Slika 30. Simulacija ovisnosti longitudinalne vrpce površinski lokaliziranih plazmona zlatnih nanoštapčića o omjeru njihove duljine i širine (R) i o dielektričnoj funkciji okolnog medija ϵ_m . a) Izračunati apsorpcijski spektri zlatnih nanoštapčića s različitim R preko Gansove teorije. Ovisnost maksimuma longitudinalne vrpce površinski lokaliziranih plazmona ($LSPR_{max}$) o b) R uz konstantnu ϵ_m te c) ϵ_m uz konstantan R . Točke na grafovima b) i c) uzete su iz grafa a), dok su iscrtkane linije dobivene korištenjem jednadžbe (93) [104].

U nanoštapčićima s većim omjerom duljine i širine moguće je, obasjavanjem jačim EM zračenjem, pojavljivanje i multipolnih modova rezonancije površinski lokaliziranih plazmona u kojima se pojačana EM polja stvaraju na čvorovima dobivenog plazmanskog stojnog vala [110]. S obzirom da ovaj efekt izlazi iz kvazistatične aproksimacije, ali i da su pojačanja EM polja na čvorovima manja nego pojačanja na vrhovima nanoštapčića, u daljnjem tekstu će efekt biti zanemaren.

Iako su u zadnjih dvadesetak godina sintetizirane nanočestice različitih oblika [98,117], nanoštapčići su privukli najviše pažnje zbog jednostavnosti pripreme, velikog broja razvijenih sinteza, mogućih sinteza s malom monodisperznošću te dobrom kontrolom omjera duljine i širine, koja je prvenstveno i zaslužna za promjenu njihovih optičkih svojstava. Također,

dobiveni nanoštapići zlata mogu se dalje koristiti kao sjeme za dobivanje raznih oblika nanočestica [103].



Slika 31. Usporedba distribucija električnog polja izračunata klasičnom EM teorijom (gornji red) i vremenski-ovisnom teorijom funkcionala gustoće (donji red) za nanoštapiće s različitim omjerima duljine i širine a) 1 b) 1,5 c) 2 d) 3 [118].

Sve razvijene, različite tehnike za sintezu nanoštapića moguće je podijeliti u dvije opće grupe:

- a) Metode "od dna prema vrhu" (eng. *bottom-up methods*) u kojima se atomi, najčešće dobiveni redukcijom iona, na razne načine okupljaju i stvaraju nanoštapiće.
- b) Metode "od vrha prema dolje" (eng. *top-bottom methods*) u kojima se materijal odstranjuje od *bulk* metala ostavljajući željenu strukturu.

Najpoznatije *top-bottom* metode su litografske, katalitičke i metode predložaka (eng. *template*) [103,119]. Osim po visokoj cijeni, po kojoj prednjače litografske metode,

generalno se može reći da su najveći nedostaci *top-bottom* metoda duljina trajanja sinteze nanoštapića i nemogućnost njihove izrade u velikim količinama (eng. *large-scale fabrication*).

S druge strane, *bottom-up* metode mogu se podijeliti na elektrokemijske metode, kojima su početkom devedesetih godina prošlog stoljeća i prvi zlatni nanoštapići uspješno sintetizirani [120], te metode rasta (eng. *growth methods*) koje se nadalje dijele na metode s i bez posredovanja zlatnog sjemena (eng. *seed-mediated* i *seedless methods*). Iako su *bottom-up* metode u svojim počecima patile od nereproducibilnosti i slabe uniformnosti dobivenih nanoštapića, s vremenom su mnoge znanstvene grupe doprinijele razumijevanju postupaka sinteze te su metode rasta danas najpopularnije i najčešće korištene metode [119,121–123]. Prednosti ovih metoda su jednostavnost procedura, visoki prinos i fleksibilnost u modifikaciji strukture zlatnih nanoštapića, ali i vrlo dobra kontrola nad njihovim omjerom duljine i širine. Zbog navedenih prednosti te činjenice da su metode rasta korištene pri izradi ove doktorske disertacije, ukratko će biti objašnjen njihov povijesni razvoj.

Prvi izvještaj o anizotropnom rastu Au nanočestica uvođenjem Au jezgara u HAuCl_4 otopinu za rast objavljen je 1989. godine [124], dok su tek početkom 21. stoljeća dvije znanstvene grupe razvile koncept rasta nanoštapića s posredovanjem sjemena koji je osnova skoro svih današnjih sinteza. Ova razmjerno robustna metoda sastoji se od sinteze malih metalnih nanočestica tzv. "sjemena", koje izraste u krupnije čestice različitih oblika redukcijom metalne soli u prisutnosti površinski aktivne tvari koja usmjerava oblik rasta. Jana i suradnici [125,126] su 2001. godine sintetizirali koloidne zlatne nanoštapiće dodatkom malih zlatnih nanosfera (dobivenih uz pomoć natrijevog citrata) u HAuCl_2 otopinu rasta dobivenu redukcijom aurokloridne (klorozlatne) kiseline (HAuCl_4) askorbinskom kiselinom uz prisustvo surfaktanta cetil trimetilamonijev bromida (CTAB) i iona srebra. Ista grupa je 2003. godine [127] poboljšala izvornu proceduru novom recepturom koja se sastoji od 3 odvojene faze, ali mane ovih prvotnih uspješnih pokušaja sinteza nanoštapića bile su stvaranje velikog udjela zlatnih nanosfera, što je zahtijevalo dugotrajno centrifugiranje u svrhu odvajanja dobivenih nanoštapića. 2003. godine Nikoobakht i El-Sayed [128] napravili su dvije modifikacije gornje metode: u procesu stvaranja sjemena zamijenili su natrijev citrat s natrijevim borhidridom koji je jači redukcijski agent te su koristili ione srebra za bolju kontrolu omjera duljine i širine zlatnih nanoštapića. Njihov protokol uključuje dva koraka: *i*) sintezu otopine s zlatnim sjemenom redukcijom HAuCl_4 kiseline u prisutnosti CTAB s natrijevim borhidridom i *ii*)

dodavanje dobivene otopine s zlatnim sjemenom osnovnoj (eng. *stock*) otopini zlata, dobivenoj redukcijom HAuCl_4 s askorbinskom kiselinom, u prisutnosti CTAB. Dodavanje srebrnog nitrata otopini zlata (prije dodavanja otopine s sjemenom) ključno je zbog bolje kontrole omjera duljine i širine nanoštapića te zbog povećanja njihovog prinosa – količine nanoštapića u ukupnom broju formiranih nanočestica (eng. *yield*). Ovom se metodom dobivaju nanoštapići zlata s izrazito visokim prinosom (>90%) čime se izbjegavaju dugotrajna centrifugiranja za odvajanje nepoželjnih nanosfera iz otopine, ali je moguće dobiti samo nanoštapiće s maksimalnim omjerom duljine i širine od 4,5. Za sintezu nanoštapića s većim omjerom duljine i širine, dodatni surfaktant benzil dimetil heksadecil amonijev klorid uvodi se u prvotnu otopinu za rast. Dodatkom ovog binarnog surfaktanta moguće je sintetizirati nanoštapiće omjera duljine i širine do 10 jednostavnom promjenom koncentracije srebra.

Sinteze bez posredovanja sjemena prvi su put izvedene 2005. godine [129,130]. Njihova prednost je u jednostavnosti tj. što se sastoje iz samo jednog koraka – dodavanja natrijevog borata u otopinu rasta uz prisutnost iona srebra, askorbinske kiseline i CTAB surfaktanta. Nažalost, notorna je činjenica da ove sinteze daju lošiju kvalitetu nanoštapića, prilično veliki broj nusprodukata sinteze te slabiju reproducibilnost [131].

Predloženi su mnogi mehanizmi koji bi objasnili proces rasta nanoštapića, od kojih su dva dominantna u literaturi:

- a) mehanizam rasta usmjeren preferencijalnim vezanjem surfaktanta na određenu kristalografsku plohu nanoštapića (eng. *surfactant-preferential-binding-directed growth*) predložen od Murphy i sur. [121] u kojem je anizotropni rast sjemena u nanoštapiće objašnjen preferencijalnim vezanjem CTAB-a na (100) kristalografsku plohu (eng. *facet*) sjemena.
- b) mehanizam rasta usmjeren električnim-poljem (eng. *field-directed growth mechanism*) predložen od Mulvaney i sur. [132] u kojem AuCl_2 ioni vezani na kationske micle (čestice koloidnih dimenzija sastavljene od površinski aktivnih molekula ili iona) difundiraju na nanočestice sjemena na točno određena mjesta – visoke točke zakrivljenosti nanočestica zbog velikih električnih gradijenata na tim mjestima, što dovodi do rasta nanočestica u oblik nanoštapića.

Ipak, mora se napomenuti da u ovim prvotnim sintezama, ali i svim koji su ih slijedili i nadograđivali do današnjih dana, na prinos, monodisperznost, veličinu i oblik zlatnih nanoštapića utječu mnogi parametri kao što su [133]: čistoća vode i korištene staklarije, koncentracija, veličina i struktura sjemena, temperatura, pH, kinetika rasta nanoštapića, koncentracija prekursora zlata, nečistoće u kemikalijama [134,135], koncentracija i vrsta surfaktanata, aditiva i otapala, pa čak i vrijeme proteklo od sinteze nanoštapića do njihove karakterizacije ili korištenja (eng. *aging time*). Prema tome, razumijevanje i reproducibilnost sinteze zlatnih nanoštapića, koliko su god strahovito napredovali u zadnjih dvadesetak godina, zbog navedenih su problema, ali i drugih zapreka poput agregacije, precipitacije i stabilizacije sintetiziranih nanoštapića (i drugih oblika nanočestica), još uvijek predmet izrazitog zanimanja i istraživanja znanstvene zajednice [110,136].

Na kraju, bitno je spomenuti da se zanimanje za sintezu nanoštapića s velikim omjerom duljine i širine (> 5), kojima je longitudinalna rezonancija površinski lokaliziranih plazmona u bliskom infracrvenom području, razvilo prvenstveno zbog njihove moguće upotrebe u biomedicini (oslikavanje, prijenos lijekova, detekcija bolesti, teranostika itd.) [103,111], a tek su nakon toga započele njihove primjene u spektroskopskim tehnikama poput SERS-a. Sinteze ovakvih dužih nanoštapića, osim problema s svim spomenutim parametrima, su i razmjerno rijetke te pate od lošeg prinosa i velikog broja nusprodukata. Na primjer, sve poznatije metode sinteze s različitim pristupima – upotrebom binarnih surfaktanata [128,137,138], bez srebrnih iona [139], upotrebom klorovodične kiseline [140] i aromatskih aditiva [141], bez sjemena s upotrebom paradioksibenzena [142], upotrebom hidrokinona kao reducensa umjesto askorbinske kiseline [131,143] itd. pokazuju određeni stupanj nereproducibilnosti. Međutim, uz veliko strpljenje i izrazito pažljivu kontrolu svih parametara, moguće je dobiti nanoštapiće točno željenih dimenzija koji se onda mogu upotrijebiti kao nanočestice s željenim optičkim svojstvima [144].

4.2.3 Osnove SERS efekta

Površinski pojačana Ramanova spektroskopija (SERS) je vrlo osjetljiva optička tehnika kojom se pojačava strukturno bogato Ramanovo raspršenje molekula adsorbiranih na ili u neposrednoj blizini metalnih nanočestica ili nanostrukture [9,97,145]. S obzirom na jako

pojačani eksperimentalno mjerljivi intenzitet Ramanovog signala, ova se metoda često i vrlo uspješno primjenjuje za brzu i pouzdanu detekciju vrlo niskih koncentracija analita u raznim poljima i različitim kompleksnim sustavima bez njihove prethodne separacije ili pročišćavanja [146]. U današnje se vrijeme najviše napora ulaže za dobivanje i poboljšanje osjetljivih i nedestruktivnih metoda za biološku analizu temeljenih na SERS-u, i na molekularnoj (npr. imunomarkeri, proteini, metaboliti) i na staničnoj razini (npr. cirkulirajuće tumorske stanice u krvi) [147].

Fenomen drastično pojačanog Ramanovog signala od molekula adsorbiranih na hrapavoj srebrnoj površini prvi su prijavili Fleischmann i sur. 1974. godine [148], dok su najvažniji radovi koji su prvi točno identificirali uzrok ovog efekta nastali 1977. u grupama Jeanmariea i Van Duynea [149] te Albrechta i Creightona [150]. Razvojem ove tehnike su 1997. godine gotovo istovremeno objavljena dva znanstvena rada [151,152] izvještavajući o detekciji jedne molekule (eng. *single-molecule detection*) čime je SERS postao prva vibracijska spektroskopija koja je dostigla krajnju granicu detekcije kemijskih sustava [153]. Daljnim istraživanjima je detekcija jedne molekule postignuta i za nerezonantne boje, iako se uglavnom koristi za rezonantne boje [154]. Za detekciju Ramanovog raspršenja jedne molekule potrebno je da se molekula nađe u području izrazito jakog elektromagnetskog pojačanja što su Brus i sur. [155] koristeći mikroskopiju s pretražnom probom pokazali dokazom da detekcija jedne molekule potječe iz agregata nanočestica koji nužno u sebi sadrže spojeve nanočestica – pretpostavljene i teorijski potvrđene lokacije žarišta ili vrućih točaka (eng. *hot spots*). Žarišta se mogu definirati kao područja velikih zakrivljenosti (oštri rubovi, bridovi i vrhovi) pojedine metalne nanostrukture ili, češće, područje nanometarskih dimenzija između dvije ili više plazmonske strukture gdje zbog blizine ili spajanja dolazi do njihovog međudjelovanja i iznimno jakog pojačanja upadnog EM polja [156–158].

Nakon godina polemika, danas se u literaturi uvriježilo mišljenje da pojačanje intenziteta Ramanovog signala molekula u prisutnosti metalnih nanostrukture dolazi kao kombinacija dva pojačanja – elektromagnetskog i kemijskog mehanizma pojačanja [159]. U nastavku će ukratko biti dana objašnjenja ova dva pojačanja, dok se za detaljnije, matematički korektne izvode pojačanog intenziteta Ramanovog raspršenja zainteresirani čitatelji upućuju na knjige od Aroce [9] i Le Ru & Etchegoina [97], ili na odličan revijalni članak od Ding et al. [160].

EM pojačanje zasniva se na pobuđenju i rezonanciji površinski lokaliziranih plazmona koje za posljedicu ima stvaranje jakog EM polja na površini nanočestica [161]. Ako se nađe u neposrednoj blizini ili je adsorbirana na nanočesticu, i/ili u slučaju efekta gromobrana (eng. *lighting rod effect*) [162] kad se nađe kraj oštih vrhova ili rubova nanočestice, molekula osjeća izrazito pojačano lokalno električno polje E_S . Važno je napomenuti da je LSPR frekventno ovisan fenomen, dok je zgušnjavanje silnica električnog polja u efektu gromobrana potpuno geometrijski fenomen neovisan o frekvenciji upadnog zračenja. Pojačano lokalno polje može se vrlo slikovito objasniti [13,163] kao (uprosječeni preko cijele površine nanočestice) umnožak upadnog polja E_0 i pojačanja g definiranog u jednadžbi (81). S obzirom da je iznos raspršenog polja u Ramanovom raspršenju na slobodnoj molekuli proporcionalan umnošku upadnog polja E_0 i Ramanove polarizabilnosti slobodne molekule α_{R_0} , električno polje zračenja raspršenog na molekuli koja se nalazi površini nanočestice bit će:

$$E_R \sim \alpha_R E_S \sim g \alpha_R E_0 \quad (92)$$

gdje je α_R modificirana Ramanova polarizabilnost molekule zbog utjecaja površine. Raspršeno polje E_R se zatim pojačava na isti način - dodatnim raspršenjem pojačanim za parametar g' na metalnoj nanočestici. Prema tome prosječno SERS raspršeno polje dano je izrazom:

$$E_{SERS} = g' E_R \sim g g' \alpha_R E_0 \quad (93)$$

U slučaju niskofrekventnih Ramanovih vrpca tj. onih vrpca koji su bliski rezonanciji površinski lokaliziranih plazmona na način da je razlika frekvencija upadnih i raspršenih fotona manja od širine plazmonske rezonancije, razlika parametara pojačanja g i g' je vrlo mala te se, s obzirom da je prosječni SERS intenzitet dan kvadratom polja E_{SERS} , može pisati:

$$I_{SERS} \sim |g g'|^2 |\alpha_R|^2 I_0 \sim |g|^4 |\alpha_R|^2 I_0 \quad (94)$$

To znači da je SERS intenzitet pojačan faktorom koji je proporcionalan četvrtoj potenciji pojačanja g upadnog polja E_0 . Za Ramanove vrpce većih frekvencija ($\geq 500 \text{ cm}^{-1}$) navedena aproksimacija više ne vrijedi te intenzitet SERS signala nije proporcionalan četvrtoj potenciji g već postaje komplicirana funkcija međudjelovanja svojstava plazmonske rezonancije i valne duljine Raman raspršenog zračenja [97]. Zbog toga su u SERS spektrima

visokofrekventni vibracijski modovi uvijek manje pojačani u odnosu na niskofrekventne. Ipak, važno je naglasiti da je SERS optički efekt koji linearno ovisi o intenzitetu upadnog zračenja I_0 .

Kemijski mehanizam pojačanja objašnjava se promjenom polarizabilnosti slobodne molekule α_{R_0} (njenog iznosa, simetrija ili rezonantnih svojstava) koja nastaje kemijskom interakcijom - stvaranjem ionskih ili kovalentnih veza između metala i adsorbirane molekule [164]. Mogućim prijenosom naboja (eng. *charge transfer*) između metala i kemisorbirane molekule zbog preklapanja njihovih elektronskih valnih funkcija, u slučaju rezonantne valne duljine pobude, povećava se polarizabilnost molekule, a time i njen Ramanov udarni presjek. Također, kemijsko pojačanje ovisi o parametrima kao što su mjesto adsorpcije molekule, geometrija vezanja, ali i o energetskim nivoima promatrane molekule te je promjene u intenzitetu i položaju određenih vibracijskih vrpca moguće objasniti ovih mehanizmom [9]. Prema tome, kemijski mehanizam pojačanja ovisi o tipu molekule, dok EM pojačanje ne ovisi.

Jedno od osnovnih razlika ova dva mehanizma pojačanja je što je EM pojačanje dalekodosežno s ovisnošću (za sfere unutar kvazistatičke aproksimacije) $I \sim \left(\frac{a}{a+r}\right)^{-12}$ [165], gdje je r udaljenost od metalne nanosfere polumjera a , i ne zahtijeva direktan kontakt metala i molekule, dok je kemijsko pojačanje kratkog dosega ($\leq 0,5 \text{ nm}$) te zahtijeva kemisorpciju molekule na površinu nanočestice.

Generalno je prihvaćeno da je EM pojačanje dominantan efekt u ukupnom SERS faktoru pojačanja (eng. *enhancement factor*; EF) koji može ići i do 10^{10} , a koji je definiran kao :

$$I_{SERS} = EF \cdot I_R \quad (95)$$

gdje I_{SERS} intenzitet SERS, a I_R intenzitet Ramanovog raspršenja. S druge strane, kemijski mehanizam pojačanja je za većinu molekula između 10 do maksimalno 10^3 u ukupnom faktoru pojačanja [166]. Prema gornjem izvodu, faktor pojačanja (za niskofrekventne modove) može se zapisati kao:

$$EF = \frac{I_{SERS}}{I_R} = \frac{|gg'|^2 |\alpha_R|^2 I_0}{|\alpha_{R_0}|^2 I_0} \sim \left| \frac{\alpha_R}{\alpha_{R_0}} \right|^2 |g|^4 \quad (96)$$

U izrazu (98) član $\left| \frac{\alpha_R}{\alpha_{R_0}} \right|^2$ odgovoran je za kemijski, a $|g|^4$ za EM mehanizam pojačanja Ramanovog signala. Za usporedbu eksperimentalnih rezultata raznih znanstvenih grupa nužno je bilo unificirati računanje faktora pojačanja, a od različitih postojećih pristupa, koji nisu primjenjivi u svakoj situaciji [166], najčešće se upotrebljava:

$$EF = \frac{I_{SERS}/N_{pov}}{I_R/N_{vol}} \quad (97)$$

gdje su I_{SERS} i I_R intenziteti u SERS i klasičnoj Ramanovoj spektroskopiji (normalizirani na vrijeme snimanja i snagu lasera), N_{pov} broj molekula vezan na površini metalne nanočestice, I_R Ramanov intenzitet, a N_{vol} broj molekula na kojima se odvija Ramanovo raspršenje u nekom volumenu V . Za određivanje N_{vol} potrebno je odrediti volumen obasjan laserskim snopom što je moguće izračunati sa zadovoljavajućom preciznošću, dok je određivanje N_{pov} poprilično zahtjevna procedura koju je moguće točno izračunati samo u slučaju površine potpuno zasićene molekulama analita. Također, postoji određena nesigurnost u određivanju intenziteta Ramanovog spektra I_R koja dolazi ili zbog malog udarnog presjeka za Ramanovo raspršenje ispitivane molekule ili zbog inherentne fotoluminiscencije molekule pri pobudi s određenom valnom duljinom čijom se indukcijom stvara pozadinski spektar koji može prekriti Ramanov signal molekule [167]. S druge strane, pri određivanju I_{SERS} većinom nema takvih problema budući da je moguća fotoluminiscencija molekula, osim u slučaju velikih koncentracija analita, ugašena neradijativnim prijelazima. Zbog navedenih problema u literaturi postoji velika zbrka koja je prepreka daljnjem razvoju SERS tehnike jer su razne grupe prijavljivale prosječne faktore pojačanja koje je teško ili nemoguće postići pa je preporuka uvijek pokušati realno procijeniti i objaviti donju granicu EF-a [166].

Izborna pravila za SERS su u osnovi jednaka onima za klasičnu Ramanovu spektroskopiju. Ipak, zbog adsorpcije tj. fiksiranja molekule na površini metala, u slučaju SERS-a govori se o površinskim izbornim pravilima (eng. *surface selection rules*) koja obuhvaćaju simetrijska svojstva dipolnih prijelaza i promjenu intenziteta Ramanovog raspršenja zbog polarizacije lokalnog električnog polja koje međudjeluje s Ramanovim tenzorom [9]. Budući da adsorbirana molekula općenito pripada različitoj (simetrijskoj) grupi točke nego slobodna molekula, odgovarajući dozvoljeni vibracijski modovi i njihove polarizacije su različiti. Također, kod SERS-a će preferencijalno biti pojačani oni vibracijski modovi koji proizlaze iz

promjena polarizabilnosti okomitih na površinu što ponekad omogućuje određivanje orijentacije molekule tj. geometrije s obzirom na površinu nanočestice, ali ponekad i otežava asignaciju vrpce zbog određene promjene u njihovom valnom broju u odnosu na standardni Ramanov spektar molekule [30,168].

4.2.4 SERS s pobudom u blisko infracrvenom području

U prethodnom poglavlju je objašnjeno da su rezonancije površinski lokaliziranih plazmona plemenitih metala (Au, Ag, Cu) u vidljivom području, pa je i logično da su oni najčešći SERS aktivni materijali budući da se vidljivi laseri najviše koriste za SERS istraživanja. Također, kao što je pokazano u poglavlju 1.2, intenzitet Ramanovog raspršenja ovisi o četvrtoj potenciji frekvencije ν_0 upadnog EM zračenja što je dodatan razlog da je velika većina do sad objavljenih istraživanja SERS tehnikom koristila pobudu iz vidljivog područja. Međutim, takvo upadno zračenje u interakciji s adsorbiranim molekulama može dovesti do fotokemijskih reakcija kao što su fotodisocijacija i fotodesorpcija molekula, kao i do fluorescencije adsorbiranih molekula tj. onih molekula koje se ne nalaze u prvom sloju do metala ili koje nisu adsorbirane na površinu metala. Navedeni procesi mogu ostaviti "otiske" u SERS spektru promatranog sustava pa je npr. fotodisocijacija organskih molekula karakterizirana s poznatim vrhovima (eng. *cathedral peaks*) na ~ 1360 i $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ koji dolaze od amornog ugljika. Prema tome, za proučavanje osjetljivih bioloških molekula, potrebno je u SERS eksperimentima koristiti pobude iz blisko infracrvenog područja u kojem su apsorpcija i raspršenje minimalni za većinu biomolekula [169]. Upotrebom lasera valne duljine 1064 nm izbjegavaju se fotokemijske reakcije i maksimalno reducira autofluorescencija pozadine. Zbog spomenutih prednosti, postoji potreba za prilagodbom SERS podloga blisko infracrvenoj pobudi te su izvršena mnoga istraživanja u tom smjeru [170–175]. Budući da intenzitet SERS signala većinom ovisi o plazmonski potpomognutom pojačanju tj. o preklapanju valne duljine pobude i rezonancije površinski lokaliziranih plazmona, a manje o ovisnosti o četvrtoj potenciji frekvencije, NIR aktivne metalne nanočestice poput zlatnih nanoštapića su ključne za uspješno širenje SERS istraživanja u tom spektralnom području.

4.2.5 Porozni silicij kao podloga za SERS

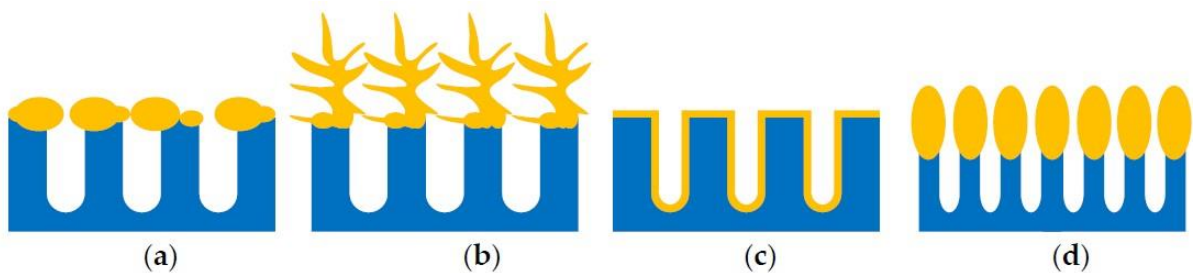
Snažna ovisnost SERS pojačanja o tipu i geometrijskim svojstvima metalnih nanostrukture kao SERS podloga bila je inspiracija mnogim istraživanjima koja su bila usmjerena na optimizaciju tih podloga različitim postupcima [176]. Idealna SERS podloga trebala bi pokazivati jaki EF jednoliko po cijeloj površini, biti kemijski stabilna te imati mogućnost da bude proizvedena jeftino i reproducibilno [97]. Iako je tijekom razvoja SERS tehnike i nanoznanosti postignut značajan napredak u poboljšanju i optimizaciji SERS podloga, kvantitativna analiza SERS-a i njegova praktična primjena u npr. kliničkim ili tehnološkim ispitivanjima još uvijek su otežani nedostatkom učinkovitih supstrata koji bi udovoljili svim gore spomenutim zahtjevima [177].

Općenito se SERS podloge mogu podijeliti u 3 velike grupe [30]:

- a) Suspencije metalnih nanočestica tj. koloidne suspencije koje se sastoje od uniformno dispergirane faze u disperznom mediju. Koloidi su najčešće korišteni SERS supstrati, a pripremaju se brzom i jednostavnom metodom - kemijskom redukcijom metalnih soli. Najveći problemi koloida su njihova stabilnost te tendencija agregacije nanočestica koja čini SERS signal nestabilnim i/ili slabo ponovljivim.
- b) Nanostrukture proizvedene izravno na čvrstim podlogama tj. neravne metalne površine na kojim je SERS efekt prvotno i otkriven. Najčešće se proizvode elektrokemijskim putem, ali se sve rjeđe koriste zbog otkrića jednostavnijih i reproducibilnijih metoda.
- c) Metalne nanočestice imobilizirane na čvrstim supstratima tj. uređeni i neuređeni metalni filmovi. Uređeni se metalni filmovi dobivaju litografskim metodama pa su shodno tome i izrazito reproducibilni, ali je njihov nedostatak razmjerno dugotrajna i skupa proizvodnja. Neuređeni metalni filmovi (kontinuirani ili diskontinuirani) dobivaju se raznim depozicijskim metodama od kojih je najjednostavnija sušenje dobivenog koloida na određenom supstratu. Prednost im je jednostavnost procedure, ali je nedostatak slaba kontrola procesa depozicije te, posljedično tome, lošija reproducibilnost podloga.

U ovome radu je kao SERS podloga korišten metalom obložen porozni silicij što po danoj klasifikaciji pripada trećoj grupi navedenih podloga. Prve upotrebe poroznog silicija kao

predložka za proizvodnju SERS-aktivne podloge dogodile su se 2003. i 2004. godine [178,179] s idejom da se iskoristi njegova velika specifična površina koja može primiti puno veći broj metalnih nanočestica u odnosu na standardne ravne podloge poput stakla. Zbog jeftinog i jednostavnog pristupa izrade SERS podloge, ovi radovi pokrenuli su intenzivna istraživanja i razvoj SERS-aktivnih podloga temeljenih na pSi predlošku koja traju do današnjih dana te su izvrsno sažeti u nedavno objavljenom revijalnom članku [180]. U navedenim istraživanjima prvenstveno je korišteno inherentno svojstvo poroznog silicija da mu morfologija površine ovisi o parametrima jetkanja, što je objašnjeno u trećem poglavlju ove disertacije. Morfologija površine zatim određuje i morfologiju deponiranih metalnih nanostrukture. U literaturi se mogu naći razni oblici sintetiziranih metalnih struktura na poroznom siliciju (Slika 32) čiji način dobivanja ovisi o više parametara poput navedene morfologije pSi ovisne o uvjetima anodizacije, zatim dopiranjju i vrsti pSi te o metodi i uvjetima depozicije metala.

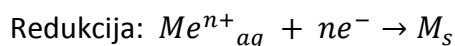
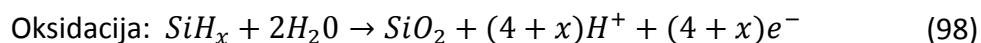
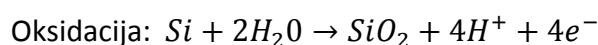


Slika 32. Shematski izgled plazmonske strukture formirane na pSi: a) metalne nanočestice b) metalni dendriti na vanjskoj površini poroznog sloja c) uniforman sloj metala koji oblaže cijelu specifičnu površinu pSi d) ovalne nanočestice na vrhu silicijskih nanožica [180].

Postoje mnogobrojne metode deponiranja plazmonske metalne nanostrukture na pSi koje se dijele na suhe (eng. *dry*) i mokre procese (eng. *wet process*) [180,181]. Suhi procesi uključuju vakuumsko isparavanje metala, rasprašivanje metala (eng. *sputtering*), fizičku depoziciju metala iz parovitog stanja (eng. *physical vapor deposition*) i pulsnu lasersku ablaciju, dok mokri procesi uključuju termičku dekompoziciju, depoziciju iz koloida hlapljenjem (eng. *drop coating*), kemijsku i elektrokemijsku depoziciju te, daleko najčešću tehniku, metodu uranjanja (eng. *immersion plating* ili *dip coating*).

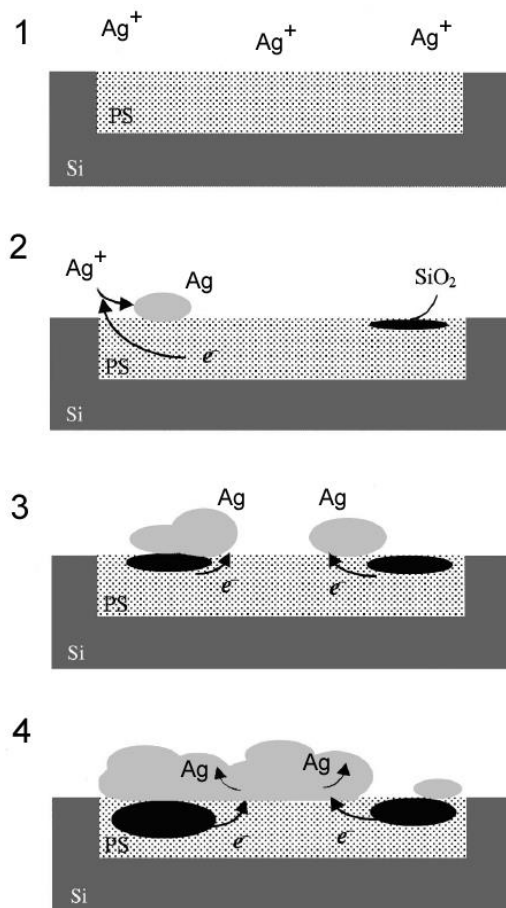
Depozicija uranjanjem najpopularnija je metoda depozicije metalnih nanočestica na pSi zbog jednostavnosti i niske cijene, ali i jer ne zahtijeva ni posebnu eksperimentalnu opremu, ni visoke temperature ili osvjetljenje, ni vakuum niti primjenu vanjskog potencijala [182]. Također, metodom je moguće kontrolirati morfologiju nanočestica preciznim mijenjanjem

uvjeta depozicije od kojih su najvažniji duljina trajanja uranjanja i koncentracija metalne soli [183,184]. Metoda koristi inherentno svojstvo velike specifične površine pSi (a time i velikog broja dostupnih elektrona i površinskih stanja) da pri imerziji u vodene otopine metalnih soli spontano reducira metalne ione koji imaju pozitivni redukcijski potencijal u odnosu na vodik [185]. S obzirom da su metali s tim svojstvom zlato, srebro i bakar koji su ujedno i SERS-aktivni metali, depozicija uranjanjem pruža vrlo isplativ način proizvodnje pouzdanih SERS-aktivnih podloga od poroznog silicija. Uranjanjem pSi u vodene otopine metalnih soli događa se istovremena redukcija metalnih iona i oksidacija poroznog silicija putem vezanih redoks reakcija:



gdje M označava određeni metal, a indeksi "aq" i "s" njegovu vodenu otopinu odnosno kristalinično stanje. Kao što je slikovito prikazano na Slici 33, depozicija metala (srebra u prikazanom slučaju) istovremeno se događa na raznim mjestima po čitavoj površini pSi. Depozicija ipak nije posve nasumična već ovisi o morfologiji pSi budući da su preferirane lokacije depozicije različiti površinski defekti poput ogrebotina, neravnina itd. [185]. Prema tome, depozicija metala na pSi puno je brža i izraženija u odnosu na cSi koji ima glatku površinu bez puno površinskih defekata.

S druge strane, zlatni nanoštapići su nesumnjivo najčešće korištene anizotropne čestice kao SERS podloge [103]. U većini slučajeva se SERS mjerenja s zlatnim nanoštapićima vrše dok su oni u formi koloida. Depozicija nanoštapića (ali i drugih nanočestica) iz koloida na čvrsti supstrat njihovim sušenjem nije česta jer takva metoda obično dovodi do neujednačene distribucije nanoštapića na podlozi, ali i neželjene kontaminacije dobivene SERS podloge koja dolazi od produkata nastalih pri sintezi nanoštapića [186]. Međutim, takva depozicija je i izuzetno jednostavna metoda koja, uz pažljivo odabrane parametre depozicije poput koncentracije i volumena koloida te vremena njegovog sušenja na čvrstom supstratu, može dovesti do efikasne SERS podloge s mnoštvom nasumično raspodjeljenih žarišta [186,187]. Također, neželjene produkte nastale u pripremi koloida (prvenstveno CTAB molekule za zlatne nanoštapiće) moguće je eliminirati višestrukim centrifugiranjem i razrijeđivanjem u ultračistoj vodi.



Slika 33. Proces nastanka nanostrukturnog srebrnog filma na poroznom siliciju. U prvom koraku srebrni ioni su slobodni u otopini srebrova nitrata. Redukcijom srebrnih iona i oksidacijom poroznog silicija nastaje srebro i silicijev oksid. Taj proces se nastavlja te se ubrzo stvara mnoštvo srebrnih nanočestica te, s vremenom, nanostrukturni srebrni film [13].

Poglavlje 5. Materijali i metode

5.1 Izrada fotoničkih kristala od poroznog silicija

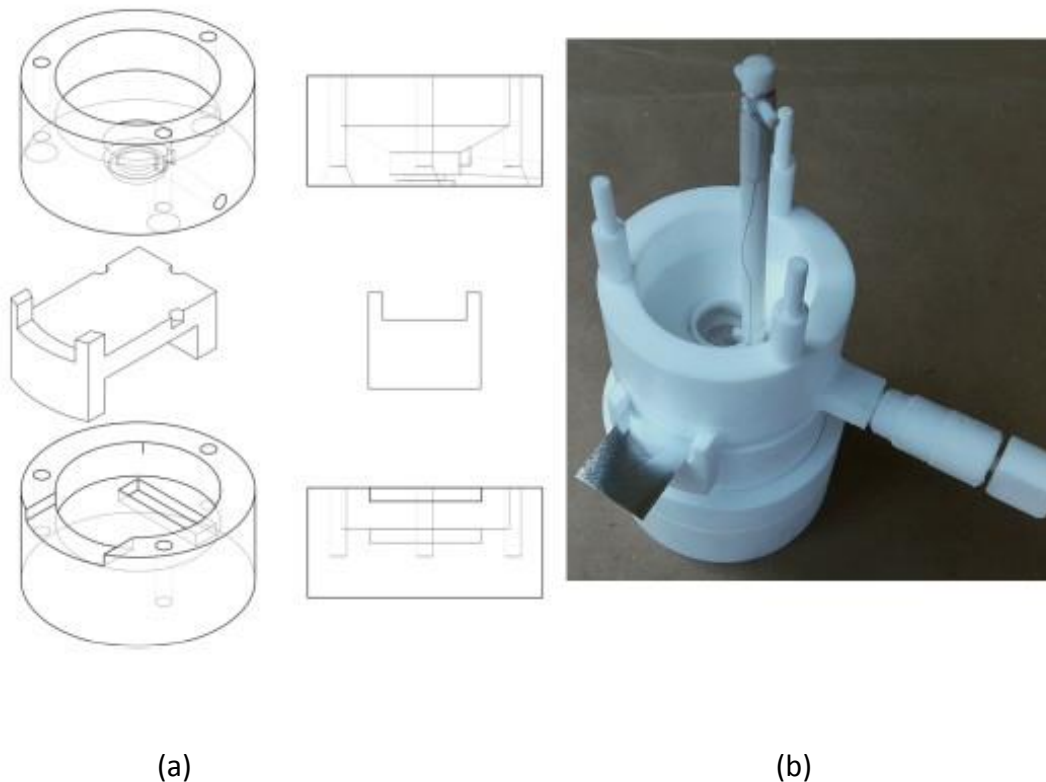
Silicijeve pločice (eng. *wafers*) korištene za izradu poroznog silicija u ovom radu su komercijalno dostupne (Prime Wafers, Netherlands) pločice p-tipa kristalnog silicija dobivene Czochralski metodom. Pločice su visoko dopirane borom ($0,001 - 0,002 \Omega \text{ cm}$ tj. s koncentracijom dopanata od $0,6$ do $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), imaju kristalnu orijentaciju (100) i debljinu (525 ± 25) μm , a polirane su s jedne strane. Neposredno prije anodizacije, silicijeve pločice izrezane su na uzorke - kvadratiće površine od otprilike 4 cm^2 te isprane u acetonu u svrhu uklanjanja organskih nečistoća.



Slika 34. Silicijeva pločica i izrezani uzorci – kvadratići površine $\sim 4 \text{ cm}^2$ spremni za jetkanje.

Postupak elektrokemijskog jetkanja izvodio se u anodizacijskoj ćeliji kućne izrade [188] napravljene od Teflona koji je otporan na fluorovodičnu kiselinu (HF). U kratkim crtama, komorica se sastoji od dva dijela: baze na koju se montira platforma koja nosi uzorak i od gornje ćelije u koju se ulijeva elektrolit i u koju se stavlja platinska elektroda. Na platformu se

stavlja aluminijska folija koja služi kao električni kontakt sa pločicom cSi. Zatim se stavlja pločica kristalnog silicija te se na njenu poliranu stranu pažljivo položi O-brtva, također otporna na HF, koja osigurava nepropusnost komorice na curenje HF-a. Površina pločice cSi izložena elektrolitu, određena unutarnjim promjerom O-brtve, je otprilike $2,5 \text{ cm}^2$. Gornji dio komorice sastoji se od bazena za elektrolit, prstenastog otvora za brtvljenje, odvoda sa ventilom te udubljenja za platinsku elektrodu. Platinska elektroda izrađena je u obliku horizontalne mrežice površine nešto veće od površine silicijeve pločice izložene jetkanju što je nužan elektrokemijski uvjet za postizanje homogenog toka električne struje kroz elektrolit do površine silicijske elektrode. Važno je napomenuti da je visina platinske elektrode iznad pločice kristalnog silicija fiksirana navedenim udubljenjem na otprilike 5 mm što je bilo izuzetno važno za reproducibilnost izrade uzoraka.



Slika 35. (a) Shema komorice za jetkanje kućne izrade. (b) Komorica u sastavljenom obliku [188].

U svim je eksperimentima kao elektrolit korištena otopina 40 wt% (maseni udio) fluorovodične kiseline u vodi (Sigma-Aldrich, Njemačka) i 96% v/v (volumni udio) etilnog alkohola u vodi (Gram-Mol, Hrvatska), pomiješana u volumnom omjeru 3 prema 1. Prisustvo etanola kao surfaktanta koji smanjuje površinsku napetost elektrolita nužno je za bolju

površinsku homogenost uzoraka jer se time dobiva bolje vlaženje površine jetkanog sloja i infiltracija elektrolita unutar pora. Također, etanol smanjuje proizvodnju vodikovog plina kao produkta reakcije jetkanja što je bitno jer mjehurići vodika mogu zapinjati na platinskoj elektrodi te s vremenom povećavati pad napona u strujnom krugu. Pri svakoj anodizaciji korišteno je 10 do 15 mL navedenog elektrolita koji se ulijevao u bazen za elektrolit iz prethodno pripremljene otopine čuvane u posebnoj plastičnoj boci većeg volumena.

Aluminijska folija s uzorkom na njoj spaja se na pozitivan pol i služi kao anoda dok se platinska elektroda spaja na negativan pol izvora. Kao izvor električne struje korišten je vrlo precizni strujno-naponski izvor (2601B SourceMeter, Keithley Instruments, USA) kontroliran uz pomoć LabVIEW (National Instruments, USA) kompjuterskog programa [189]. Pad napona na sustavu platinska elektroda-elektrolit-pločica cSi dodatno se kontrolirao pomoću digitalnih multimetara UT60E (Uni-Trend Technology, Kina). Cijeli proces jetkanja odvijao se u digestoru kućne izrade kako bi se odstranile vrlo toksične pare fluorovodične kiseline (Slika 36).

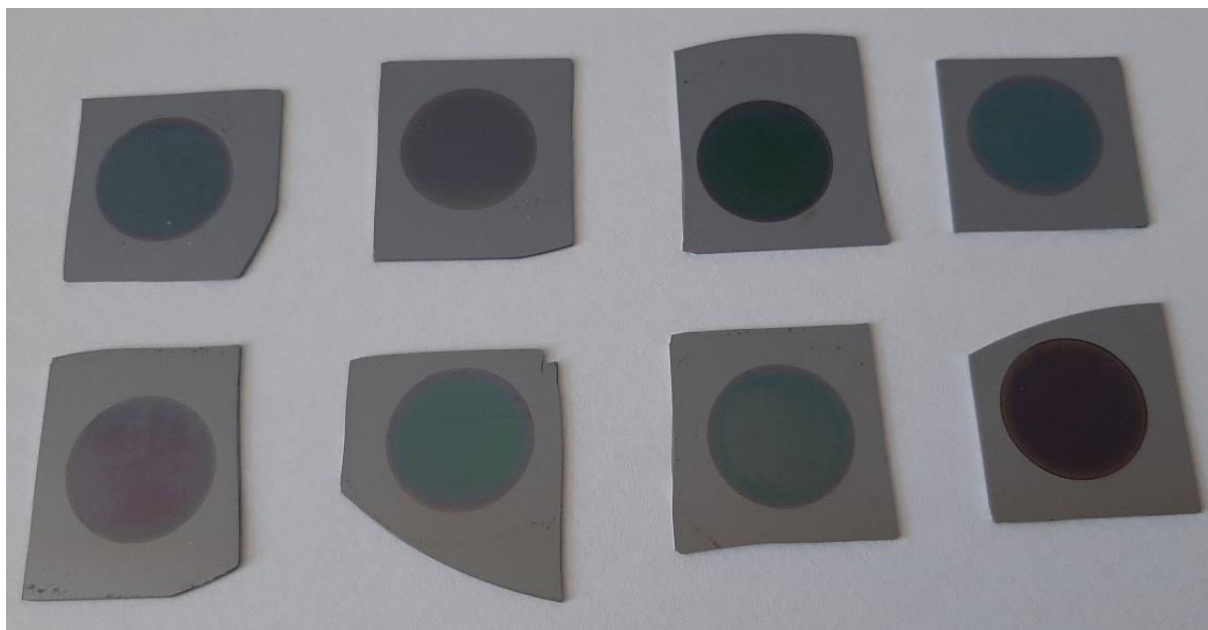


Slika 36. Eksperimentalni postav za izradu poroznog silicija koji, između ostalih elemenata, uključuje i: digestor, anodizacijsku ćeliju, električni izvor Keithley 2601B SourceMeter, multimetre i kompjuter s Labview programom [13].

Da bi se dobile čiste površine pločica kristalnog silicija prije izrade osjetljivih optičkih filtera - fotoničkih kristala od poroznog silicija (PhC pSi), korištena je procedura "prehodnog pročišćavanja" (eng. *precleaning*) koja uključuje 30 sekundi elektrokemijskog jetkanja uzorka vrlo jakom gustoćom struje od 200 mA/cm^2 i zatim otapanje dobivenog poroznog sloja u razrijeđenoj otopini kalijeva hidroksida ($\sim 1 \text{ M KOH}$). Ovim se čišćenjem znatno povećava reproducibilnost dobivenih uzoraka te se ne stvara površinski mikroporozni sloj u literaturi poznat i kao parazitski sloj (eng. *parasitic surface film*) [23,190] što je izrazito važno i za homogenu i reproducibilnu depoziciju metala na porozni silicij [191].

Uzorci standardnog poroznog silicija dobiveni su anodizacijom konstantnim gustoćama struja od $25,5$ i $50,5 \text{ mA/cm}^2$ uz trajanje anodizacije od 200 s . Napravljene su i dvije skupine uzoraka PhC pSi – *rugate* filtera (RF): prvoj skupini je gustoća struje varirana između 1 i 100 , a drugoj između 10 i 50 mA/cm^2 . Periodi sinusoidalnog signala prve skupine mijenjani su u rasponu između $4,6$ i $4,9 \text{ s}$, dok su drugoj skupini periodi mijenjani u rasponu od 6 do $7,2 \text{ s}$. Broj ponavljanja sinusoidalnog signala je za obje skupine bio između 40 i 80 puta. Ovim uvjetima dobivena je poroznost uzoraka između 55 i 65% , određena jednostavnom gravimetrijskom metodom [23]; mjerenjem masa uzoraka na laboratorijskoj vagi XS204 rezolucije $10 \mu\text{g}$ (Mettler-Toledo, USA). Slika 37 predstavlja primjere izgleda fotoničkih kristala od poroznog silicija *rugate* tipa dok Tablica 2 rezimira karakteristike uzoraka običnog poroznog silicija i *rugate* filtera korištenih u ovom radu.

Nakon jetkanja, svi su uzorci dvaput isprani u etanolu i jednom u pentanu. Ispiranje ćelije sastoji se od uklanjanja tekućine pipetom i nadomještanja nove tekućine. Uzorci su držani pet minuta u pentanu, tekućini vrlo niske površinske napetosti koja ne pokazuje kemijsku interakciju s pSi, u svrhu maksimalnog smanjenja kapilarnog naprezanja koje može oštetiti fini porozni sloj. Zatim su uzorci pažljivo osušeni blagim mlazom dušika dok sva tekućina nije isparila s površine uzorka. Izrazito je važno (još jednom) napomenuti da su ovako pripremljeni uzorci pSi ostali vezani s bazom od kristalnog silicija koja se nalazi ispod poroznog sloja.



Slika 37. Fotografije *rugate* filtera dobivenih variranjem gustoće struje jetkanja i perioda sinusoidalnog signala. Dobivena površina poroznog sloja je približno $2,5 \text{ cm}^2$, a površina cijele pločice silicija je približno $2 \times 2 \text{ cm}^2$.

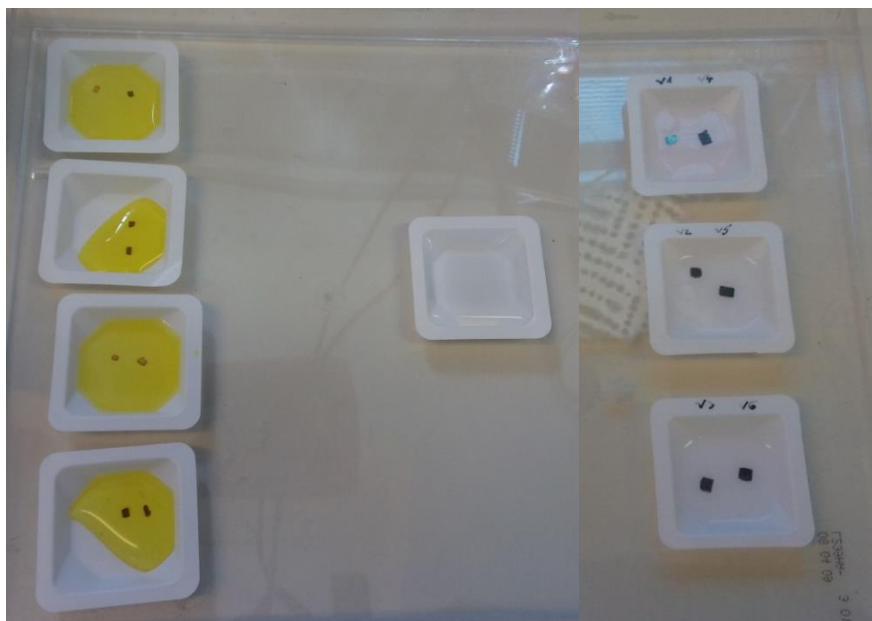
Tablica 2. Uvjeti jetkanja korištenih uzoraka poroznog silicija i fotoničkih kristala od poroznog silicija			
Uzorak	Period [s]	$J \text{ [mA/cm}^2\text{]}$	broj perioda
pSi S1	<i>n/a</i>	50,5	<i>n/a</i>
RF S1	4,6	1 – 100	40
RF S2	4,7	1 – 100	40
RF S2a	4,7	1 – 100	80
RF S3	4,8	1 – 100	40
RF S4	4,9	1 – 100	40
pSi T1	<i>n/a</i>	30	<i>n/a</i>
RF T1	6	10 – 50	40
RF T2	6,4	10 – 50	40
RF T3	6,8	10 – 50	40
RF T4	7	10 – 50	40
RF T5	7,2	10 – 50	40

5.2 Sinteza nanočestica srebra i zlata na uzorcima PhC pSi metodom uranjanja

Sinteza nanočestica srebra i zlata na površini pSi rađena je jednostavnom procedurom - imerzijom uzoraka poroznog silicija u vodene i etanolne otopine komercijalno dostupnih metalnih soli srebrova nitrata (Sigma-Aldrich, Njemačka; AgNO_3) i aurokloridne kiseline (Alfa Aesar, SAD; HAuCl_4). Netom prije imerzije, uzorci pSi mehanički su dijamantrnim nožem izrezani na male komadiće površine oko 1 do 2 mm^2 , uronjeni par minuta u 2 wt% otopinu fluorovodične kiseline da bi se uklonio površinski sloj oksida te isprani u etanolu. Srebrne i zlatne nanostrukture nastale su na površini poroznog sloja uranjanjem uzoraka u 10^{-2} M koncentracije metalnih soli AgNO_3 i HAuCl_4 . Vrijeme uranjanja u otopine sobne temperature varirano je od jedne do 35 minuta. Ovako pripremljene SERS-aktivne podloge isprane su u vodi i osušene blagim mlazom dušika. Kad je bilo potrebno, srebrom obloženi uzorci poroznog silicija uronjeni su u 10 mM otopinu klorovodične kiseline na desetak sekundi kako bi se uklonile adsorbirane nečistoće na velikoj specifičnoj površini uzoraka., nastale tijekom njihove pripreme i čuvanja.



Slika 38. Način čuvanja uzoraka fotoničkih kristala od poroznog silicija izrezanih na male komadiće površine 1 do 2 mm^2 .



(a)

(b)

Slika 39. Dobivanje SERS podloga uranjanjem uzoraka fotoničkih kristala od poroznog silicija u $10^{-2} M$ koncentracije metalnih soli a) HAuCl_4 i b) AgNO_3

5.3 Sinteza zlatnih nanoštapića i njihova depozicija na uzorcima PhC pSi

Zlatni nanoštapići sintetizirani su protokolima razvijenim od Scarabelli et al. [133] i Sanchez-Iglesias et al. [192] uz male promjene koje su opisane u nastavku. Sinteze su rađene u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju Zavoda za kemiju materijala Instituta Ruđer Bošković.

U prvoj korištenoj proceduri (P1), autora Scarabelli et al., rade se dvije otopine sjemena zlatnih nanosfera. Prva otopina sjemena dobiva se dodavanjem $0,1 \text{ mL}$ aurokloridne kiseline koncentracije $0,05 \text{ M}$ u 20 mL $0,25 \text{ mM}$ trinatrijevog citrata (Sigma-Aldrich, Njemačka) na temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Zatim se $0,6 \text{ mL}$ 100 mM svježe pripremljenog natrijevog borhidrida (Sigma-Aldrich, Njemačka) brzo ubacuje u navedenu otopinu pod miješanjem na magnetskoj miješalici od preko 1400 revolucija po minuti (RPM). Nakon dvije minute, brzina se smanjuje na 400 RPM te se otopina miješa daljnjih 40 minuta. Zatim se otopina istovremeno grije na otprilike $45 \text{ }^\circ\text{C}$ i nastavlja miješati istom brzinom još 15 minuta prije upotrebe. Druga otopina sjemena dobiva se miješanjem 3 mL ultračiste Millique (MQ) vode s 2 mL

surfaktanta cetiltrimetilamonijev bromida (Alfa Aesar, SAD) koncentracije 0,1 M i s 12,5 μ L HauCl_4 koncentracije 0,05 M na temperaturi od 25 °C. Otopina se ohladi na 22 °C te se u nju doda 12,5 μ L askorbinske kiseline (AcrosOrganics, SAD) koncentracije 0,1 M uz ručno miješanje. Posljednji korak je dodavanje 0,835 mL prve otopine sjemena uz ručno miješanje te ostavljanje konačne otopine na 22 °C otprilike 3 sata bez diranja.

Otopina za rast dobiva se u nekoliko koraka. Prvo se na sobnoj temperaturi pomiješa 40 mL 0,1 M CTAB s 460 mL MQ vode. U dobivenu otopinu dodaje se 1,25 mL 0,05 M HauCl_4 te se otopina ohladi na 20 °C. Zatim se u otopinu dodaje 1,56 mL 0,1 M askorbinske kiseline te se ona ručno promiješa dok ne postane bezbojna. U otopinu se nadalje dodaje 0,65 mL druge otopine sjemena i ručno promiješa. Konačno se dobivena otopina ostavlja preko noći na 20 °C bez diranja, zaštićena od svjetlosti aluminijskom folijom.

Postupkom P1 dobiva se do 30% zlatnih nanoštapića s omjerom duljine i širine između 6 i 7, tj. s rezonancijom površinski lokaliziranih plazmona između 1000 i 1100 nm. U svrhu odvajanja nanoštapića od drugih produkata sinteze, koristi se metoda flokulacije – izdvajanja koloidnih nanočestica nakupljanjem u nakupine čestica do veličine pri kojoj dolazi do taloženja. To znači da se željeni nanoštapići natalože na dnu staklene boce, dok svi ostali produkti sinteze ostanu u supernatantu. Flokulacija se postiže dodavanjem 70 mL surfaktanta cetiltrimetilamonijev klorida (Sigma-Aldrich, Njemačka; CTAC) s koncentracijom 0,75625 M u dobivenu otopinu rasta. Otopina se zatim homogenizira ručnim miješanjem te se ostavlja barem 16 sati bez diranja. Naposljetku se supernatant pažljivo ispipetira, dok se "pročišćeni" talog redisperigira u 20 mL MQ vode i čuva u frižideru do upotrebe.

Početni korak druge procedure (P2), autora Sanchez-Iglesias et al., je priprema otopine ukupnog volumena 10 mL nastala miješanjem 0,6612 mL surfaktanta CTAC s koncentracijom 0,75625 M, 0,5 mL HauCl_4 koncentracije 0,05078 M, 5 mL trinatrijevog citrata koncentracije 10 mM i 3,838 mL MQ vode. Na ovaj se način dobiva otopina u kojoj su koncentracije CTAC, trinatrijevog citrata i HauCl_4 50 mM, 5 mM odnosno 0,25 mM. Otopina zlatnog sjemena priprema se brzom redukcijom navedene otopine HauCl_4 s 0,25 mL natrijevog borhidrida koncentracije 25 mM uz dvominutno miješanje na magnetskoj mješalici s 1400 RPM čime se boja otopine promijeni od žute do svijetlo smeđe. Nakon toga, bočica s otopinom zlatnog sjemena se zatvara i grije 100 minuta na temperaturi

od 80 °C uz lagano miješanje na magnetskoj miješalici (~300 RPM) čime se boja otopine polako mijenja od svijetlo smeđe, preko prozirno-crvenkaste do zagasito crvene. Nakon 100 minuta, ovako termalno obrađena otopina sjemena pohranjuje se na sobnoj temperaturi i stabilna je kroz duži vremenski period (> 15 dana).

Otopina za rast žućkaste boje, nastala miješanjem 250 mL surfaktanta CTAB s koncentracijom 8 mM i 0,625 mL HAuCl₄ koncentracije 50 mM, 15 se minuta miješa na magnetskoj miješalici (300 RPM) na temperaturi od 20 °C. Zatim se u nju dodaje 0,625 mL askorbinske kiseline koncentracije 100 mM te se otopina snažno ručno protrese dok ne postane bezbojna. U nastalu otopinu za rast dodaje se 0,31 mL otopine sjemena i opet se snažno ručno protrese te se nakon toga ostavi neometana preko noći, zaštićena od svjetlosti aluminijskom folijom, na temperaturi između 20 i 22 °C.

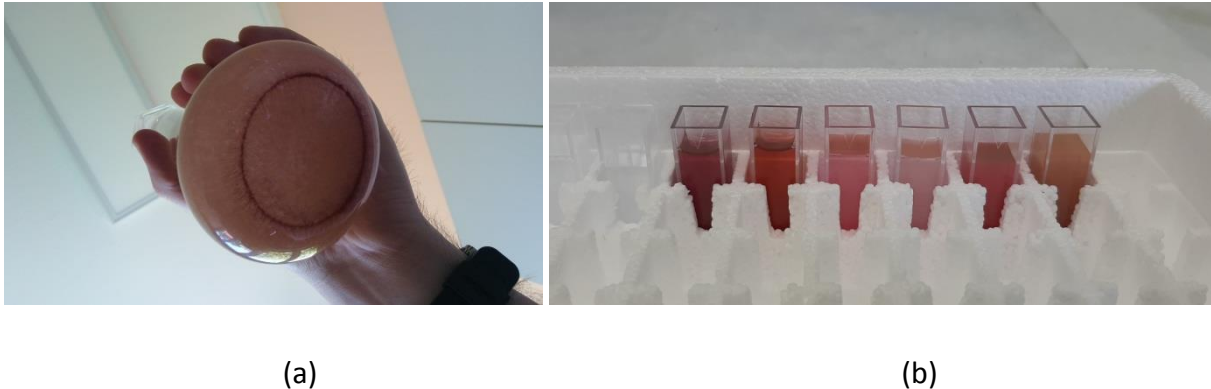


Slika 40. Dio kemijskog pribora korišten za sintezu zlatnih nanoštapica.

Nakon rasta od bar 16 h, sintetizirani zlatni nanoštapici (ali i nanočestice raznih oblika) natalože se na dnu staklene boce pa je potrebno jako pažljivo ispipetirati supernatant. Talog se zatim razrijedi u 10 mL MQ vode i stavi na centrifugu (Universal 320 Hettich GmbH; 8500 RPM, 15 minuta) u svrhu što većeg odvajanja CTAB surfaktanta. Nakon odvajanja supernatanta, centrifugirani talog se disperzira u 5 mL MQ vode i čuva u frižideru (< 5 dana) do karakterizacije ili upotrebe. Na Slici 40 prikazan je dio kemijskog pribora potreban

za sintezu, dok je na Slici 41 kao primjer prikazana fotografija dna otopine rasta s nataloženim zlatnim nanočesticama nakon 16 h rasta i fotografija zlatnih koloida različitih boja iz različitih stadija sinteze.

Depozicija taloga s zlatnim nanočesticama na PhC pSi vrši se metodom hlapljenja koloida tj. jednostavnim pipetiranjem malog volumena ($1 - 5 \mu L$ koloida) i njegovim nanošenjem na površinu poroznog sloja, nakon čega se nastala kapljica brzo osuši na zraku.



Slika 41. a) Zlatne nanočestice nataložene na dnu otopine za rast. b) Boja zlatnih koloida u različitim stadijima sinteze.

5.4 Transmisijska elektronska mikroskopija

Transmisijskim elektronskim mikroskopom (eng. *Transmission Electron Microscopy*; TEM) istraživana su morfološka svojstva sintetiziranih zlatnih nanoštapića. Za razliku od optičkih mikroskopa koji koriste fotone, elektronski mikroskopi za promatranje uzoraka koriste elektrone koji imaju mnogo manju De Broglievu valnu duljinu čime se dobiva sposobnost razlučivanja bolja od 1 nm . U TEM mikroskopiji crno-bijela slika uzorka dobiva se transmisijom elektronskog snopa kroz uzorak tj. fokusiranjem slabo-raspršenih ili nerasprišenih elektrona na fluorescentni zaslon. TEM uređaji rade u visokom vakuumu i koriste kompliciranu optiku (sustav elektromagnetskih leća i apertura) u svrhu dobivanja što pravilnije slike bez aberacija. Također potrebna je detaljna priprema uzoraka koji su ograničeni debljinom ($< 200 \text{ nm}$) i sposobnošću toleriranja vakuuma. Uzorci se prije snimanja uobičajeno deponiraju na bakrene mrežice s različitim debljinama folija (u ovisnosti o tipu uzorka) te se zatim bakrene mrežice postavljaju u posebno predviđene otvore na

samom mikroskopu. U ovom se radu koristio TEM uređaj JEM JEOL 1010 smješten na Zavodu za patologiju Medicinskog fakulteta u Zagrebu. Kao izvor elektrona uređaj koristi termoemisiju iz volframovog filameta spojenog na maksimalni radni napon od 100 *kV* čime se omogućava povećanje od 600 000 puta [193].



Slika 42. a) Transmisijski elektronski mikroskop JEOL JEM 1010. b) Koloidi zlatnih nanoštapica u različitim stadijima sinteze deponirani na bakrene mrežice.

5.5 UV-Vis-NIR spektroskopija

UV-Vis-NIR spektroskopijom u apsorpcijskom modu istraživana je spektralna ovisnost apsorpcije svjetlosti koloidne otopine sintetiziranih zlatnih nanoštapica. UV-Vis-NIR spektroskopijom u refleksijskom modu uz korištenje integrirajuće sfere istraživana je efikasnost refleksije fotoničkih kristala od poroznog silicija te optička svojstva srebrnih i zlatnih nanostrukture deponiranih na fotoničkim kristalima od poroznog silicija. Za snimanje UV-Vis-NIR spektara korišten je Shimadzu spektrometar model UV-3600 disperzivnog tipa s monokromatorom smješten na Institutu Ruđer Bošković. Spektrometar je opremljen s više izvora svjetlosti te s tri različita detektora: fotomultiplikatora za ultraljubičasto, vidljivo i dio blisko infracrvenog područja (200 – 870 *nm*), i InGaAS i PbS detektora za blisko infracrveno područje, čime se pokriva raspon od 200 do 2600 *nm*. Za kalibraciju detektora korištena je uobičajena BaSO₄ podloga koja pruža 100% refleksije u spektralnom području od interesa.



Slika 43. Shimadzu UV-Vis-NIR spektrometar model UV-3600, Institut Ruđer Bošković, Zavod za kemiju materijala [13].

5.6 Pretražna elektronska mikroskopija i EDS spektroskopija

Pretražnim elektronskim mikroskopom (*eng. Scanning Electron Microscope; SEM*) istraživana je morfologija uzoraka poroznog silicija dobivenih elektrokemijskim jetkanjem te morfologija zlatnih i srebrnih nanostrukture deponiranih na porozni sloj. SEM mikroskopi nude mogućnost snimanja relativno velikog područja na uzorku uz nekoliko različitih načina (modova) snimanja kompozicije i svojstava uzorka. U ovom se radu koristio SEM uređaj JEOL JSM-7000F smješten na Institutu Ruđer Bošković koji omogućava maksimalno povećanje od 500 000 puta i maksimalno razlučivanje od 1,2 nm pri radnom naponu od 30 kV.

U ovom uređaju se elektronski snop stvara emisijom elektrona pomoću polja (*eng. Field Emission; FE*), tj. kod kojeg elektroni nastaju tuneliranjem iz tankog kristala emitera (u našem slučaju volframa) pod utjecajem jakog električnog polja. Ovim principom proizvodi se elektronski snop male struje i promjera, ali velike prostorne razlučivosti slike. Slika površine uzoraka izrađuje se skeniranjem površine stabilnim elektronskim snopom, koji je ubrzan i fokusiran elektromagnetskim poljima, i zatim detektiranjem intenziteta elektrona izbijenih s

površine. Uzorci moraju biti u komori pod visokim vakuumom jer atmosferski plinovi raspršuju i atenuiraju zraku elektrona. Moguće je detektirati dvije vrste elektrona izbijenih s površine: unatrag raspršene elektrone i sekundarne elektrone izbijene iz elektronskog omotača atoma unutar uzorka. Elektroni se detektiraju scintilacijskim detektorom koji pretvara kinetičku energiju elektrona u fotone. Scintilacijski detektor spojen je na fotomultiplikator gdje se broj fotona povećava i do milijun puta. Slika dobivena na monitoru je zapravo mapa distribucije intenziteta (signala) sekundarnih elektrona dobivenog sa svake točke na površini uzorka. Priprema uzoraka za SEM je prilično jednostavna s obzirom da je jedini uvjet za formiranje slike taj da uzorci vode električnu struju što se postiže lijepljenjem uzoraka na obostrano-ljepljivu grafitnu traku koja služi kao provodni materijal.



Slika 44. Pretražni elektronski mikroskop Jeol JSM-7000F, Institut Ruđer Bošković, Zavod za kemiju materijala.

U sklopu navedenog SEM uređaja nalazi se i uređaj za energijski disperzivnu spektroskopiju X-zraka (*eng. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) koji, kao što mu i samo ime govori, služi za elementalnu analizu i/ili kemijsku karakterizaciju uzoraka. Princip rada uređaja je jednostavan i bazira se na činjenici da svaki element ima svoju jedinstvenu atomsku strukturu te, prema tome, i jedinstveni emisijski spektar. Emisija karakterističnih X-zraka iz uzorka dobiva se sudarima visoko-energetskih elektrona proizvedenih u pretražnom elektronskom mikroskopu s elektronima unutrašnjih ljusaka uzorka čime se ti elektroni izbijaju iz atoma. Pri tome elektroni iz viših energijskih nivoa u vanjskim ljuskama

popunjavaju upražnjena elektronska stanja uz emisiju X-zraka određenih energija. Energija pojedine X-zrake svojstvo je elektronske konfiguracije samog atoma te prema tome, mjereći energiju emitirane X-zrake, može se odrediti vrstu i broj prisutnih atoma uzorka.



Slika 45. Uzorci srebrom i zlatom obloženih PhC pSi prije snimanja pretražnim elektronskim mikroskopom.

5.7 Ramanova spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Fotoluminiscencija uzoraka poroznog silicija i fotoničkih kristala od poroznog silicija te aktivnost izrađenih SERS podloga od poroznog silicija mjereni su na Ramanovom modulu Fourier-Transform (FT) PerkinElmer GX spektrometra na Medicinskom fakultetu u Zagrebu. Ovaj uređaj koristi laser čvrstog stanja – kristal itrij-aluminijevog granata dopiran atomima trostruko ioniziranog neodimija (Nd:YAG) koji daje blisko infracrvenu pobudu valne duljine 1064 nm (9395 cm^{-1}).



Slika 46. PerkinElmer GX spektrometar Zavoda za fiziku i biofiziku, Medicinski fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Središnji dio FT-Raman spektrometar temelji se na Michelsonovom interferometru, uređaju čija je najjednostavnija shema prikazana na Slici 47. Upadni snop se na djelitelju zrake polovičnom refleksijom i transmitiranjem dijeli u dva dijela koja dalje dolaze do pomičnog i nepomičnog zrcala, a onda se na povratku na djelitelj zrake nanovo spajaju te, u ovisnosti o položaju pomičnog zrcala u trenutku refleksije koji uvjetuje razliku u duljini optičkog puta dvaju snopova, konstruktivno ili destruktivno interferiraju.

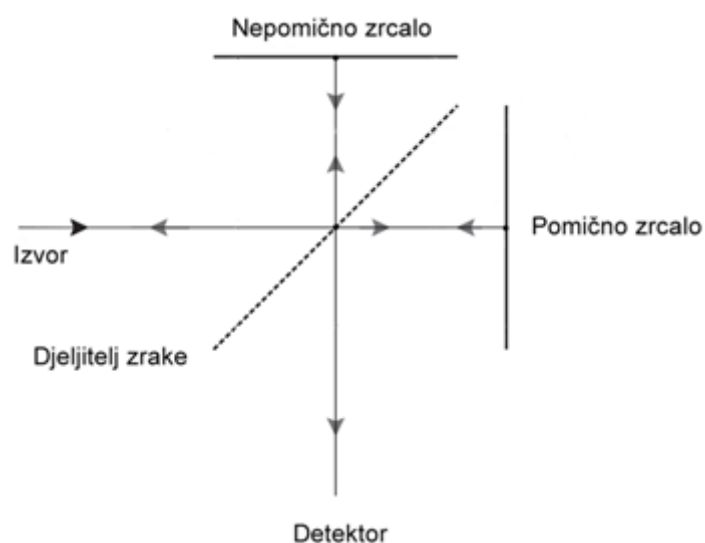
Konstantna brzina gibanja pomičnog zrcala modulira interferencijski oblik pa rezultirajući interferogram ima jedinstveno svojstvo da svaka izmjerena točka tj. promjena intenziteta skupljene zrake koja pada na detektor (funkcija položaja pomičnog zrcala) ima informaciju o frekvenciji Ramanovog raspršenja skupljenog iz uzorka [14]. Interferogram polikromatskog izvora može se napisati pomoću integrala:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu} \delta d\tilde{\nu} \quad (99)$$

gdje je $\tilde{\nu}$ valni broj, δ optička razlika puteva, $I(\delta)$ intenzitet na detektoru (interferogram), a $B(\tilde{\nu})$ spektar izvora na detektoru. Algoritmom Fourierove transformacije koju softver unutar uređaja direktno vrši interferogram se pretvara u uobičajeni Ramanov spektar pa se po tome ova metoda i zove Ramanova spektroskopija s Fourierovom transformacijom:

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos 2\pi \tilde{\nu} \delta d\delta = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) \cos 2\pi \tilde{\nu} \delta d\delta \quad (100)$$

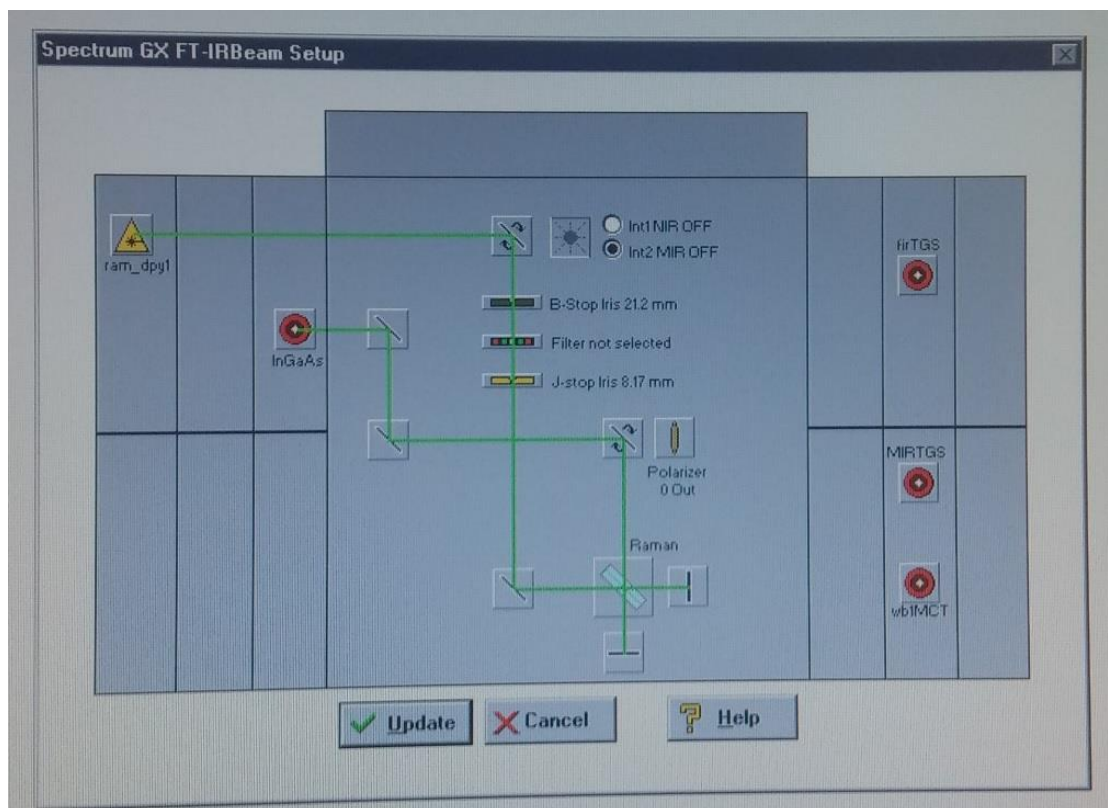
Rezolucija FT-Raman spektra ovisi o maksimalnoj duljini razlike puta dvaju razdijeljenih snopova što je inherentno svojstvo određenog uređaja, ali i o apodizacijskom faktoru koji se koristi pri Fourierovoj transformaciji. Na korištenom uređaju moguće je snimati spektre s rezolucijom između 0,2 i 64 cm^{-1} .



Slika 47. Shema Michelsonovog interferometra s izvorom, djeliteljem snopa, pomičnim i nepomičnim zrcalom te detektorom.

Upotreba interferometrijske optike u FT-Raman spektrometrima omogućava snimanje cijelog Ramanovog spektra odjednom čime se znatno smanjuje vrijeme snimanja u odnosu na disperzivne Ramanove spektrometre, ali mora se napomenuti da je vrijeme snimanja ipak puno sporije nego kod modernih Ramanovih spektrometara koji koriste CCD kamere kao detektore. Instrument koristi indij-galij-arsen (InGaAs) poluvodički fotodetektor bez potrebe za hlađenjem tekućim dušikom, a koji je osjetljiv do otprilike 1670 nm , tj. do Ramanovog pomaka od približno 3500 cm^{-1} . Na putu do detektora nalazi se i standardni dielektrični transmisijski filter koji se upotrebljava za zaustavljanje vrlo intenzivnog elastičnog Rayleighovog raspršenja, tj. koji ne propušta svjetlost u uskom području frekvencija oko frekvencije laserske pobude (eng. *stray light*). S ovim filterom moguće je snimati samo Stokes raspršenje s Ramanovim pomakom većim od 200 cm^{-1} . Također, instrument sadrži i interferencijski "notch" filter sa centralnom valnom duljinom od 632,8 nm budući da se

kalibracija pomaka valnih brojeva unutar FT-Ramana izvodi ugrađenim helij-neonskim (He-Ne) laserom čime se osigurava izuzetno velika točnost x-osi FT-Raman spektra.

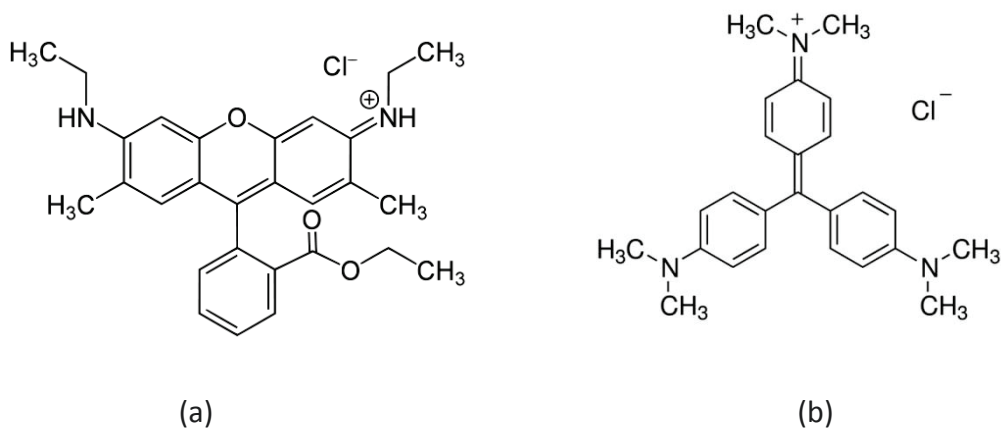


Slika 48. Shema prolaza laserske zrake kroz Ramanov modul PerkinElmer GX spektrometra.

5.8 Probne molekule za SERS

Efikasnost SERS podloga obično se testira pomoću dobro okarakteriziranih molekula s poznatim Ramanovim spektrima. U ovom su radu korištene komercijalno dostupne molekule Rodamin 6G (eng. *Rhodamine 6G*; R6G) i kristalvioleta (eng. *crystal violet*; CV) kupljeni od proizvođača Sigma-Aldrich, Njemačka. Važno je napomenuti da se korištene molekule bez dodatne kemijske modifikacije vežu na zlatne i srebrne nanočestice.

Rodamin 6G pripada skupini jako fluorescentnih rodaminskih boja, a najčešća mu je forma rodaminov 6G klorid, kemijske formule $C_{27}H_{29}ClN_2O_3$ [30] (Slika 49). Kristalviolet pripada skupini triarilmetanskih boja kemijske formule $C_{25}H_{30}ClN_3$ i ime je dobio po jarkoj ljubičastoj boji svojih vodenih otopina (Slika 50). Apsorpcijski maksimumi R6G i CV nalaze se na otprilike 524 odnosno 590 nm.



Slika 49. Kemijska struktura molekula a) Rodamina 6G i b) kristalvioleta.



Slika 50. Primjeri SERS uzoraka fiksiranih na predmetna stakalca i spremnih za snimanje na FT-Ramanovom spektrometru.

Kao početna (najviša) koncentracija navedenih molekula izabrana je $10^{-2} M$, pripremljena otapanjem praha molekula u etanolnoj ili 1:1 volumnoj koncentraciji ultračiste vode i etanola. Različite koncentracije ($10^{-3} M$ do $10^{-9} M$) molekula dobivene su uzastopnim razrjeđivanjem temeljnih otopina. SERS podloge uranjane su u $200 \mu L$ otopina navedenih koncentracija u vremenskom rasponu od 30 minuta do 24 sata. Nakon inkubacije, SERS podloge isprane su u vodi, ostavljene na zraku da se osuše te naposljetku fiksirane na predmetno stakalce. Važno je napomenuti da su sve navedene eksperimentalne procedure

izvedene na sobnoj temperaturi. MQ deionizirana voda ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$) korištena je u svim situacijama.

5.9 Uvjeti karakterizacije uzoraka

Raman i SERS mjerenja uzoraka napravljena su u geometriji povratnog raspršenja koristeći Nd:YAG 1064 nm laser s kontinuiranim valom na PerkinElmer GX FT-Raman spektrometru. Spektri su snimani rezolucijom od 4 cm^{-1} usrednjavajući 10 – 100 skenova u spektralnom intervalu 200 – 3500 cm^{-1} . Svi spektri snimani su dovoljno malom snagom laserskog snopa (100 – 500 mW) da bi se izbjeglo zagrijavanje i moguće uništavanje uzoraka. Promjer laserskog snopa bio je otprilike 0,25 mm. Svi SERS spektri prikazani u ovoj disertaciji dobiveni su usrednjavanjem minimalno četiri spektra s uzoraka proizvedenih i snimljenih s istim parametrima.

UV-Vis-NIR spektri uzoraka fotoničkih kristala od poroznog silicija i dobivenih SERS podloga snimljeni su u totalnom reflektirajućem modu s integriranom sferom, s upadnim kutem od 7 stupnjeva, rezolucijom 1 nm te u spektralnom području od 200 do 2400 nm. UV-Vis-NIR spektri koloida zlatnih nanoštapića snimljeni su u apsorpcijskom modu snimanjem spektralnog područja 200 – 1400 nm. Dio zlatnih koloida centrifugiran je 15 minuta na 8500 RPM prije snimanja UV-Vis-NIR spektroskopijom.

Strukturna svojstva uzoraka poroznog silicija, fotoničkih kristala od poroznog silicija i dobivenih SERS podloga snimljena su koristeći Jeol JSM-7000F pretražni elektronski mikroskop s emisijom elektrona pomoću polja (FE-SEM) s 5 – 15 kV ubrzavajućim naponima, 10 mm radne udaljenosti te pri povećanjima do 150 000 puta.

Morfološka svojstva sintetiziranih zlatnih nanočestica istraživana su na JEOL JEM 1010 transmisijskom elektronskom mikroskopu (TEM) koristeći 80 – 100 kV ubrzavajuće napone te pri povećanjima do 500 000 puta. Uzorci za TEM mikroskope dobiveni su pipetiranjem 1,5 μL ispitivanog koloida zlatnih nanočestica na bakrene mrežice s posebno debelim folijama.

Poglavlje 6. Rezultati i diskusija

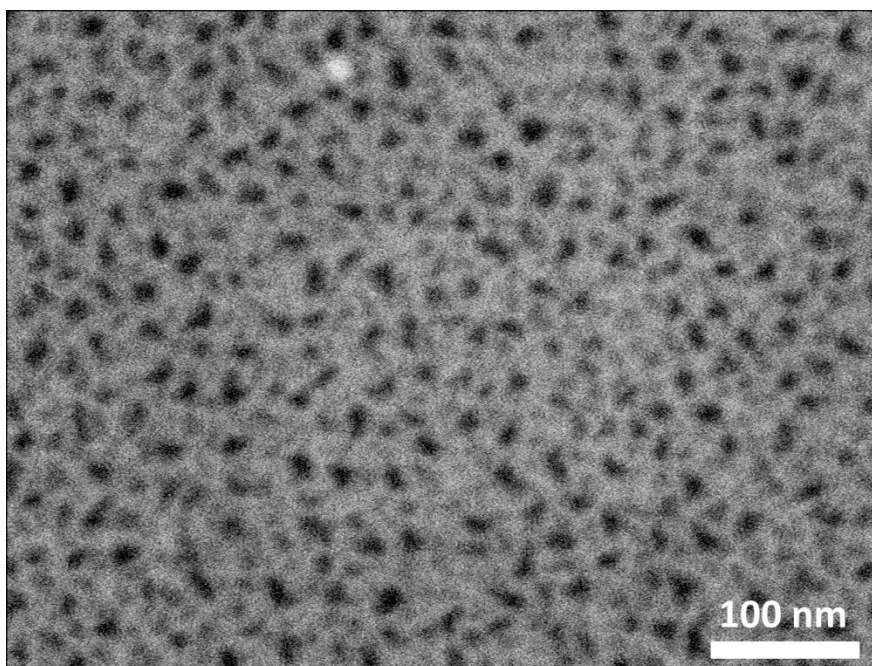
6.1 Luminiscencija kristalnog silicija

Tijekom procesa jetkanja kristalnog silicija nastaje porozni silicij čija debljina ovisi o parametrima jetkanja kao što su gustoća struje i vrijeme trajanja anodizacije. U većini primjena, debljina dobivenog izjetkanog sloja puno je manja od debljine pločice cSi pa se može reći da je kristalni sloj djeluje kao mehanička podrška poroznom sloju tj. kao njegova čvrsta baza. Povezanost poroznog i čvrstog kristalnog sloja jako je važna za tehnološke primjene kao što su SERS-aktivne podloge napravljene od poroznog silicija. Razlog tome je što se ovakve podloge mogu podijeliti na nekoliko uzoraka, a i njihova se površina može lako odrediti tijekom izrade prema zahtjevima korisnika. Štoviše, baza od cSi pruža mogućnost i za integriranje dobivenih SERS-aktivnih podloga s drugim uređajima na jednoj silicijskoj pločici [21].

Uzorci poroznog silicija pSi S1 i pSi T1 (Tablica 2) dobiveni su anodizacijom visoko dopiranih pločica kristalnog silicija ($0,001 - 0,002 \Omega \text{ cm}$) p-tipa s parametrima jetkanja koji su dali gustu mezoporoznu morfologiju površinskog poroznog sloja vidljivu na Slici 51 snimljenoj pretražnim elektronskim mikroskopom (FE-SEM). Jasno se uočavaju brojne pore s procijenjenim srednjim dimenzijama od $\sim 10 \text{ nm}$, a time i izuzetno velika specifična površina koju je jednostavnim postupcima moguće kemijski modificirati. Zbog male razlike u primijenjenoj gustoći struje jetkanja (uz sve ostale parametre jetkanja konstantne), oba uzorka imaju vrlo sličnu morfologiju pora – promjere pora i udaljenosti među njima, pa je prikazan samo izgled površine uzorka pSi S1.

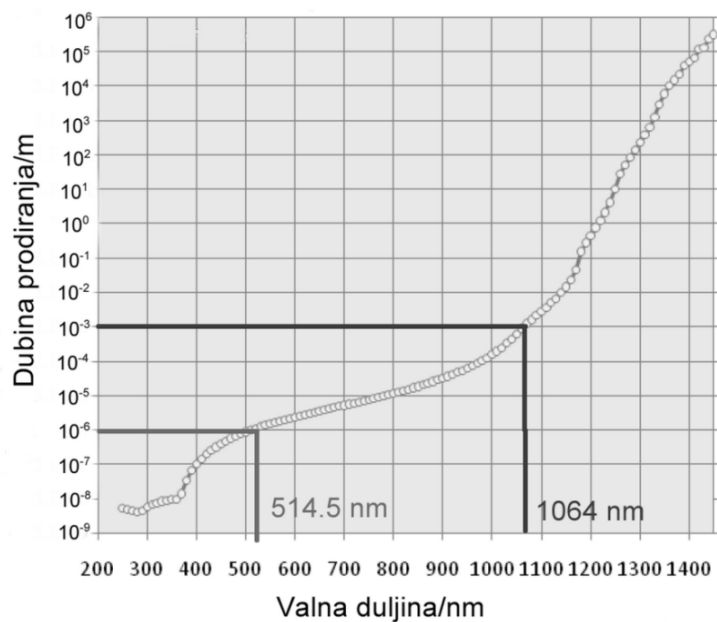
Jedna od prednosti korištenja visoko dopiranih pločica kristalnog silicija je njihov omski karakter kontakta s aluminijskom folijom tj. kontakt poluvodič-metal ima linearnu strujno-naponsku krivulju. Time se izbjeglo mukotrpano i/ili dugotrajno nanošenje homogenog sloja nekog metala na stražnju stranu pločice cSi (npr. nanošenjem srebrne paste ili Indij-Galij

eutektika nakon mehaničke abrazije površine pločice, ili evaporacijom određenog metala na površinu). Spomenuti omski karakter spoja pokazao se jako važnim jer su se u velikoj većini jetkanja dobivali homogeni porozni uzorci što nije uvijek slučaj pri korištenju slabo dopiranih pločica kristalnog silicija. Također, korištena kombinacija dopiranosti pločica i slabog razrijeđenja fluorovodične kiseline (32 wt%) daje mezoporoznu strukturu površine koja je po literaturi najčešće korištena za proizvodnju efikasnih SERS podloga napravljenih od pSi [180,194–196]. Uz sve to, korišteni uvjeti anodizacije pružaju mogućnost jetkanja velikim rasponom struja čime je moguće dobiti i veliku razliku poroznosti (tj. indeksa loma) koja će se pokazati izuzetno važnom za proizvodnju fotoničkih kristala od poroznog silicija.



Slika 51. FE-SEM slika mezoporozne površine uzorka pSi S1.

U ovom je radu korištena pobuda infracrvene valne duljine (1064 nm) čija je dubina prodiranja u silicij puno veća od dubine prodiranja pobuda vidljivih valnih duljina koje se tipično koriste u SERS mjerenjima [197]. Kao što se vidi na Slici 52, zbog malog apsorpcijskog koeficijenta kristalnog silicija (što implicira još manji apsorpcijski koeficijent kod poroznog silicija) u blisko infracrvenom području, dubina prodiranja je veća od 1 mm što znači da infracrvena svjetlost bez problema prodire i kroz porozni i kroz kristalni sloj silicija budući da je debljina korištenih komercijalnih silicijskih pločica $525\text{ }\mu\text{m}$. Također, mali apsorpcijski koeficijent podrazumijeva i da su efekti zagrijavanja uzoraka puno manje izraženi što je ponekad važno pri snimanju dobivenog osjetljivog poroznog sloja.



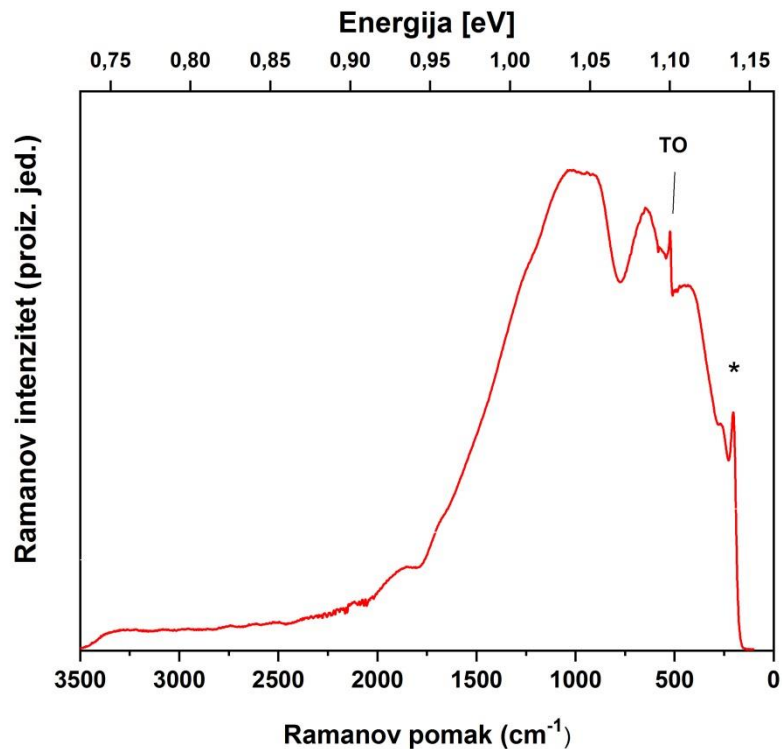
Slika 52. Dubina prodiranja laserske svjetlosti u silicij u ovisnosti o valnoj duljini svjetlosti. Dubina prodiranja se definira kao debljina za koju se intenzitet svjetlosti smanji na 36% ($1/e$) od svoje početne vrijednosti [13].

Energija fotona korištene blisko infracrvene svjetlosti je otprilike $1,165 \text{ eV}$ što je na sobnoj temperaturi nešto više od veličine energijskog procjepa kristalnog silicija ($\sim 1,115 \text{ eV}$), pa se snimanjem FT-Ramanovog spektra uzorka silicija svih vrsta (intrinzičnog, slabo i visoko dopiranog) inducira jaka međuvrpečana fotoluminiscenija - radijativna rekombinacija elektrona i šupljina kristalnog silicija [198–200].

Na Slici 53 prikazana je navedena, jako široka fotoluminiscenija uzorka pSi S1 s maksimumom intenziteta na otprilike $1,035 \text{ eV}$ koja skoro potpuno zasjenjuje jedini vrh kojeg je moguće razaznati – fononsku $O(\Gamma)$ vrpca kristalnog silicija. Ova vrpca ima maksimum intenziteta na $1,1 \text{ eV}$ što odgovara Ramanovom pomaku od $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$. Ostale vidljive vrpce su mnogo šire te su u literaturi [199,201] povezane s nečistoćama i naprezanjem na rubovima slojeva cSi. Vidljivo je i da luminiscenija, nakon naglog smanjenja između 1000 i 1750 cm^{-1} , polako ali sigurno opada prema velikim valnim brojevima Ramanovih pomaka. Također, korištena eksitacija ne može pobuditi vidljivu fotoluminisceniju poroznog sloja jer je energijski procjep pSi mnogo širi [13,21,200].

Odmah se uočava da zbog inducirane široke fotoluminiscenije vrpce kristalnog silicija, nije pogodno koristiti uzorke pSi koji se nalaze na bazi od cSi kao SERS-aktivne podloge pri blisko

infracrvenoj pobudi od 1064 nm. Zbog toga je potrebno na određeni način ukloniti doprinos kristalnog silicija. U literaturi postoji nekoliko metoda uklanjanja ove nepoželjne pozadine u FT-Ramanovim spektrima.



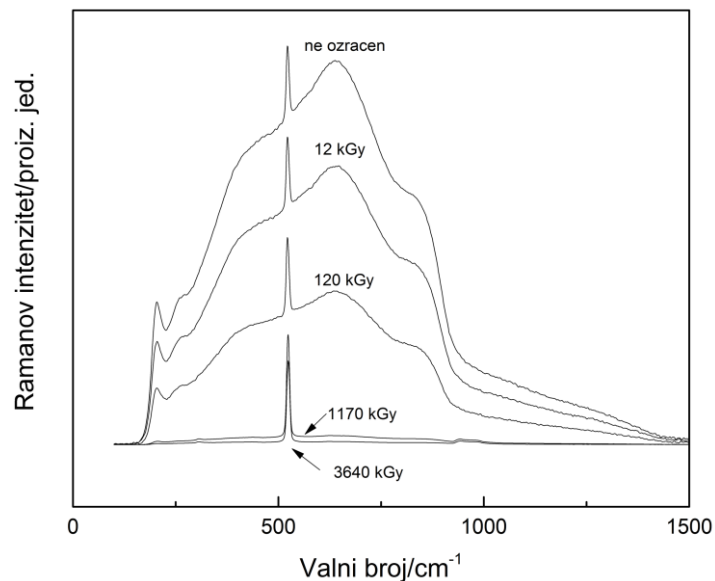
Slika 53. Karakteristični FT-Raman spektar poroznog silicija p-tipa na bazi od visoko dopiranog (0,001 – 0,002 $\Omega\text{ cm}$) kristalnog silicija. Osim široke fotoluminiscencije, vidljiva je i TO fononska vrpca na $\sim 520\text{ cm}^{-1}$.

Asterisk predstavlja instrumentalnu pogrešku.

Najlakši način je odvajanje (eng. *lift-off*) poroznog sloja od baze cSi tijekom završne faze jetkanja kratkim pulsem jake gustoće struje čime se na granici poroznog i kristalnog sloja događa elektropoliranje te se dobiva samostojeći porozni sloj (eng. *free-standing pSi*) [23]. Nažalost, tanki filmovi samostojećeg pSi su iznimno lomljivi i, prema tome, vrlo delikatni za upotrebu. Ova ih činjenica, uz zahtjev za robusnost SERS-podloga [177,202] čini nepovoljnim za praktičnu upotrebu.

Drugi način bio bi mehaničko mljevenje izjetkanih pločica kojim se stvara veliki broj površinskih defekata poput visećih veza – neradijativnih rekombinacijskih centara na površini komadića cSi koji efikasno gase luminiscenciju [21,23]. Ovim postupkom dobivaju se silicijeve membrane ili (pri dužem mljevenju) prašak koji nisu pogodni kao SERS-aktivne podloge.

Treći način bio bi izlaganje uzoraka gama zračenju. U [13] je pokazano kako se povećanjem vremena izlaganja zračenju izvora ^{60}Co tj. povećanjem apsorpcijske doze intenzitet fotoluminiscencije slabo dopiranog ($0,5 - 0,75 \Omega\text{cm}$) cSi p-tipa postupno smanjuje (Slika 54). Razlog tome su defekti unutar kristalne rešetke nastali duž puta visokoenergetskih gama fotona koji predstavljaju neradijativne centre rekombinacije. Problem ovog načina uklanjanja luminiscencije najviše leži u dugotrajnom vremenu izlaganja uzoraka gama izvoru. Za potpuno uklanjanje fotoluminiscencije, u ovisnosti o aktivnosti izvora i udaljenosti od istoga, ekspozicija uzoraka treba trajati od nekoliko dana do nekoliko tjedana.

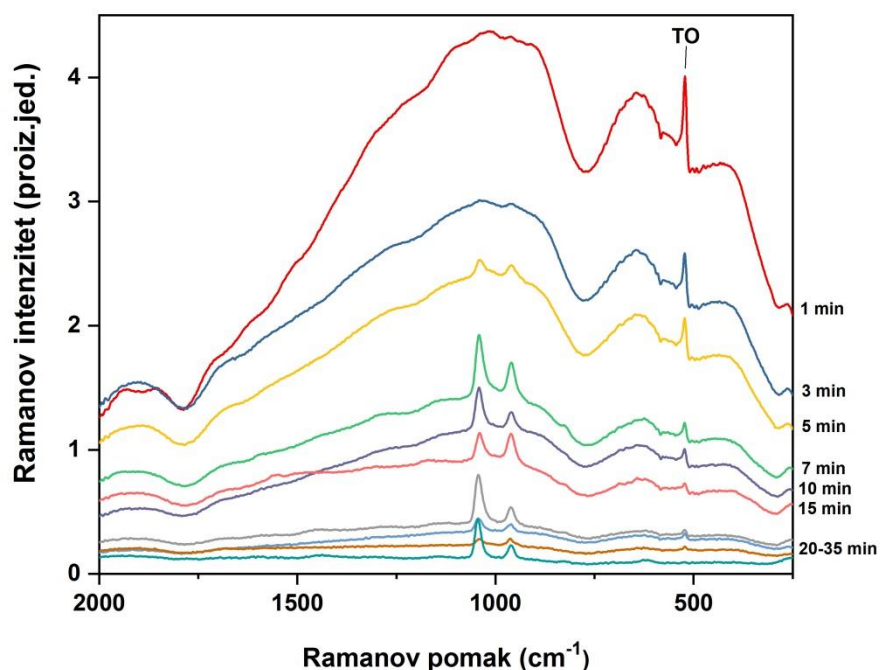


Slika 54. Smanjenje intenziteta fotoluminiscencije kristalnog silicija s apsorpcijskom dozom gama zračenja [13].

Očito je da navedeni načini uklanjanja doprinosa cSi u Ramanovom spektru nisu primjereni niti jednostavno izvodljivi za brzu proizvodnju željenih SERS-aktivnih podloga. Međutim, postoji još jedna mogućnost uklanjanja neželjene fotoluminiscencije cSi. Kao što je objašnjeno u poglavlju 4.2.5, najčešći način deponiranja plemenitih metala na pSi te na taj način proizvodnje SERS-aktivnih podloga je metoda uranjanja. Spontano stvaranje metalnih nanostrukture na površini pSi tijekom njegovog uranjanja u vodene otopine metalnih soli događa se u skladu s Volmer-Weber mehanizmom [203] i teorijskim modelom predloženim od Harraza i sur. [185]. Oksidacija površine pSi odvija se istovremeno s redukcijom metalnih iona te se u procesu depozicije metalni otoci stvaraju i rastu, što rezultira oksidiranim poroznim slojem prekrivenim metalnim nanočesticama. Općenito, poznato je da uvjeti depozicije imaju presudni utjecaj na svojstva SERS-aktivnih podloga. U slučaju poroznog

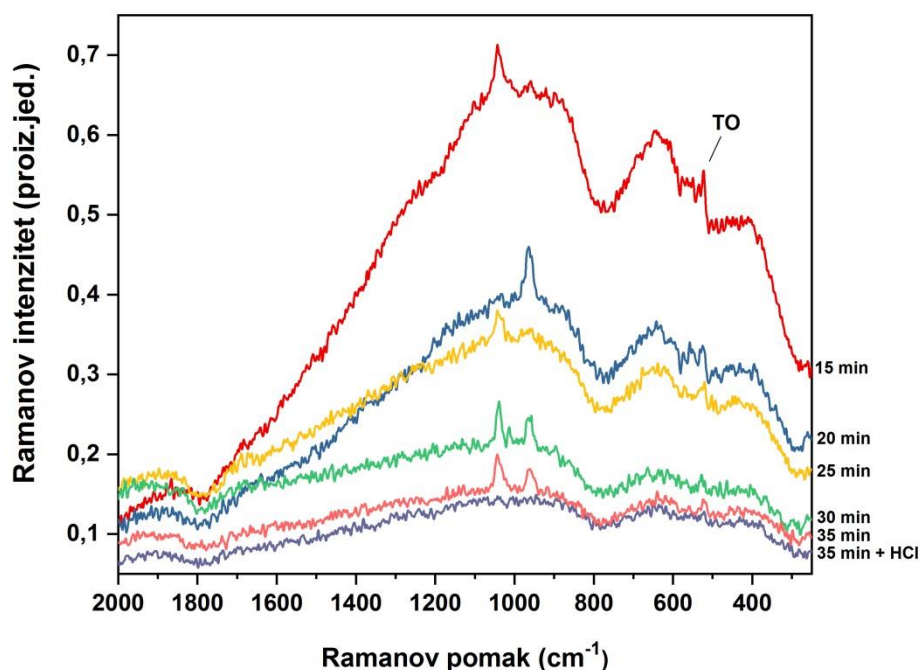
silicija, parametri metode uranjanja, uz parametre morfologije poroznog sloja (promjer pora i udaljenost među njima, debljina poroznog sloja) imaju ključan utjecaj na morfologiju uniformno deponiranih metalnih nanočestica (prosječna veličina, gustoća i uređenje) i prema tome na pojačanje Ramanovog signala adsorbiranih molekula [13,179,183,204–206]. Fiksiranjem parametara metode uranjanja kao što su koncentracija i temperatura vodene otopine metalne soli, povećanje vremena uranjanja uzoraka poroznog silicija dovodi do povećanja broja i veličine metalnih nanočestica te zatim do agregacije nanočestica u nanogrozdove (eng. *nanocluster*). S još duljim vremenom imerzije, nanogrozdovi mogu srasti u uniforman sloj metala koji prekriva cijelu površinu pSi. Međutim, depoziciju metala obično prati gašenje fotoluminiscencije zbog fundamentalnog prekida njenog mehanizma nastanka tj. kristalići metala privlače pobuđene elektrone i pritom sprječavaju mogućnost njihove rekombinacije s šupljinama. To znači da metali pružaju vrlo brzi, neradijativni kanal raspada za pobuđene elektrone. Navedeno gašenje luminiscencije pojačava se s količinom deponiranog metala [207,208]. S druge strane, metali su poznati zbog svog velikog faktora refleksije u blisko infracrvenom području [3]. Stoga duža imerzija poroznog silicija u otopinama metalnih soli stvara deblje metalne slojeve s velikom refleksijom upadne laserske svjetlosti valne duljine 1064 nm te se time sprječava induciranje fotoluminiscencije cSi.

Imajući ovo na umu, uzorci poroznog silicija pSi S1 i pSi T1 uranjeni su u 10^{-2} molarne otopine AgNO_3 odnosno HAuCl_4 s različitim vremenima depozicije – od jedne do 35 minuta za srebro, a od 5 do 60 sekundi u slučaju zlata. Povećanjem vremena uranjanja, primjećena je postepena promjena boje površine pSi; od svijetlo sive, preko sjajne metalne sve do zagasito sive kod srebra, a od svijetlo do tamno žute u slučaju zlata. Ova promjena boja jasan je indikator stvaranja sve debljeg sloja srebrnih i zlatnih nanočestica. Izrazito je važno spomenuti da su u ovoj disertaciji zbog reproducibilnosti sva uranjanja izvedena s metalnim solima na sobnim temperaturama jer po Van't Hoffovom zakonu, u rasponu temperatura od 0 do 100 °C, povećanje temperature od 10 °C ubrzava kemijske reakcije pri depoziciji 2 – 4 puta [205,209]. Prema tome, srebrov nitrat je zbog moguće oksidacije uvijek svježije pripreman razrijeđenjem praha srebrne soli s ultračistom vodom sobne temperature, dok se u radu s aurokloridnom kiselinom, čuvanoj u hladnjaku i zaštićenoj od svjetlosti, uvijek čekalo da otopina dođe u temperaturnu ravnotežu s okolinom.



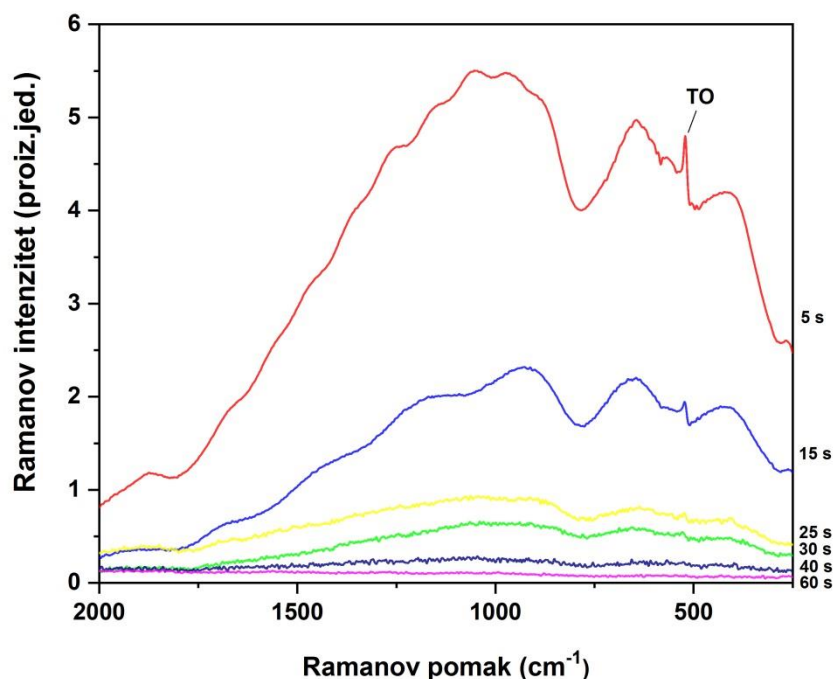
Slika 55. Usporedba FT-Ramanovih spektara (50 skenova, 200 mW) uzoraka pSi S1 uronjenih u 10^{-2} M AgNO_3 s različitim vremenima depozicije - od jedne do 35 minuta.

FT-Raman spektri navedenog niza srebrom obloženih uzoraka pSi S1 prikazani su na Slici 55 iz koje je, po očekivanju, vidljivo da se inducirana fotoluminiscencija cSi sve više gasi s duljim izlaganjem uzoraka vodenoj otopini srebrne soli. U svrhu preciznog određivanja duljine trajanja imerzije koja će potpuno ugasiti neželjenu fotoluminiscenciju cSi, snimljen je još jedan niz srebrom obloženih uzoraka pSi S1 čiji su spektri prikazani na Slici 56 koja ima smanjenu vertikalnu skalu u odnosu na Sliku 55. Vidljivo je da se fotoluminiscencija posve gasi nakon otprilike 30 minuta uranjanja u 10^{-2} M AgNO_3 . Također, na Slikama 54 i 55 može se vidjeti da se intenzitet transversalno-optičke fononske vrpce na $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ smanjuje s duljim vremenom imerzije te da ona iščezava nakon ~ 30 min, što je direktan dokaz da laserska svjetlost ne dopire do baze od kristalnog silicija. Dva oštra vrha (čija bi asignacija vrlo vjerojatno bila neki mod vibracije Si-O ili neizreagiranog AgNO_3) koja se pojavljuju na ~ 960 i $\sim 1042 \text{ cm}^{-1}$ uspješno su uklonjena kratkim uranjanjem srebrom prekrivenih uzoraka u razrijeđenu klorovodičnu kiselinu. Bitno je reći da ovaj proces čišćenja nije imao nikakav utjecaj na FT-Raman spektar uzoraka.



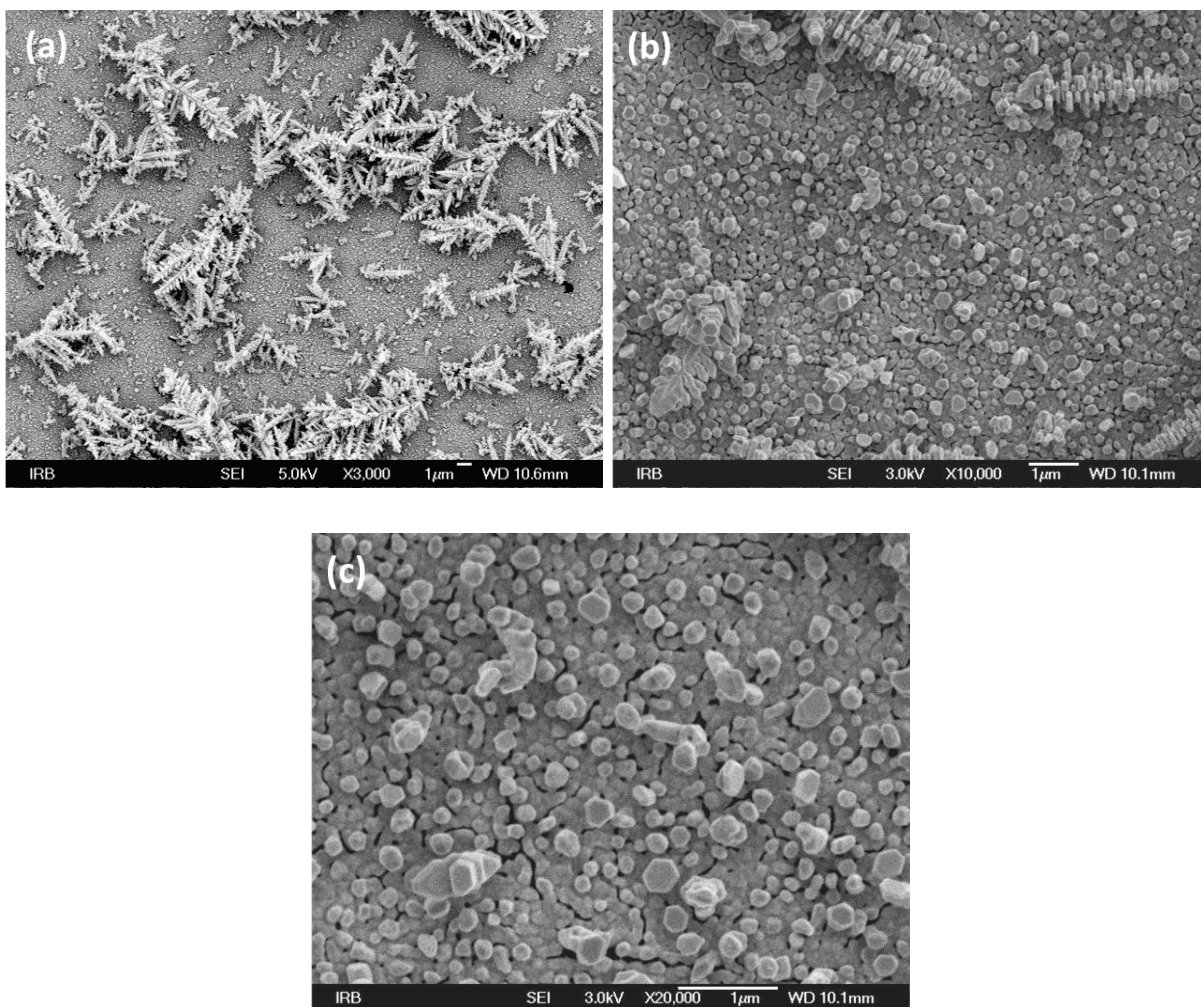
Slika 56. Usporedba FT-Ramanovih spektara (10 skenova, 200 mW) uzoraka pSi S1 uronjenih u 10^{-2} M AgNO_3 s različitim vremenima depozicije - od 15 do 35 minuta.

FT-Raman spektri niza zlatom obloženih uzoraka poroznog silicija pSi T1 prikazani su na Slici 57 iz koje se također vidi smanjenje fotoluminiscencije cSi s duljim uranjanjem uzoraka u aurokloridnu kiselinu. Najveća razlika u odnosu na slučaj srebra je znatno brže smanjenje luminiscencije cSi iako su molarne koncentracije korištenih srebrnih i zlatnih soli bile jednake. U slučaju zlata, već 15-sekundno uranjanje u 10^{-2} M HAuCl_4 smanjuje intenzitet inducirane fotoluminiscencije više od pola, dok je ona potpuno ugašena pri imerziji od otprilike 60 sekundi. Također, TO fononski vrh više nije vidljiv nakon 40 s imerzije. Objašnjenje ovakve razlike u brzini smanjenja luminiscencije u ovisnosti o vremenu uranjanja, uz konstantne ostale parametre metode uranjanja, krije se vrlo vjerojatno u puno bržoj depoziciji zlatnih nanočestica na porozni silicij u usporedbi s srebrnim nanočesticama [210,211].



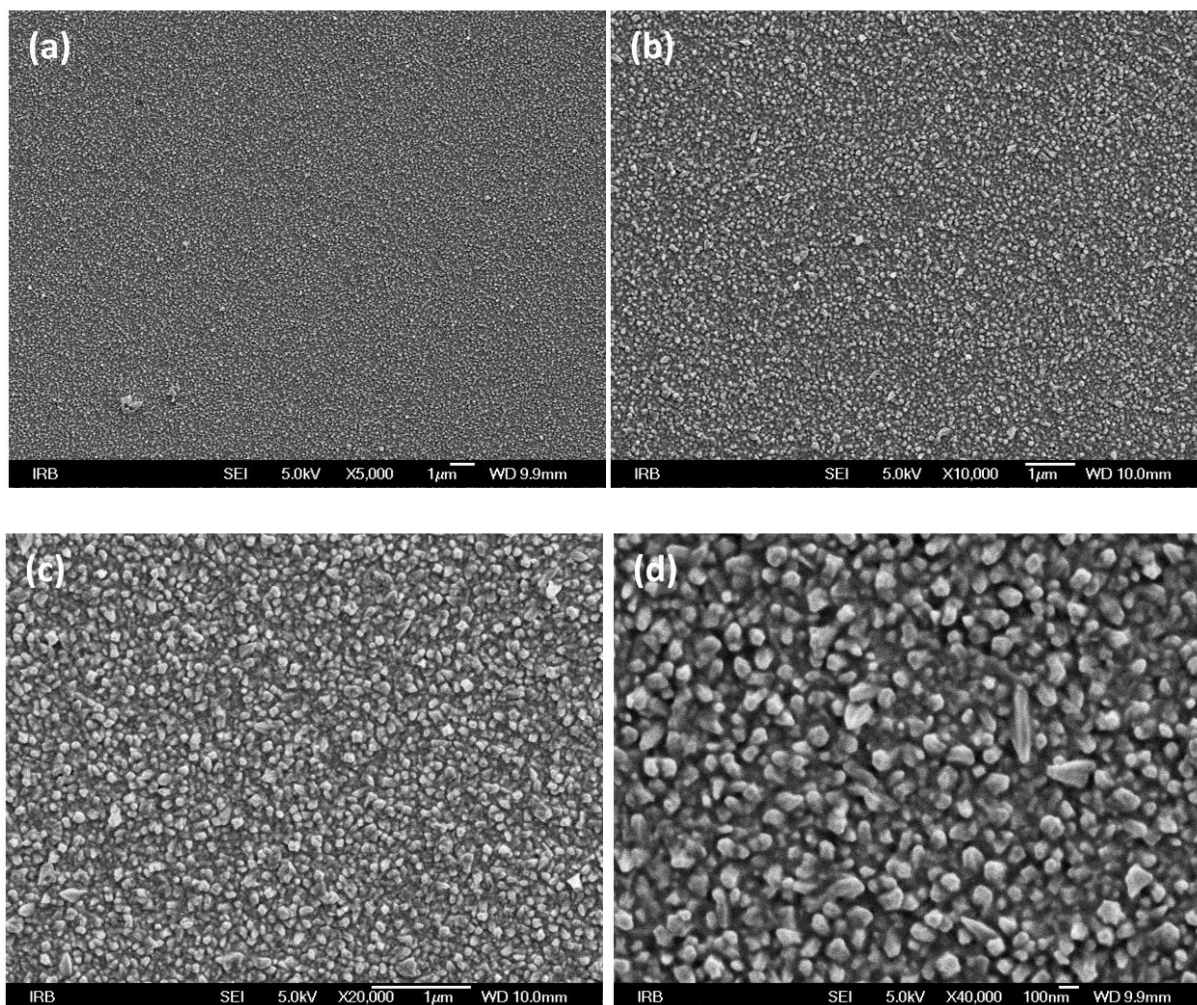
Slika 57. Usporedba FT-Ramanovih spektara (20 skenova, 250 mW) uzoraka pSi T1 uronjenih u 10^{-2} M HAuCl₄ s različitim vremenima depozicije - od 5 do 60 sekundi.

Morfologija površine uzoraka poroznog silicija pSi S1 i pSi T1 s deponiranim srebrnim odnosno zlatnim nanočesticama istražena je pretražnim elektronskim mikroskopom. Prvenstveno nas je zanimala morfologija uzoraka kod kojih se fotoluminiscencija više nije mogla inducirati zbog formiranog debelog sloja metala na poroznoj površini. Slika 58 prikazuje FE-SEM mikrografiju uzorka pSi S1 nakon 30-minutnog uranjanja u 10^{-2} M AgNO₃ s različitim pojačanjima. Na a) dijelu Slike 58 vidljivo je da Ag dendriti mikrometarskih dimenzija na vrhu kvazi-kontinuiranog srebrnog filma prekrivaju cijelu površinu uzorka. Na većim povećanjima (Slike 58b i 58c), vidi se podstruktura te je očito da se srebrni film sastoji od nanočestica koje su se skoro sjedinile. Procijenjena srednja veličina srebrnih nanočestica je 100 nm, iako postoji razmjerno velika disperzija u njihovim dimenzijama; vidljive su i novoformirane nanočestice s dimenzijama manjim od 50 nm, ali i narasle i/ili agregirane nanočestice s dimenzijama većim od 200 nm.



Slika 58. FE-SEM mikrografije srebrnih nanočestica formiranih na površini uzorka pSi S1 30-minutnim uranjanjem u 10^{-2} M AgNO_3 . Slike a), b) i c) dobivene su na istom uzorku s tri različita povećanja.

Slika 59 predstavlja FE-SEM mikrografiju uzorka pSi T1 nakon jedno-minutnog uranjanja u 10^{-2} M HAuCl_4 s različitim pojačanjima. Na malim pojačanjima (Slike 59a i 59b) izgleda da su nasumično deponirane zlatne nanočestice srasle skupa te da ravnomjerno i u potpunosti prekrivaju cijelu površinu uzorka. Na većim povećanjima (Slike 59c i 59d) vidljivo je ipak da postoji vrlo mali broj praznina među nanočesticama različitih oblika čiji se vrhovi ističu iznad agregacijom stvorenog kontinuiranog zlatnog filma. Također, disperzija u dimenzijama zlatnih nanočestica je puno manja u usporedbi s srebrnim na prethodnoj slici; većina zlatnih nanočestica ima prosječne dimenzije od 100 nm.



Slika 59. FE-SEM mikrografije zlatnih nanočestica formiranih na površini uzorka pSi T1 jedno-minutnim uranjanjem u 10^{-2} M HAuCl_4 . Slike a), b), c) i d) dobivene su na istom uzorku s četiri različita povećanja.

6.2 Fotonički kristali od poroznog silicija

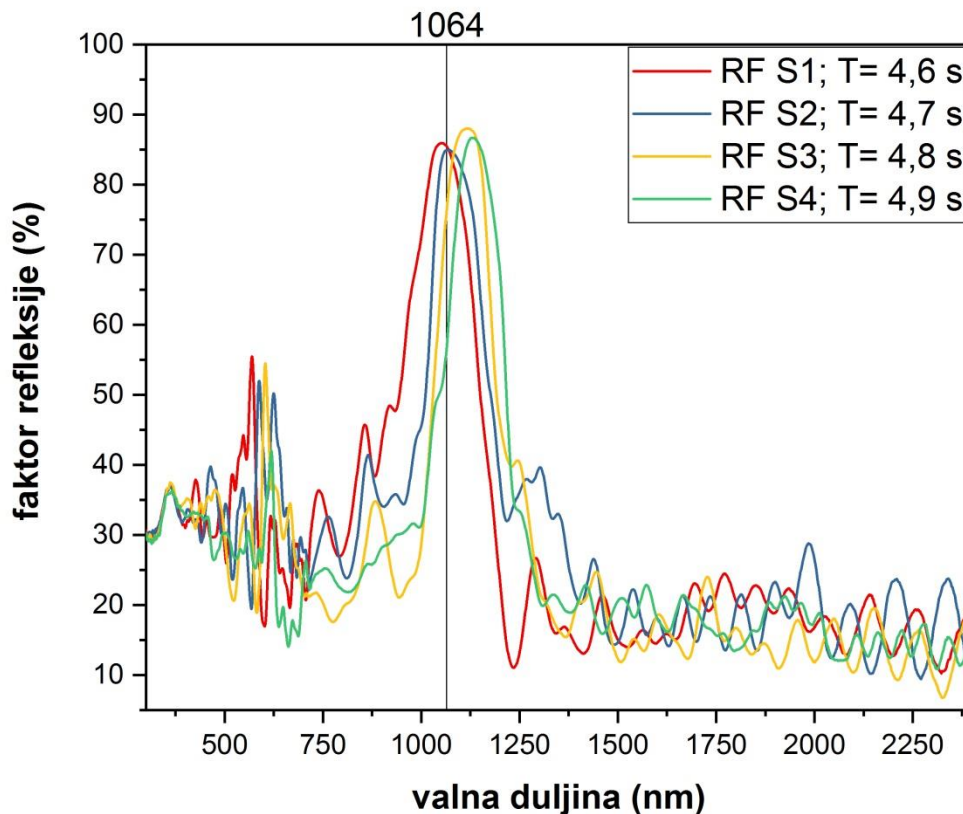
U ovom su radu u svrhu zaustavljanja prodiranja laserske blisko infracrvene svjetlosti s valnom duljinom od 1064 nm u dubinu uzoraka do njihove baze od kristalnog silicija po prvi puta korišteni fotonički kristali od poroznog silicija, čime se spriječilo induciranje neželjene luminiscencije kristalnog silicija. Posebna klasa PhC pSi koja ima kontinuiranu sinusoidalnu promjenu indeksa loma, okomitu u odnosu na površinu naziva se *rugate* filter. Korištenje ove vrste fotoničkih kristala za istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji prvenstveno je izabrano zbog lakše proizvodnje u odnosu na klasične Braggove reflektore, koja uključuje i čestu nedostupnost pretražnog elektronskog mikroskopa, nužnog pri kalibraciji optičkih debljina pojedinih slojeva Braggovog reflektora.

Tijekom proizvodnje PhC pSi elektrokemijskom anodizacijom, promjena indeksa loma slojeva kao funkcija poroznosti određena je promjenom upotrijebljene gustoće struje. Širina refleksijskog vrha *rugate* filtra ovisi isključivo o razlici najvećeg i najmanjeg indeksa loma tj. o razlici najveće i najmanje poroznosti koja dolazi od razlike maksimuma i minimuma upotrijebljenog sinusoidalnog oblika gustoće struje. Upravo je željeni, što širi refleksijski vrh *rugate* filtera razlog korištenja visoko-dopiranih pločica kristalnog silicija u ovom radu budući da je s njima moguće dobiti puno širi raspon poroznosti u usporedbi s manje dopiranim p-tipovima kristalnog silicija [73].

Izjetkana su dva niza *rugate* filtera – uz različite periode sinusoidalnog signala, prvi niz uključuje uzorke s rasponom struja od 1 do 100 mA/cm^2 , a drugi uzorke s rasponom 10 do 50 mA/cm^2 . Željelo se pokazati da je variranjem parametara jetkanja – struje i perioda, moguće dobiti isti spektralni položaj refleksijskog vrha. Također, s obzirom da su uzorci pSi S1 i pSi T1 jetkani gustoćama struja 50,5 odnosno 30 mA/cm^2 , koje su upravo srednje vrijednosti gustoća struja uzoraka navedena dva niza, dobivena morfologija površina *rugate* filtera je skoro jednaka mezoporoznoj površini uzoraka pSi S1 i pSi T1 prikazana na Slici 51. Ta činjenica omogućuje direktnu usporedbu morfologije metalnih nanostrukture u ovisnosti o vremenu njihove depozicije uranjanjem u metalne soli na dobivenim standardnim uzorcima poroznog silicija s uzorcima PhC pSi. Uz to, ukupna duljina trajanja jetkanja u slučajevima uzoraka pSi S1 i pSi T1 te proizvedenih *rugate* filtera je usporediva čime se eliminirala eventualna razlika u dubini poroznog sloja koja možda ima utjecaja na intenzitet SERS signala probnih molekula deponiranih na metalom obloženi pSi [204].

Slike 60 i 61 prikazuju refleksijske spektre prvog niza (četiri uzorka - RF S1, RF S2, RF S3 i RF S4) odnosno drugog niza *rugate* filtera (pet uzoraka – RF T1, RF T2, RF T3, RF T4 i RF T5). Uzorci u pojedinom nizu proizvedeni su s svim istim parametrima jetkanja osim što postoji mala razlika u periodima sinusoidalnog signala. Uz fiksirani broj ponavljanja sinusoidalnog signala (40 puta za oba niza), maksimum glavnog refleksijskog vrha prvog niza *rugate* filtera pomiče se od 1052 do 1131 nm povećanjem perioda od 4,6 do 4,9 s. U slučaju drugog niza *rugate* filtera, maksimum refleksijskog vrha pomiče se od 970 do 1134 nm povećanjem perioda od 6 do 7,2 s. Faktor refleksije sva četiri uzorka prvog niza je malo veći od 85% dok im širina linije na polovici visine (eng. *full width at half maximum*; FWHM) varira između 160 i 200 nm. Faktor refleksije uzoraka drugog niza je oko 80% dok im FWHM varira između 90 i

130 nm. Prema tome, postoji razlika u širini refleksijskih vrhova ova dva niza rugate filtera što je bilo i očekivano zbog razlike u primijenjenim gustoćama struja.

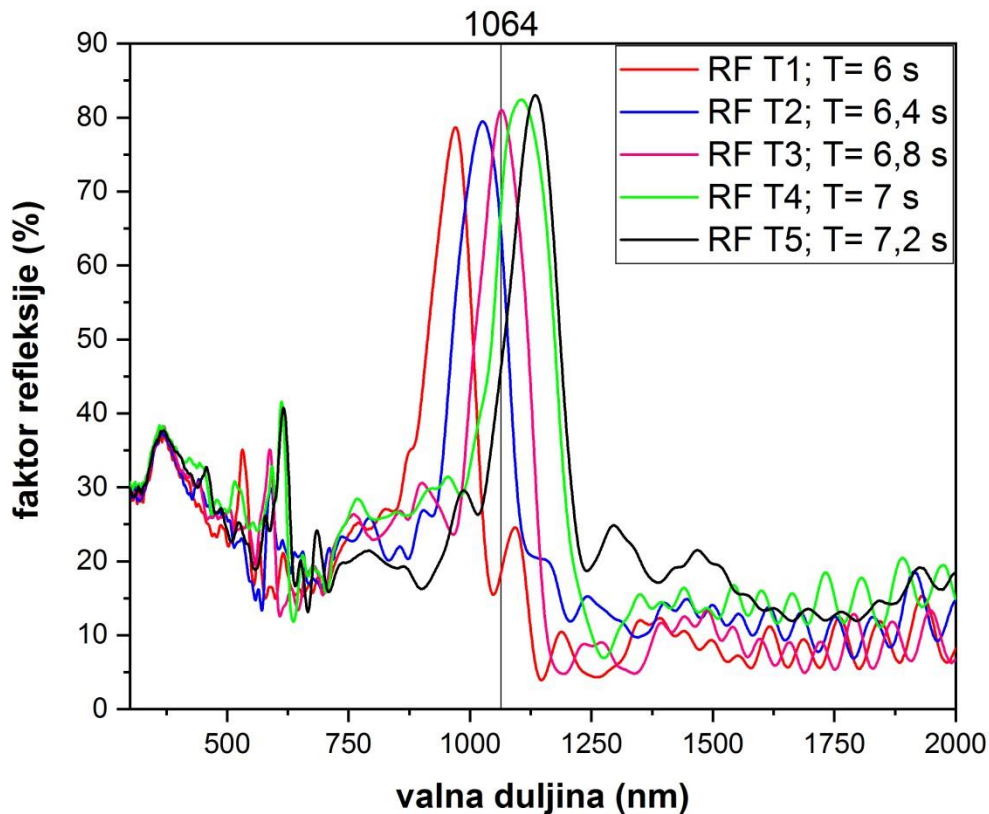


Slika 60. Refleksijski spektri prvog niza uzoraka (RF S1, RF S2, RF S3 i RF S4) izjetkanih istim sinusoidalnim gustoćama struja i istim brojem ponavljanja sinusoidalnog signala, ali s različitim periodima. Vertikalnom linijom označena je laserska pobuda (1064nm).

Također, primjetna je očekivana linearna ovisnost položaja refleksijskog vrha i perioda sinusoidalnog signala za oba niza uzoraka. Parametri jetkanja *rugate* filtera i njihove dobivene karakteristike su u svrhu jasnog prikaza dani u Tablici 3.

S obzirom da su nas zanimali samo položaji i faktori refleksije glavnih refleksijskih vrhova, devijacije od idealne teorijske strukture *rugate* filtera nas nisu zabrinjavale. Prema tome, posve su zanemareni viši harmonici, vidljivi približno na višekratnicima frekvencije glavnog refleksijskog vrha. Također, zanemarene su i slabe Fabry-Perot oscilacije koje se pojavljuju na većim valnim duljinama u odnosu na položaj glavnih refleksijskih vrhova, a koje je moguće reducirati ili posve eliminirati odgovarajućim postupcima [75,212,213]. Zanemareno je i

odstupanje od egzaktno sinusoidalne modulacije indeksa loma po dubini zbog povećanja brzine jetkanja s povećanjem gustoće struje što je zaslužno za laganu asimetriju refleksijskih vrhova [79].



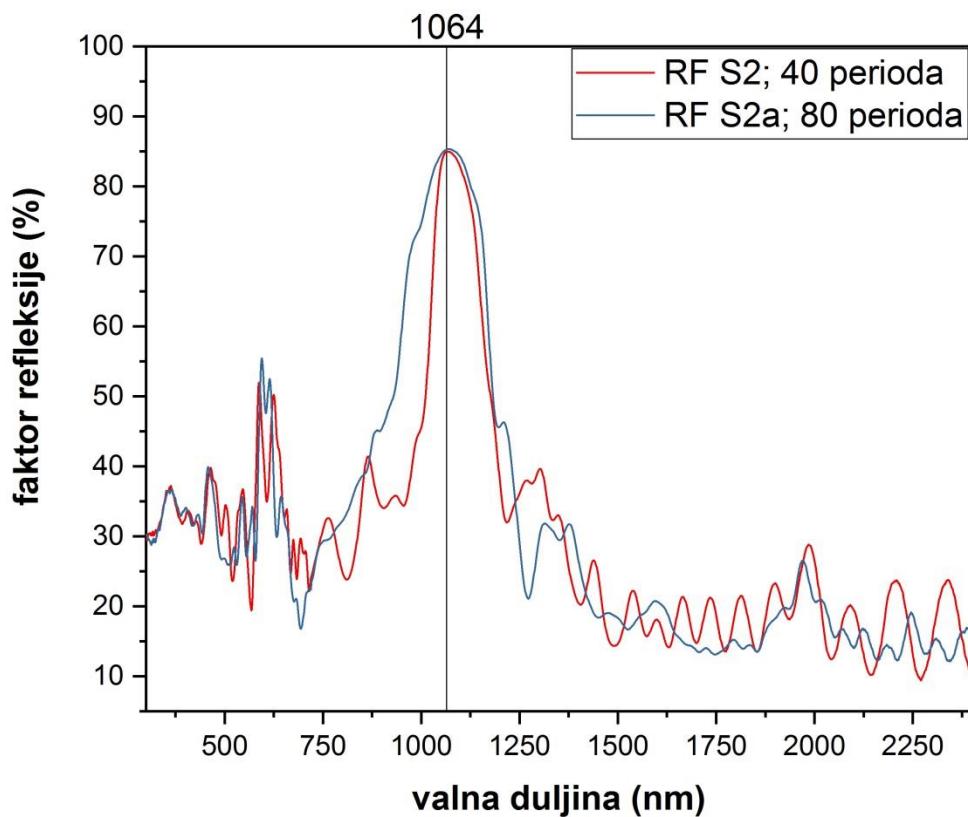
Slika 61. Refleksijski spektri drugog niza uzoraka (RF T1, RF T2, RF T3, RF T4 i RF T5) izjetkanih istim sinusoidalnim gustoćama struja i istim brojem ponavljanja sinusoidalnog signala, ali s različitim periodima. Vertikalnom linijom označena je laserska pobuda (1064nm).

Iako se po teoriji povećavanjem broja ponavljanja sinusoidalnog signala smanjuje širina i povećava faktor refleksije glavnog refleksijskog vrha do određene granice [77], kod svih naših uzoraka primijećeno je različito ponašanje vidljivo na Slici 62 koja kao primjer prikazuje refleksijske spektre uzoraka RF S2 i RF S2a. Ti uzorci izjetkani su s istim sinusoidalnim gustoćama struja i istim periodima, ali je kod uzorka RF S2a broj ponavljanja sinusoidalnog signala bio dvostruko veći (80 puta) nego kod uzorka RF S2 (40 puta) što bi značilo da je ukupno vrijeme jetkanja uzorka RF S2 bilo dvostruko duže. Razlog ove proturječnosti su vrlo vjerojatno dubinske nehomogenosti optičke debljine pojedinih slojeva *rugate* filtera, uzrokovane različitom vodljivošću i lokalnim promjenama HF koncentracije [214,215], koje

razmazuju glavni refleksijski vrh prilikom dužeg vremena jetkanja [73]. Također, pri dužim jetkanjima, kemijsko otapanje površinskih poroznih slojeva postaje sve važnije [23]. Uz sve to, kao veliki nedostatak se pokazao dizajn korištene komorice za jetkanje bez miješalice kojom bi se elektrolit ravnomjerno miješao te kojom bi se spriječilo zapinjanje mjehurića vodika nastalih tijekom anodizacije na platinskoj spirali i posljedično povećavao otpor u strujnom krugu [216].

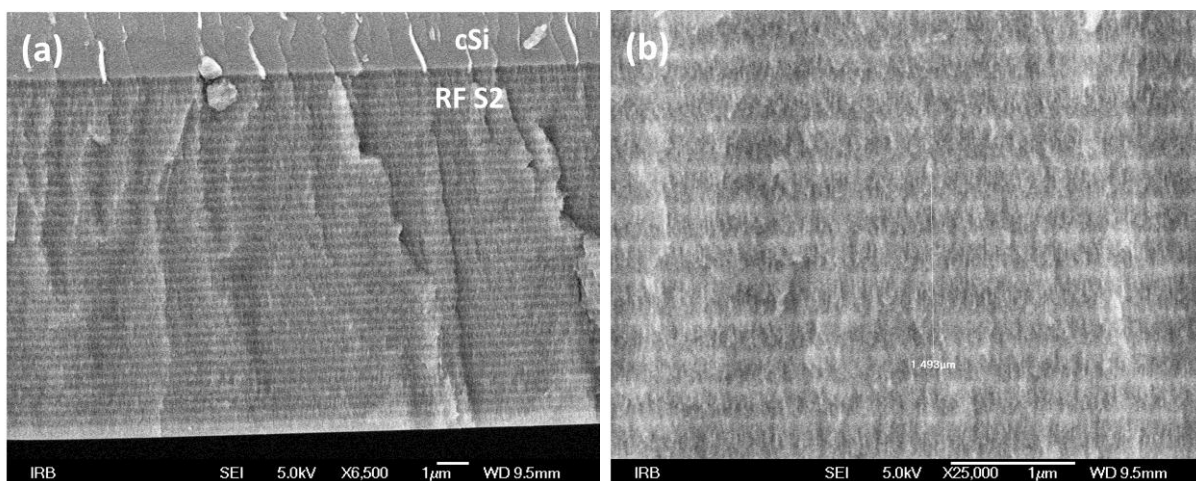
Tablica 3. Uvjeti jetkanja korištenih uzoraka fotoničkih kristala od poroznog silicija (<i>rugate</i> filtera) i karakteristike dobivene iz njihovih refleksijskih spektara					
Uzorak	Period [s]	J [mA/cm ²]	Položaj vrha [nm]	Faktor refleksije [%]	FWHM [nm]
Prvi niz uzoraka					
RF S1	4,6	1 – 100	1052	85,9	204
RF S2	4,7	1 – 100	1068	85,0	164
RF S3	4,8	1 – 100	1117	88,0	162
RF S4	4,9	1 – 100	1131	86,7	172
Drugi niz uzoraka					
RF T1	6	10 – 50	970	78,7	93
RF T2	6,4	10 – 50	1026	79,5	115
RF T3	6,8	10 – 50	1065	81,0	109
RF T4	7	10 – 50	1106	82,4	129
RF T5	7,2	10 – 50	1134	83,0	114

Na Slikama 59, 60 i 61 može se primijetiti da se valna duljina pobude preklapa s refleksijskim vrhovima uzoraka RF S1, RF S2, RF S2a i RF T3 pa se kod tih uzoraka očekivala i jaka refleksija upadne svjetlosti. Mora se napomenuti da je pri analizi refleksijskih spektara *rugate* filtera zanemaren upadni kut svjetlosti od 7° budući da su po formuli (75) stvarni refleksijski vrhovi za okomiti upad svjetlosti na površinu pomaknuti samo nekoliko nanometara od onih navedenih u Tablici 3, što je ipak puno manje od širine refleksijskih vrhova te ne mijenja faktor refleksije uzoraka za više od 1 do 2%. Unaprijed je važno napomenuti da nisu primijećene velike razlike u Ramanovim ili SERS intenzitetima probnih molekula sva tri navedena *rugate* filtra prvog niza uzoraka, stoga će od sad, uz spektre i slike uzorka RF T3, biti i prikazani samo spektri i slike dobiveni iz uzorka RF S2.

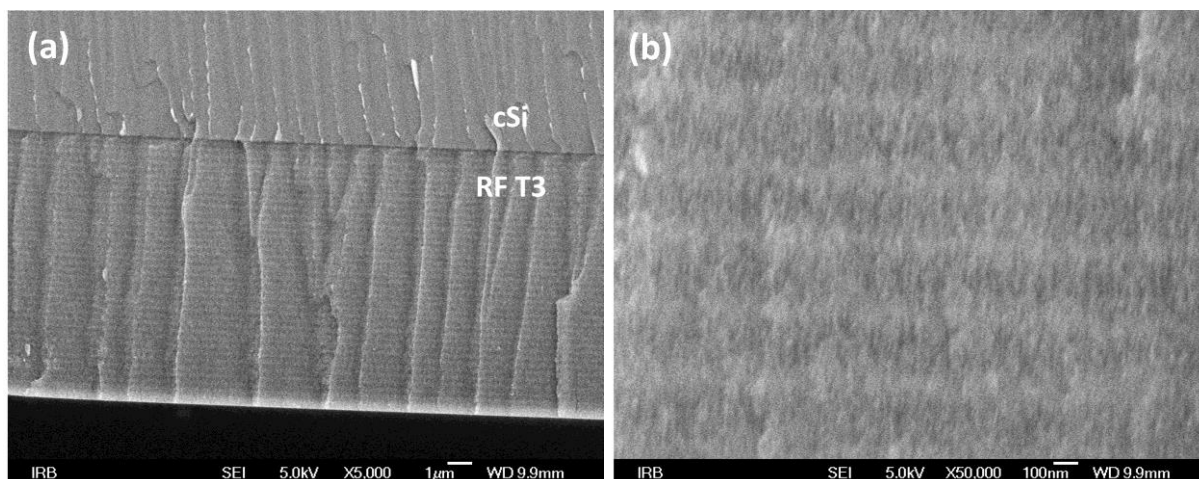


Slika 62. Refleksijski spektri uzoraka RF S2 i RF S2a izjetkanih istim sinusoidalnim gustoćama struja i istim periodima, ali s različitim brojem ponavljanja sinusoidalnog signala.

Kako bi se potvrdila kompjuterski programirana, a jetkanjem dobivena struktura *rugate* filtera, snimljene su FE-SEM slike poprečnih presjeka uzoraka RF S2 i RF T3. Na Slikama 63 i 64 vidljive su *rugate* strukture koje se sastoje od sinusoidalnog gradijenta poroznosti u smjeru okomitom na površinu. Veće i manje poroznosti, koje odgovaraju većim i manjim gustoćama struje, mogu se jasno razlikovati kao tamnije i svjetlije zone na FE-SEM slikama. Periodička je struktura zadržana duž cijelog poroznog sloja koji se sastoji od 40 perioda s ukupnom debljinom od $\sim 11,4 \mu m$ u slučaju uzorka RF S2 odnosno $\sim 10,5 \mu m$ u slučaju uzorka RF T3. Na FE-SEM slikama s većim pojačanjem - Slikama 63b i 64b, može se primijetiti očekivani izostanak grubih prijelaza (eng. *roughness*) između slojeva različitih poroznosti [32], ali također mogu se primijetiti i određene devijacije u debljini pojedinih slojeva zaslužne za navedena odstupanja od teorijskog izgleda refleksijskih spektara *rugate* filtera.



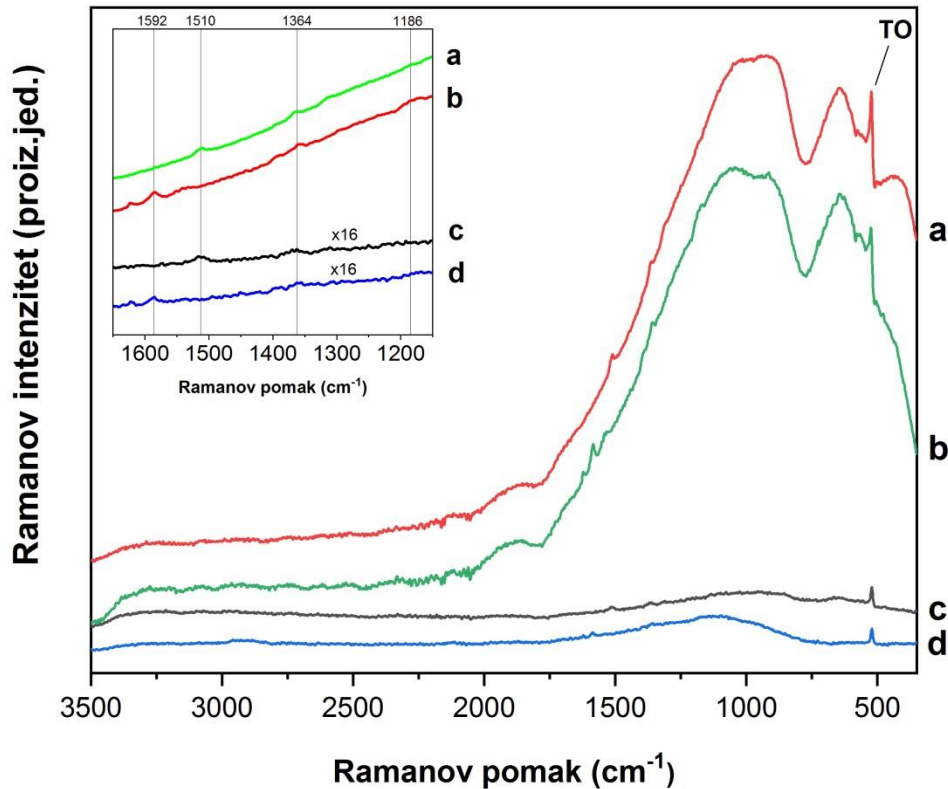
Slika 63. FE-SEM slike presjeka uzorka RF S2 s bazom od kristalnog silicija cSi. a) Slika s malim pojačanjem na kojoj je vidljiva cijela *rugate* struktura s 40 ponavljanja sinusoidalnog signala. b) Slika s većim pojačanjem na kojoj se detaljnije vide razmazani slojevi *rugate* filtra različite poroznosti.



Slika 64. FE-SEM slike presjeka uzorka RF T3 s bazom od kristalnog silicija cSi. a) Slika s malim pojačanjem na kojoj je vidljiva cijela *rugate* struktura s 40 ponavljanja sinusoidalnog signala. b) Slika s većim pojačanjem na kojoj se detaljnije vide razmazani slojevi *rugate* filtra različite poroznosti.

Na Slici 65. prikazana je usporedba četiri FT-Ramanova spektra – probnih molekula R6G i CV visoke koncentracije ($10^{-2} M$) na uzorcima pSi S1 i RF S2 odnosno pSi T1 i RF T3. Spektri su snimljeni na čistim poroznim podlogama tj. bez ikakve depozicije metala na površinama poroznog sloja koji se nalazi na bazi od visoko dopiranog cSi. Iako se na svim spektrima može razabrati Ramanov TO fononski vrh silicija na $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$, može se zaključiti da su faktori refleksije od 85% i 81% na 1064 nm uzorka RF S2 odnosno RF T3 u najvećoj mjeri dovoljni da se spriječi prodiranje blisko infracrvene svjetlosti u dubinu uzorka te time inhibira induciranje fotoluminiscencije cSi. Također su vidljivi vrlo mali vrhovi koji odgovaraju

najistaknutijim vibracijskim modovima probnih molekula R6G i CV čime je pokazano da se na "čistim" uzorcima pSi tj. bez deponiranih metalnih nanočestica kao najniža može detektirati samo vrlo visoka koncentracija od $10^{-2} M$ R6G i CV.



Slika 65. Usporedba FT-Raman spektara (100 skenova, 500 mW) najviše koncentracije ($10^{-2} M$) probnih molekula R6G i CV koju je moguće detektirati na uzorcima a) pSi S1 b) pSi T1 c) RF S2 i d) RF T3. U umetku grafa uvećano je prikazan spektralni raspon $1150 - 1650 \text{ cm}^{-1}$. Vidljiva su četiri vrha: na 1509 i 1364 cm^{-1} te na 1592 i 1186 cm^{-1} koja odgovaraju najistaknutijim Raman-aktivnim vibracijama molekula R6G odnosno CV (Tablica 4). Spektri imaju pomak po y-osi radi jasnijeg prikaza.

6.3 SERS na fotoničkim kristalima od poroznog silicija

6.3.1 Traženje optimalnih uvjeta metode uranjanja

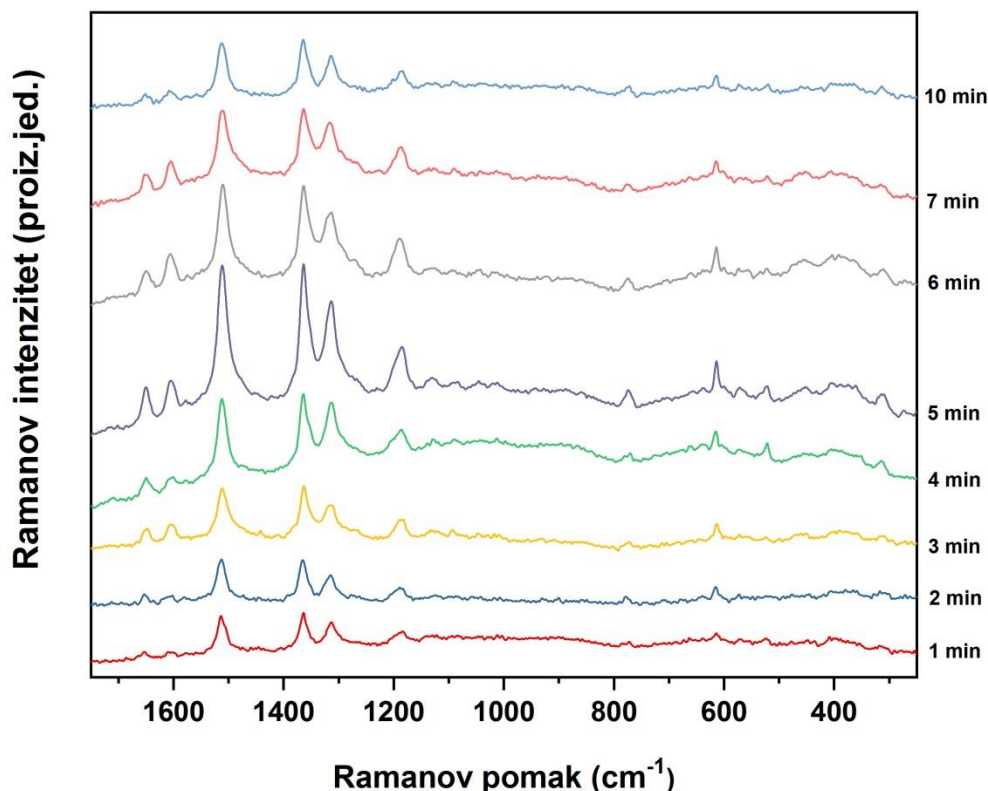
S obzirom na navedene iznimne sličnosti površinske morfologije i faktora refleksije uzoraka prvog i drugog niza (RF S2 odnosno RF T3) zbog kojih ne bi trebalo biti bilo kakve razlike u

efikasnosti proizvedenih SERS podloga, odlučeno je da će se uzorci RF S2 koristiti za eksperimente s srebrom, dok će se uzorci RF T3 upotrebljavati za eksperimente s zlatom.

Srebro je odabrano kao prvi metal na kojem bi se pokušalo dobiti SERS pojačanje jer ono ima najjaču plazmonske rezonancije (objašnjeno u poglavlju 4.2.1), pa su obično i intenziteti vibracijskih vrpca te omjer signal-šum jači za analite adsorbirane na srebrnim u odnosu na analite na zlatnim nanočesticama.

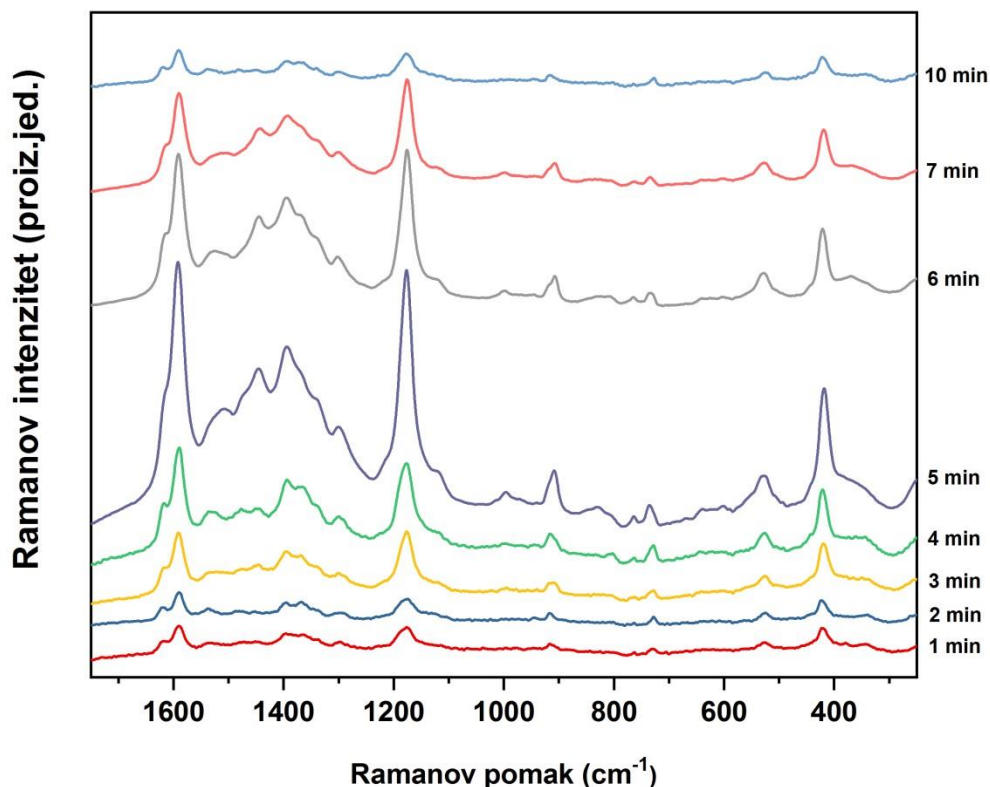
U svrhu optimiziranja vremena uranjanja kojom bi se dobila najpovoljnija morfologija srebrnih nanočestica na površini poroznog silicija tj. koja bi dala najveće SERS pojačanje, uzorci RF S2 uranjani su u $10^{-2} M$ otopinu $AgNO_3$ na sobnoj temperaturi s različitim vremenima depozicije – od jedne do 10 minuta. Ova specifična koncentracija srebrnog nitrata se prema ranijim radovima [179,180,183,195,204,217] pokazala kao optimalna za formaciju reproducibilnog i efikasnog SERS-aktivnog poroznog silicija zbog brze depozicije koju je moguće kontrolirati.

Zbog svojih dobro istraženih Ramanskih obilježja i adsorbabilnosti na Ag (ali i Au nanočestice), kao probne molekule za testiranje SERS aktivnosti korištene su molekule boja Rodamina 6G (R6G) i kristalvioleta (CV). Na Slikama 66 i 67 prikazana je usporedba SERS spektara $10^{-4} M$ otopine probnih molekula R6G i CV adsorbiranih na nizu uzoraka RF S2 s različitim vremenima uranjanja u 10^{-2} molarnu koncentraciju srebrnog nitrata. Koncentracija $10^{-4} M$ je izabrana jer je dovoljno visoka da se očekivala sigurna detekcija probnih molekula na većini dobivenih SERS-aktivnih podloga, ali i jer pri višim koncentracijama analita postoji velika šansa prezasićenosti (eng. *poisoning*) aktivnih mjesta na površini uzoraka što može smanjivati SERS signal. Važno je naglasiti da su svi pojedinačni SERS spektri na Slikama 66 i 67, ali i u ostatku ove disertacije, dobiveni usrednjavanjem minimalno četiri spektra s uzoraka proizvedenih i snimljenih s istim parametrima.



Slika 66. SERS spektri 10^{-4} molarne koncentracije probnih molekula R6G (25 skenova, 250 mW) adsorbiranih na uzorcima RF S2 koji su uronjeni u 10^{-2} M AgNO_3 s različitim vremenima imerzije (1 do 10 minuta od dna prema vrhu). Spektri imaju pomak po y-osi radi jasnijeg prikaza.

Najjače SERS pojačanje za obje probne molekule dobiveno je za vrijeme uranjanja od točno 5 minuta, iako je intenzitet SERS signala prilično jak za raspon uranjanja od 4 do 7 minuta. Vidljivo je i značajno smanjenje signala za ostala vremena imerzije. Smanjenje signala je naglašenije za molekule kristalvioleta jer je u njihovom slučaju korišten duplo veći intenzitet lasera (500 mW u odnosu na 250 mW za molekule R6G). Navedeni broj skenova i snage lasera pažljivo su izabrani s ciljem dobivanja što boljeg i reproducibilnijeg signala jer je jedan od osnovnih postulata SERS spektroskopije pažljivo podešavanje uvjeta mjerenja u svrhu izbjegavanja preduge ekspozicije sustava i lokalnog zagrijavanja metalnih nanočestica [218,219]. U Tablica 4 prikazane su asignacije vrpce Ramanovog vibracijskog spektra molekula R6G i CV vidljive na Slikama 66 i 67 [13,30,217,220–222].



Slika 67. SERS spektri 10^{-4} molarne koncentracije probnih molekula CV (50 skenova, 500 mW) adsorbiranih na uzorcima RF S2 koji su uronjeni u 10^{-2} M AgNO_3 s različitim vremenima imerzije (1 do 10 minuta od dna prema vrhu). Spektri imaju pomak po y-osi radi jasnijeg prikaza.

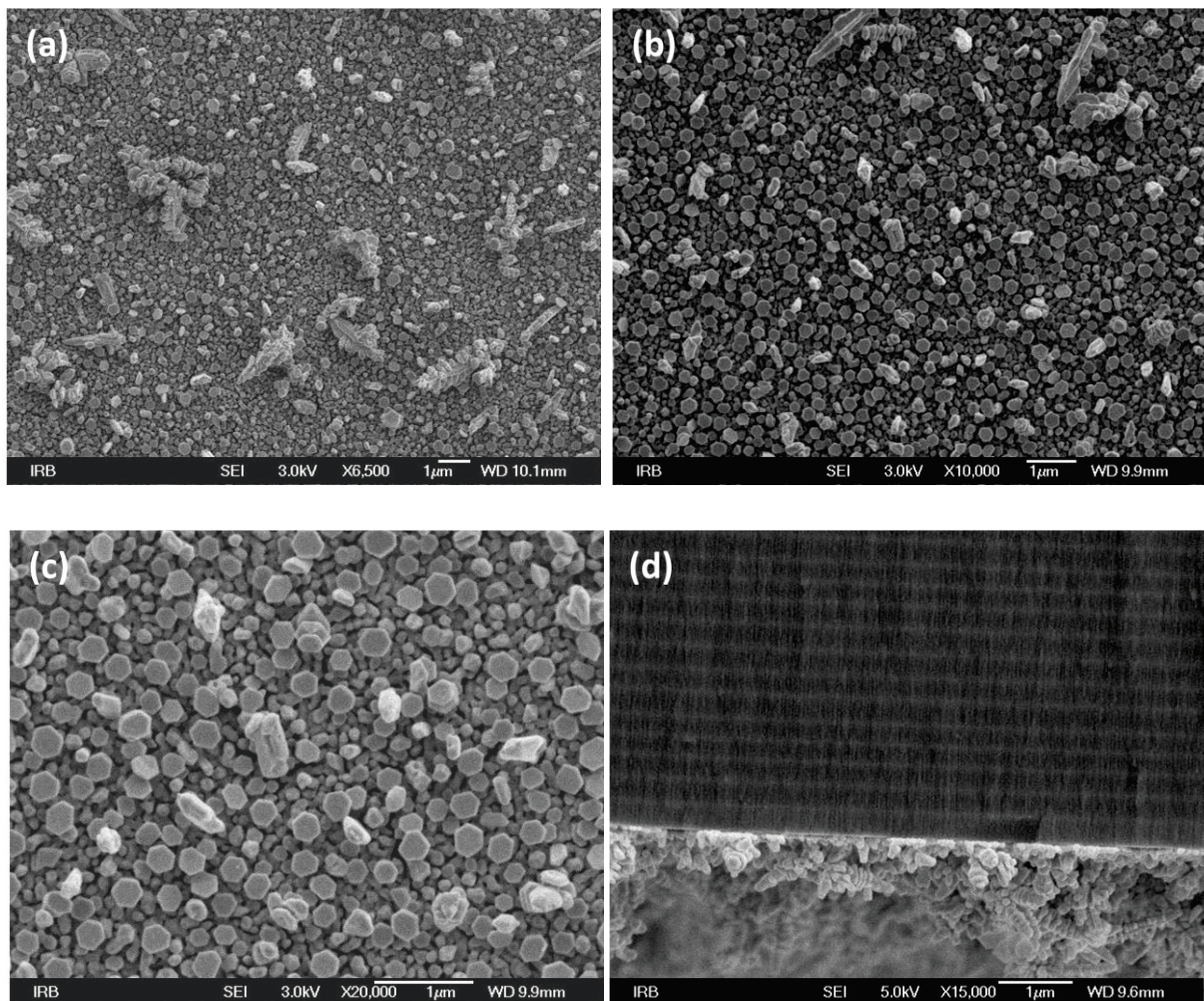
Usporedbom sa Slikom 56, očito je i da bi vrijeme uranjanja uzorka poroznog silicija u 10^{-2} M AgNO_3 od 30 minuta, koje je spriječilo induciranje ili potpuno ugasilo fotoluminiscenciju cSi, dalo malu ili čak nikakvu SERS aktivnost dobivenih podloga, pa je stoga potvrđena nužnost korištenja PhC pSi kao SERS podloga za blisko infracrvenu pobudu (1064 nm) u slučaju srebra.

Budući da je SERS efekt usko vezan s oblikom, veličinom i agregacijom metalnih nanočestica, snimljene su FE-SEM slike uzorka RF S2 uronjenog 5 minuta u 10^{-2} M AgNO_3 kako si se vizualno predočila optimalna morfologija deponiranih srebrnih nanočestica na PhC pSi koja je dala maksimalno SERS pojačanje ispitivanih molekula. Na Slikama 68a, 68b i 68c prikazane su FE-SEM mikrofografije površine uzorka RF S2 obloženog srebrnim nanočesticama, a na Slici 68d odgovarajuća snimka poprečnog presjeka uzorka.

Tablica 4. SERS-aktivne vibracije molekula R6G i CV	
RODAMIN 6G	
Ramanov pomak [cm^{-1}]	Asignacija
614	C-C-C savijanje prstena u ravnini
776	C-H savijanje izvan ravnine
1130	C-H savijanje u ravnini
1184	C-H savijanje u ravnini
1310	C-H savijanje u ravnini
1364	Aromatsko C-C rastezanje
1510	C-C rastezanje u ksantenskom prstenu
1602	Hibridna vibracija (fenilni prsten s $C_3O_2H_5$)
1650	Aromatsko C-C rastezanje
KRISTALVIOLET	
416	C-C-C savijanje izvan ravnine
528	C-N-C antisimetrično savijanje
735	C-H savijanje unutar prstena
910	Simetrično rastezanje fenilnog prstena
1004	Vibracija skeletnog prstena
1186	C-H savijanje unutar prstena
1364	Rastezanje N-fenilnog prstena
1391	Rastezanje N-fenilnog prstena
1446	C-C rastezanje unutar prstena
1592	C-C rastezanje unutar prstena

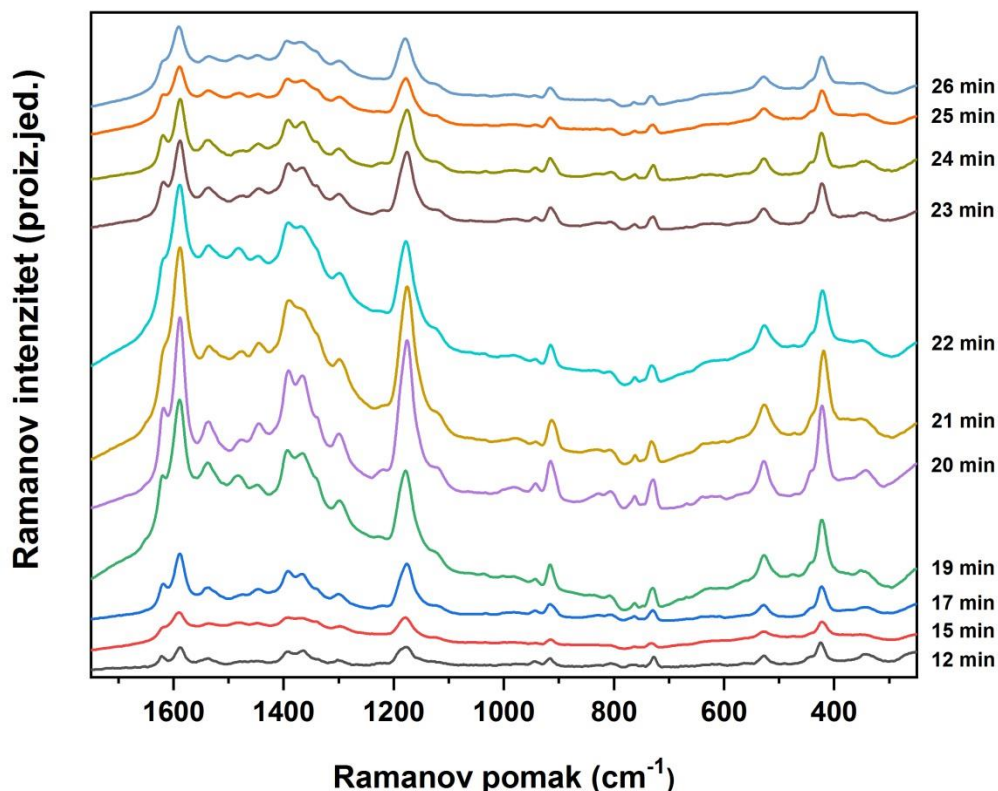
Iako je vidljivo i nekoliko dendritičnih struktura, već oformljenih agregacijom manjih nanočestica, 5-minutno uranjanje dovelo je do formiranja velikog broja nasumično formiranih, gusto sabijenih srebrnih nanočestica s širokom raspodjelom veličina. Iz Slike 68c može se dodatno zaključiti da se unutar uskih praznina između većih nanočestica stvara nova populacija manjih nanočestica raznih oblika, što dokazuje ne samo postojanje novih mjesta nukleacije za rast srebrnih nanočestica, već i smanjenje šupljina između njih. Ove uske praznine mogu objasniti dobiveno pojačanje signala jer je općepoznato da je njihova prisutnost ključna u postizanju visoke SERS aktivnosti zbog postojanja znatno pojačanih lokalnih EM polja u njima. Također, prijavljeno je da i dendriti mogu imati veliki broj žarišta

[223]. Bočni prikaz uzorka RF S2 predstavljen na Slici 68d demonstrira ogromnu površinu deponiranih srebrnih nanočestica što je čini vrlo pogodnom za SERS-aktivnu podlogu.



Slika 68. FE SEM mikrografije srebrnih nanočestica formiranih na uzorku RF S2 5-minutnim uranjanjem u $10^{-2} M$ $AgNO_3$. a)-c) Mikrografije površine uzorka snimljene s tri različita pojačanja i d) Mikrografija bočnog presjeka uzorka.

Nakon uspješnog testiranja srebrnim nanočesticama prekrivenih fotoničkih kristala od poroznog silicija kao SERS podloga za blisko-infracrvenu podlogu, ista stvar pokušana je i za slučaj zlatnih nanočestica. Pri uranjanju uzoraka u aurokloridnu kiselinu, korištena je ista koncentracija ($10^{-2} M$) kao i u slučaju srebrnog nitrata jer su više koncentracije nepraktične zbog same skupoće zlata, dok je za niže koncentracije pokazano da se onda zlato sporo deponira na porozni sloj [224].



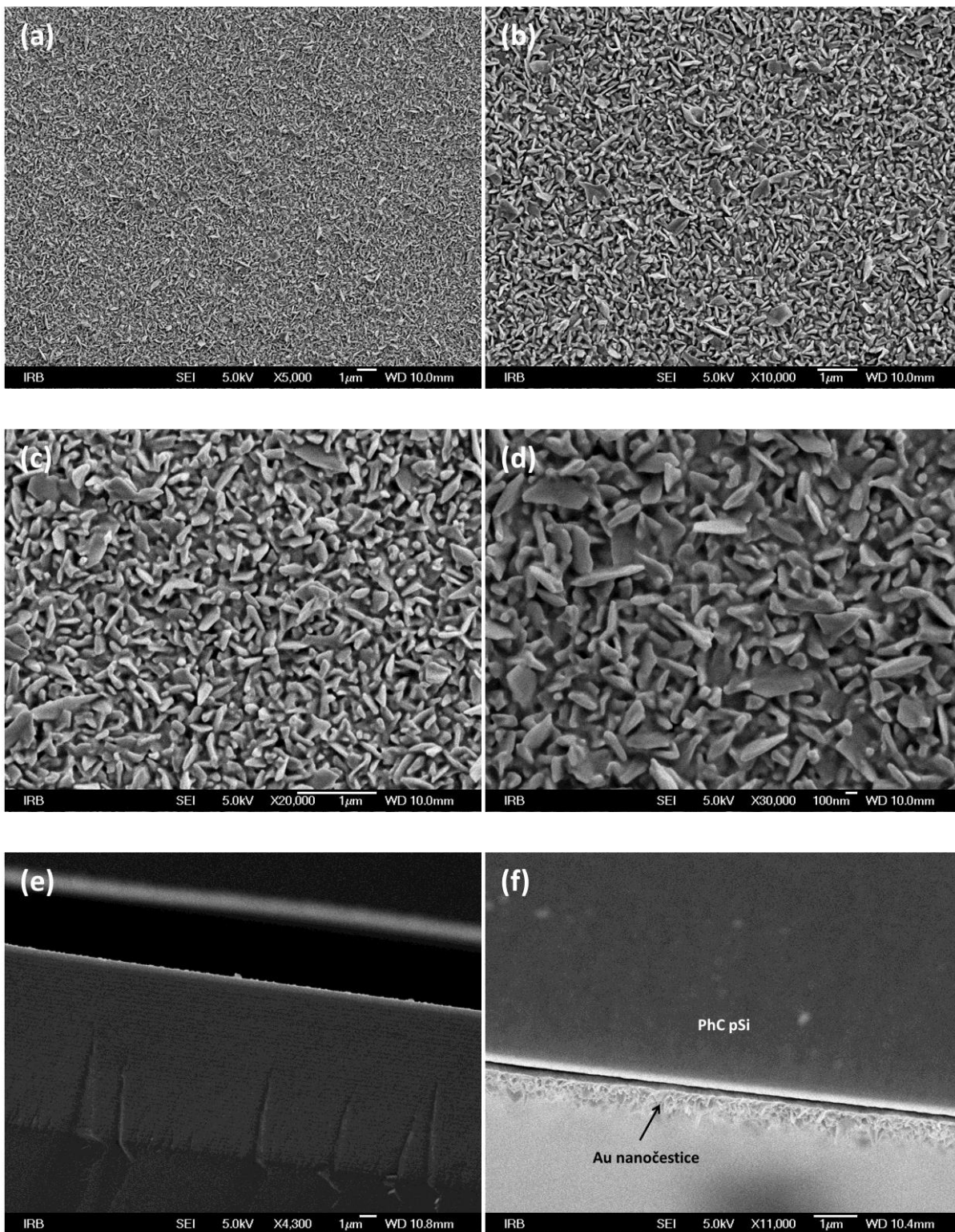
Slika 69. SERS spektri 10^{-4} molarne koncentracije probnih molekula CV (50 skenova, 250 *mW*) adsorbiranih na uzorcima RF T3 koji su uronjeni u 10^{-2} M HAuCl_4 s različitim vremenima imerzije (12 do 26 minuta od dna prema vrhu). Spektri imaju pomak po y-osi radi jasnijeg prikaza.

Na Slici 69 prikazana je usporedba SERS spektara 10^{-4} M otopine probnih molekula CV adsorbiranih na nizu uzoraka RF T3 s različitim vremenima uranjanja u 10^{-2} molaru koncentraciju aurokloridne kiseline. Najjače SERS pojačanje probne molekule CV dobiveno je za vrijeme uranjanja od 20 minuta, iako je intenzitet SERS signala prilično jak za raspon uranjanja od 19 do 23 minute. Zanimljivo je primijetiti da je SERS signal jači za uranjanje od 22 minute nego za 19 minuta, koje je ipak vremenski bliže najjačem signalu. To znači da pojačanje signala u slučajevima uzoraka s najvećim SERS intenzitetima nije sasvim linearno s vremenom uranjanja, što nije bio slučaj kod imerzije uzoraka u otopine srebrne soli. Vidljivo je i da intenzitet vrpce sporije opada za duža vremena za razliku od kraćih vremena uranjanja. Štoviše, nikakav SERS signal nije opažen za uranjanja manja od 10 minuta, dok je signal vrlo slab sve do 15-minutne imerzije. Također, postoje određene razlike u relativnim intenzitetima vrpce probne molekule CV adsorbirane na srebru i zlatu (npr. vrpce na 1364 i

1391 cm^{-1}) koje vjerojatno dolaze od različitog preferencijalnog vezanja određenih dijelova molekula na zlatne i srebrne nanočestice.

Međutim, daleko najvažnija činjenica koja se može zaključiti proučavanjem Slike 69 je izuzetno velika razlika u odnosu na slučaj srebra deponiranog na površinu pSi; usporedbom Slike 57, po kojoj je za sprječavanje induciranja luminiscencije cSi bilo potrebno samo jednu minutu uranjati uzorke u $10^{-2}\text{ M H AuCl}_4$, i Slike 69, očito je da nije potrebna proizvodnja PhC pSi već je kao SERS podlogu za blisko infracrvenu pobudu (1064 nm) u slučaju zlata dovoljno koristiti standardne uzorke pSi. Međutim, s obzirom da je za potrebe ove disertacije proizveden veliki broj uzoraka RF T3 mezoporozne površine, ti uzorci su i dalje korišteni u ostatku rada.

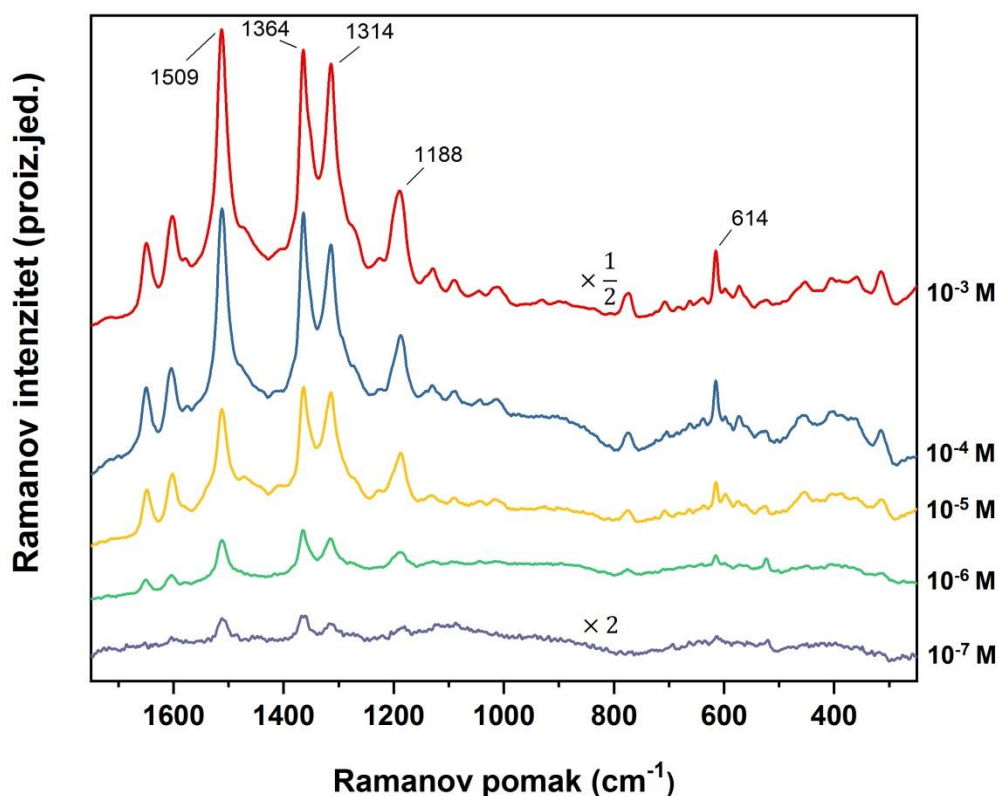
Na Slici 70 predstavljena je morfologija deponiranih zlatnih nanočestica dobivena 20-minutnim uranjanjem uzorka RF T3 u $10^{-2}\text{ M H AuCl}_4$ koja je dala najveće SERS pojačanje molekule CV. Na Slikama 70a i 70b vidljiv je gust sloj zlatnih nanočestica raznih oblika s dimenzijama od par stotina nanometara koji posve prekriva površinu *rugate* filtra. Na većim povećanjima (Slike 70c i 70d) primjećuje se da je nastala izrazito gruba površina agregiranih, većinom tankih i duguljastih nanočestica s velikim brojem oštih rubova koji vire iz ravnine zlatnog filma. Uz to, između nanočestica postoji ogroman broj uskih šupljina s dimenzijama manjih od 50 nm koje se dodatno smanjuju u područjima spajanja nanočestica, tako da ne čudi visoka SERS-aktivnost proizvedene podloge. Na Slikama 70e i 70f prikazan je bočni prikaz uzorka; ova perspektiva dodatno naglašava grubost nastale površine debelog ($< 1\mu\text{m}$) sloja zlata. Na ovim bočnim prikazima, nije bilo moguće istovremeno fokusirati strukturu *rugate* filtra (Slika 70e) i njegovu površinu prekrivenu zlatnim nanočesticama (Slika 70f) zbog različite radne udaljenosti mikroskopa nastale laganim odvajanjem ruba debelog sloja zlata prilikom rezanja uzorka dijamantnim nožem. Bitno je spomenuti i da se na bočnim presjecima zlatom i srebrom prekrivenih *rugate* filtera (Slike 68d i 70f) ne vidi ikakva penetracija metala unutar pora već su nanočestice formirane isključivo na površini poroznog sloja



Slika 70. FE SEM mikrografije zlatih nanočestica formiranih na uzorku RF T3 20-minutnim uranjanjem u $10^{-2} M$ HAuCl_4 . a)-d) Mikrografije površine uzorka snimljene s četiri različita pojačanja i e)-f) Mikrografije bočnog presjeka uzorka s dva različita pojačanja.

6.3.2 Granica detekcije probnih molekula metodom uranjanja

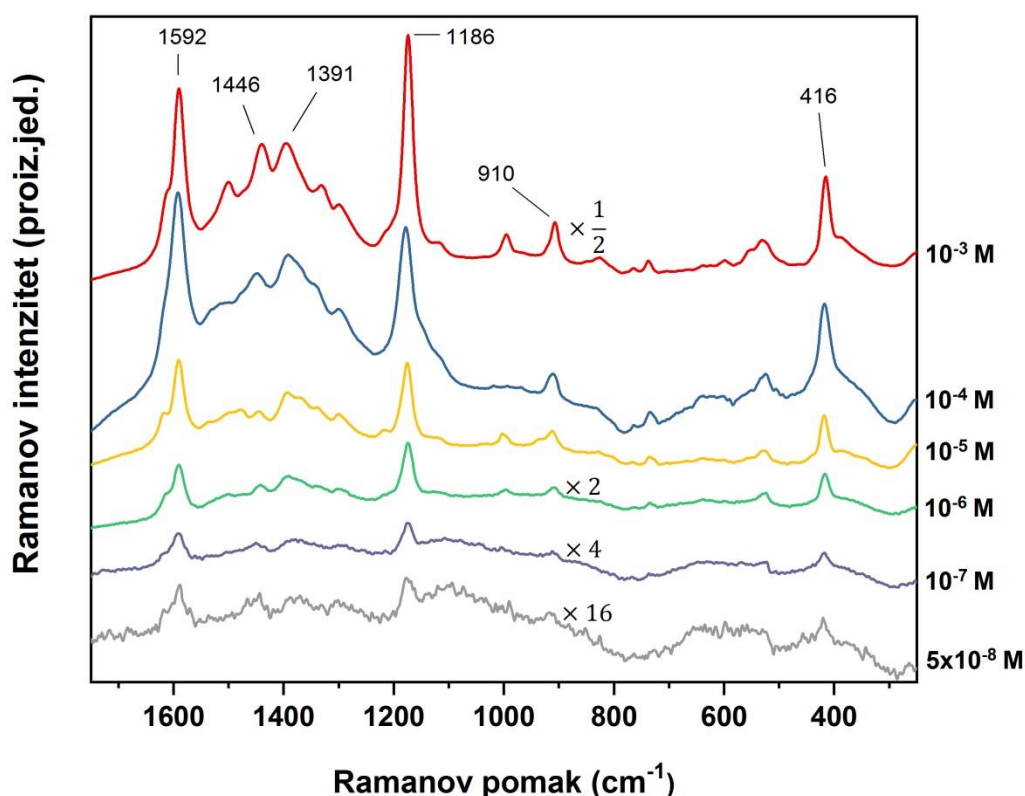
Nakon pronalaska optimalnog trajanja imerzije od 5 minuta koje je pokazalo najveću SERS aktivnost, niz identičnih uzoraka RF S2 obloženih srebrnim nanočesticama inkubiran je 30 minuta u otopinama probnih molekula R6G i CV različitih, sve nižih koncentracija kako bi se dobila najniža moguća koncentracija koju je s sigurnošću moguće detektirati - granica detekcije. Snimljeni SERS spektri probnih molekula s opadajućim koncentracijama prikazani su na Slikama 71 i 72.



Slika 71. SERS spektri probnih molekula R6G (100 skenova, 500 mW) različitih molarnih koncentracija (veće prema manjima od vrha prema dnu) adsorbiranih na uzorcima RF S2 koji su uronjeni 5 minuta u 10^{-2} M AgNO_3 . Spektri imaju pomak po y-osi radi jasnijeg prikaza.

Jasno je vidljivo da je najmanja koncentracija R6G koja se može detektirati 10^{-7} M, dok se u slučaju CV molekula uspjelo detektirati dvostruko nižu koncentraciju od $5 \cdot 10^{-8}$ M. Iako se vrhovi s manjim intenzitetima Ramanovog signala ne mogu uočiti na spektrima najnižih koncentracija, nekoliko najistaknutijih vrhova probnih molekula R6G i CV je još uvijek dobro

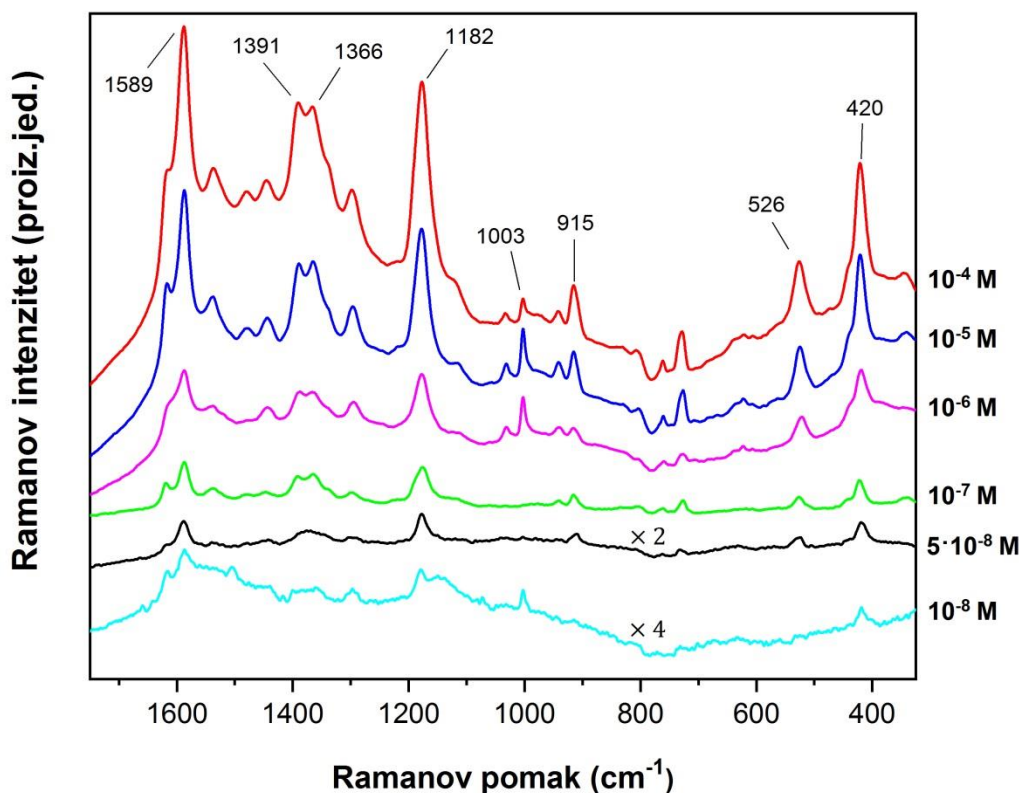
razloženo. One uključuju (Tablica 4) 614 cm^{-1} (C-C-C savijanje prstena u ravnini), 1188 cm^{-1} (C-H savijanje u ravnini), 1314 cm^{-1} (C-H savijanje u ravnini), 1364 cm^{-1} i 1509 cm^{-1} (aromatsko C-C rastezanje) za molekulu R6G te 416 cm^{-1} (C-C-C savijanje izvan ravnine). 910 cm^{-1} (simetrično rastezanje fenilnog prstena), 1186 cm^{-1} (C-H savijanje unutar prstena), 1391 cm^{-1} (rastezanje N-fenilnog prstena), 1446 cm^{-1} i 1592 cm^{-1} (C-C rastezanje unutar prstena).



Slika 72. SERS spektri probnih molekula CV (100 skenova, 500 mW) različitih molarnih koncentracija (veće prema manjima od vrha prema dnu) adsorbiranih na uzorcima RF S2 koji su uronjeni 5 minuta u 10^{-2} M AgNO_3 . Spektri imaju pomak po y-osi radi jasnijeg prikaza.

Snimljeni su i SERS spektri (Slika 73) niza uzoraka RF T3 obloženih zlatnim nanočesticama 20-minutnom imerzijom i zatim inkubiranih u otopinama probne molekule CV različitim koncentracijama. Iako je u literaturi pokazano da je optimalno vrijeme inkubacije analita na metalom obloženi porozni silicij 30 minuta [206,225,226], prvotni uzorci zlatom obloženih uzoraka RF T3 su sasvim slučajno inkubirani tijekom noći što se pokazalo izuzetno sretnim i korisnim. Naime, dobiveno je da 24 h imerzije uzoraka u otopine analita daje puno jači signal

u odnosu na 30 minuta što je bilo korišteno u slučaju srebra. Objašnjenje ove razlike vrlo vjerojatno leži u činjenici da 30 minuta inkubacije naših uzoraka u niskim koncentracijama otopina analita nije dovoljno da se postigne ravnoteža u površinskoj prekrivenosti molekulama analita tj. pod pretpostavkom Langmuirove adsorpcije, bez ograničenja u difuziji i uz dovoljnu koncentraciju molekula da saturira izloženu površinu, površinska prekrivenost molekulama analita je proporcionalna izloženosti površine (eng. *exposure*) koja je produkt vremena inkubacije i koncentracije otopine analita. Prema tome, za niske koncentracije probnih molekula R6G i CV potrebno je puno dulje vrijeme inkubacije uzoraka od korištenih 30 minuta u slučaju srebrnih nanočestica na površini *rugate* filtera.



Slika 73. SERS spektri probnih molekula CV (100 skenova, 500 *mW*) različitih molarnih koncentracija (veće prema manjima od vrha prema dnu) adsorbiranih na uzorcima RF T3 koji su uronjeni 20 minuta u $10^{-2} M$ $HAuCl_4$. Spektri imaju pomak po y-osi radi jasnijeg prikaza.

Po Slici 73, najmanja koncentracija CV koja se može detektirati je $10^{-8} M$ što je pet puta manja koncentracija nego li je detektirano na srebrom prekrivenim uzorcima. S obzirom da se generalno može reći da zlatom prekriveni SERS substrati daju 10 do 100 puta manji SERS

signal od srebrom prekrivenih u većini vidljivog i blisko infracrvenog područja [227], detekcija niže koncentracije CV u slučaju zlata je još jedan prilog tezi da je vrijeme inkubacije analita u slučaju srebra bilo prekratko. Na Slici 73 je također vidljiva vrlo jasna detekcija $5 \cdot 10^{-8}$ molarne koncentracije molekule CV, dok se u slučaju pet puta niže koncentracije (kao limita detekcije) jasno mogu razabrati tek nekoliko najintenzivnijih vibracijskih vrpca. Zanimljivo je i da se vrpce na 915 cm^{-1} (simetrično rastezanje fenilnog prstena) i 526 cm^{-1} (C-N-C antisimetrično savijanje) dobro razaznaju na spektru $5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ CV dok se ne vide na 10^{-8} M CV, dok je za vrpca na 1003 cm^{-1} (vibracija skeletnog prstena) primijećeno suprotno. Na najnižoj detektiranoj koncentraciji CV se uz to vide i neke vrpce koje ne pripadaju probnoj molekuli (npr. na 1515 cm^{-1}) što se može pripisati nečistoćama čiji su spektri često zasjenjeni pri detekciji visokih koncentracija analita.

Detaljnijim proučavanjem Slika 71, 72 i 73 očito je da se položaji navedenih najintenzivnijih vibracija probnih molekula R6G i CV podudaraju s vrijednostima iz literature, iako se mogu primijetiti mali pomaci. Mogući uzrok ovih pomaka je vezanje različitih dijelova molekula na metalnim površinama ili različite orijentacije molekula u odnosu na smjer električnog polja laserske pobude. Evidentne su i promjene relativnih intenziteta nekih SERS vrpca pri usporedbi naših s referentnim spektrima dobivenih pomoću vidljivih lasera što se može objasniti različitim udarnim presjecima za određenu Raman-aktivnu vibraciju pri različitim pobudama. Također, na svim spektrima na Slikama 71, 72 i 73 primjećuje se pojačan pozadinski signal koji se proteže po svim valnim brojevima i koji je jači pri većim koncentracijama adsorbiranih analita. Ova pojačana pozadina generalno je svojstvo SERS-aktivnih substrata nakon adhezije probnih molekula na njih te po literaturi jako korelira s profilom plazmonske eksitacije [228], a najčešće je pripisana Ramanovom raspršenju na elektronima nanostrukturiranog metala [177].

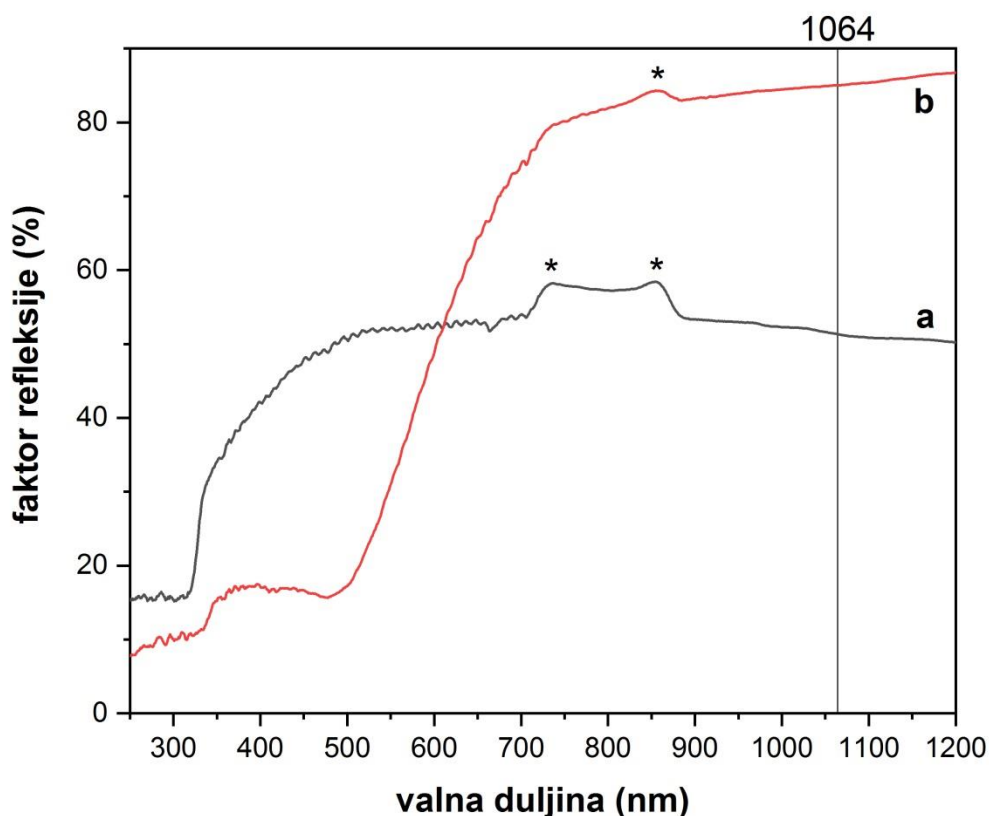
6.3.3 Zlatni nanoštapići

Maksimalno SERS pojačanje dobiva se kada je valna duljina laserske pobude ugođena valnoj duljini rezonancije površinski lokaliziranih plazmona tj. kad frekvencija upadnog lasera uzrokuje rezonantne oscilacije vodljivih elektrona po površini nanočestica, pa ti elektroni onda jako apsorbiraju i raspršuju EM zračenje.

Optički odgovor metalnih nanostrukture obično se mjeri UV-Vis-NIR spektroskopijom te je u slučaju naših netransparentnih uzoraka (metalnih nanočestica na PhC pSi) korišten njen refleksijski način rada. Na Slici 74 dani su refleksijski spektri SERS podloga RF S2 i RF T3 s optimiziranim vremenima uranjanja opisanima u poglavlju 6.3.1. Srebrom obložen uzorak ima razmjerno konstantnu refleksiju do $\sim 500\text{ nm}$ nakon čega počne polako sve jače i jače apsorbirati do $\sim 350\text{ nm}$. Ispod 350 nm uzorku drastično poraste apsorpcija do apsorpcijskog platoa koji se proteže od $\sim 315\text{ nm}$ prema kraćim valnim duljinama. Zlatom obložen uzorak počne lagano apsorbirati već na $\sim 720\text{ nm}$ te mu se apsorpcija povećava smanjenjem valne duljine sve do minimuma na $\sim 480\text{ nm}$, nakon čega se može reći da uzorak ima plato u apsorpciji s laganom tendencijom povećanja u dalekom UV području. Vidljivo je također da zlatom prekriveni uzorci imaju $\sim 25\%$ veću refleksiju od srebrom prekrivenih što je bilo i za očekivati s obzirom na puno dulje vrijeme imerzije (20 minuta naspram 5 minuta) i bržu depoziciju zlatnih nanočestica koje su napravile zlatni sloj na površini PhC pSi u odnosu na srebrne kod kojih postoje određene praznine između nanočestica (Slike 68c i 70d).

S obzirom da je početak međuvrpčanih prijelaza (eng. *absorption edge*) *bulk* srebra na $\sim 310\text{ nm}$, a *bulk* zlata na $\sim 540\text{ nm}$ [3], može se reći da su LSPR vrpce srebrnih i zlatnih nanočestica raznih dimenzija, oblika i međusobnih udaljenosti spojene s glavnom spektralnom vrpcom međuvrpčanog prijelaza *bulk* metala. To znači da su LSPR vrpce nanočestica zapravo rubni dijelovi (tzv. "krila") glavne spektralne vrpce, tj. područja $310 - 500\text{ nm}$ u slučaju uzoraka prekrivenih srebrnim nanočesticama te $540 - 700\text{ nm}$ u slučaju zlatnim nanočesticama prekrivenih uzoraka pripadaju apsorpciji površinski lokaliziranih plazmona. Prema tome, kod SERS podloga RF S2 i RF T3 nije bilo preklapanja valne duljine pobude i LSPR-a nanočestica te se nije moglo dobiti najjače SERS pojačanje.

Kao što je pokazano u poglavlju 4.2.2, zlatnim nanoštapićima se povećanjem omjera njihove duljine i širine pomiče longitudinalna rezonancija površinski lokaliziranih plazmona prema NIR području. Prema tome, ideja za dobivanje maksimalnog SERS pojačanja je bila sinteza zlatnih nanoštapića s točno određenim omjerom duljine i širine ($\sim 6 - 7$) tj. s spektralnom pozicijom njihove longitudinalne LSPR na valnoj duljini upadnog lasera te zatim njihova depozicija na PhC pSi metodom hlapljenja koloida čime bi se dobile SERS-aktivne podloge.

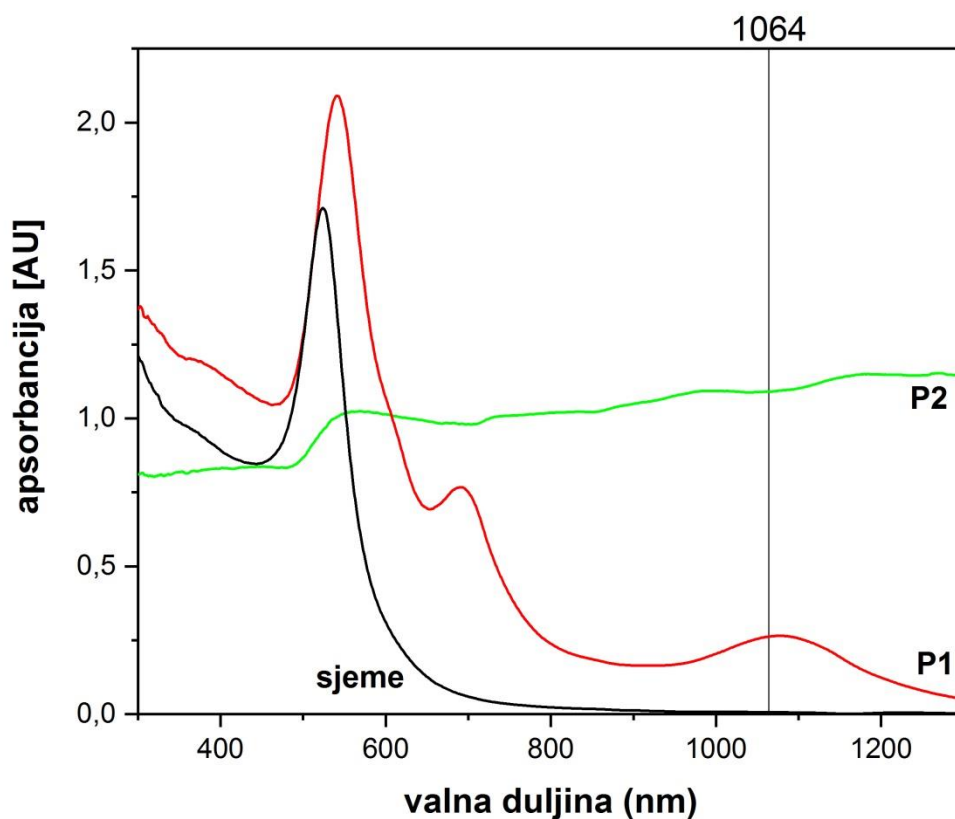


Slika 74. Refleksijski spektri optimiziranih SERS podloga a) uzorka RF S2 (5 minuta imerzije u $10^{-2} M$ AgNO_3) i b) uzorka RF T3 (20 minuta imerzije u $10^{-2} M$ HAuCl_4). Vertikalnom linijom označena je laserska pobuda (1064nm), a asterisk predstavlja instrumentalne pogreške.

Glavne tehnike koje se koriste za karakterizaciju sintetiziranih nanočestica su UV-Vis-NIR spektroskopija i transmisijna elektronska mikroskopija (TEM). Informacije o uzorku dobivene ovim tehnikama su komplementarne te bi se obje trebale koristiti u svim slučajevima [133]. Na Slici 75 prikazani su UV-Vis-NIR spektri u apsorpcijskom modu koloida zlatnih nanoštapića sintetiziranih procedurama P1 i P2, te spektar sjemena iz procedure P2.

Spektar sjemena ima razmjerno uzak apsorpcijski vrh ($FWHM \approx 60 \text{ nm}$) s maksimumom na $\sim 524 \text{ nm}$ što nam govori da se sjeme sastoji od zlatnih nanočestica s malom disperzijom u dimenzijama. Spektar nanoštapića sintetiziranih procedurom P1 sastoji se od tri vrha. Najintenzivniji je vrh s maksimumom na $\sim 541 \text{ nm}$ i s širinom otprilike duplo većom od širine apsorpcijskog vrha sjemena. Zatim postoje i vrhovi s apsorpcijskim maksimumima na $\sim 691 \text{ nm}$ povezan s najintenzivnijim vrhom kao njegovo "rame" (eng. *shoulder peak*) te slabi, ali jako široki ($FWHM \approx 160 \text{ nm}$) vrh na $\sim 1074 \text{ nm}$. To znači da se procedurom P1

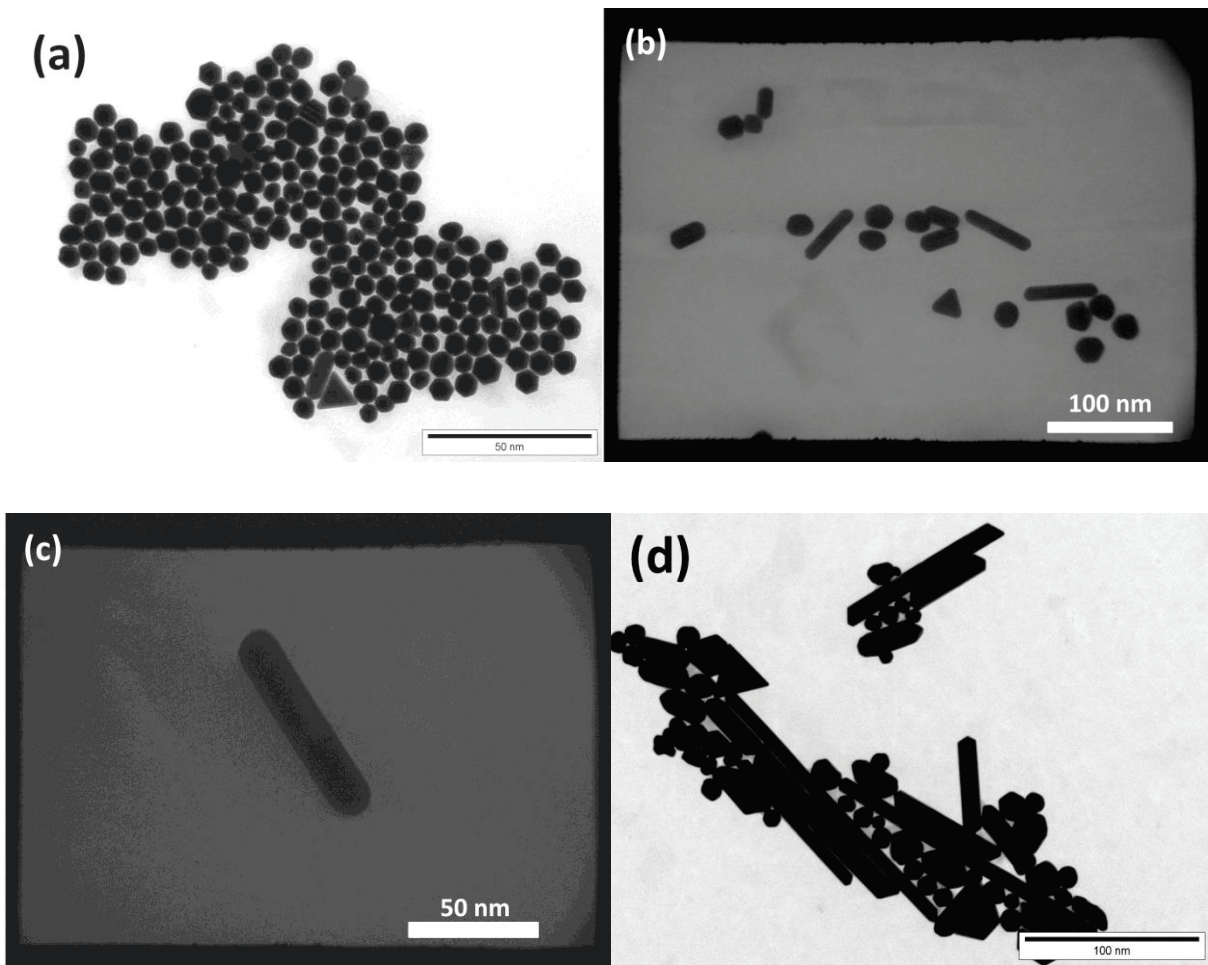
uspjelo sintetizirati mali broj zlatnih nanoštapića traženog omjera duljine i širine ($\leq 10\%$) te da postoji razmjerno velika polidisperznost dobivenih nanočestica tj. veliki broj nusprodukata sinteze - od neizraslog sjemena s različitim veličinama (možda i oblicima) do nanoštapića različitih dimenzija tj. Različite duljine, širine i njihovog omjera. Spektar nanoštapića sintetiziranih procedurom P2 ima, osim slabog i širokog apsorpcijskog vrha na $\sim 556\text{ nm}$, i vrlo snažnu, konstantnu apsorpciju u cijelom promatranom spektralnom području. Iako je vidljivo i par vrlo blagih vrhova (na $\sim 738\text{ nm}$, $\sim 978\text{ nm}$ i $\sim 1173\text{ nm}$), za bolje razumijevanje ovog spektra trebalo je uzorak snimiti na TEM-u. Pretpostavka je bila da je polidisperznost uzorka toliko velika da je dovela do nehomogenog širenja i preklapanja vrhova pojedinih nanočestica duž cijelog spektralnog područja što je posve promijenilo njihove oblike u dobivenom UV-Vis-NIR spektru.



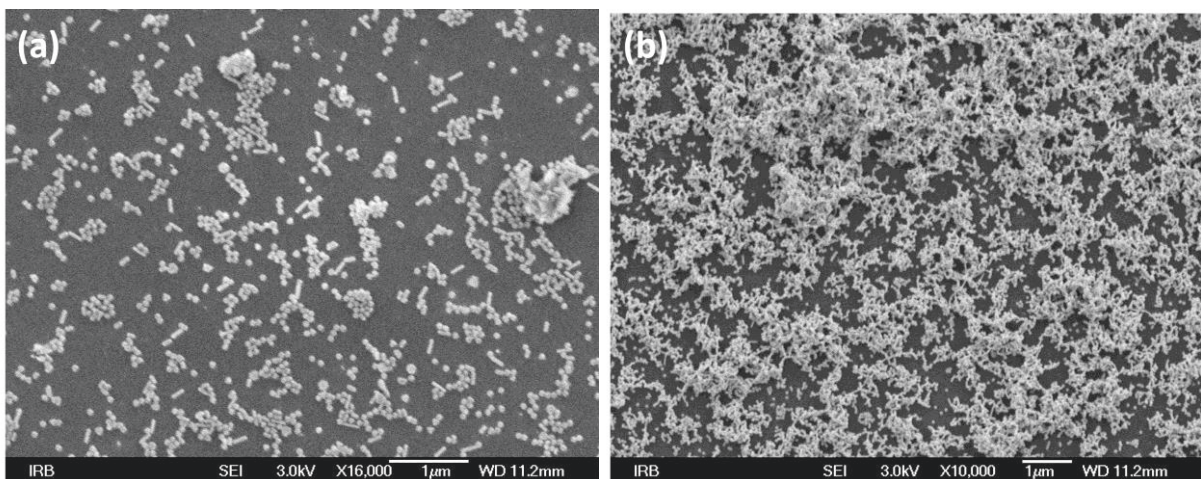
Slika 75. UV-vis-NIR spektri koloida zlatnih nanoštapića sintetiziranih procedurama P1 i P2 te spektar sjemena iz procedure P2. Vertikalnom linijom označena je valna duljina laserske pobude (1064 nm).

Na Slici 76 prikazane su TEM slike sintetiziranih zlatnih nanočestica na kojima su vidljivi njihovi oblici te iz kojih se vrlo točno mogu odrediti njihove dimenzije. Sjeme procedure P2 prikazano je na Slici 76a na kojoj je vidljiv veliki broj zlatnih nanočestica oblika pravilnog peterokuta s malom disperzijom u dimenzijama ($4 - 7 \text{ nm}$) te vrlo mali broj ($\sim 5 \%$) ostalih oblika- trokutića i nanoštapića, što direktno potvrđuje pravilan izgled UV-Vis-NIR spektra sjemena. Slika 76b prikazuje reprezentativan izgled zlatnih nanočestica sintetiziranih procedurom P1 i također potvrđuje njihov UV-Vis-NIR spektar; primjećuje se nekoliko zlatnih nanoštapića traženog omjera duljine i širine među nusproduktima sinteze – neizraslim sjemenom nanosfera i nanopeterokuta, trokutićima i nedovoljno izraslim nanoštapićima. Slika 76c prikazuje željeni nanoštapić s traženim omjerom duljine i širine tj. s longitudinalnom plazmonskom rezonancijom u području laserske pobude, snimljen s velikim pojačanjem. Konačno, Slika 76d prikazuje izgled nanočestica sintetiziranih procedurom P2. Uočavaju se razni nanostrukturni oblici – od neizraslog sjemena i nepravilnih nanočestica, do nanoštapića raznih duljina, ali i različitih omjera duljine i širine. Prema tome, navedena polidisperznost oblika zlatnih nanočestica objašnjava neobičan izgled UV-Vis-NIR spektra njihovog koloida dobivenog procedurom P2.

Depozicija zlatnih nanočestica na fotoničke kristale od poroznog silicija vrši se metodom hlapljenja koloida tj. jednostavnim pipetiranjem malog volumena ($1 - 5 \mu\text{L}$ koloida) na poroznu površinu. Bilo je nužno optimizirati koncentraciju koloida čijim bi se pipetiranjem dobila i optimalna morfologija deponiranih nanočestica koja bi zatim dala i veliko SERS pojačanje signala probnih molekula. Kao primjer, na Slici 77 prikazane su FE-SEM mikrografije deponiranih nanočestica sintetiziranih procedurom P1 s različitim koncentracijama koloida. Bitno je uočiti da se ovom vrstom depozicije nanočestica one nasumično deponiraju na površini fotoničkih kristala od poroznog silicija tj. duže osi nanoštapića usmjerene su u svim smjerovima, ali ova činjenica nije imala utjecaja na SERS pojačanje s obzirom da korišteni blisko infracrveni laser nije polariziran.

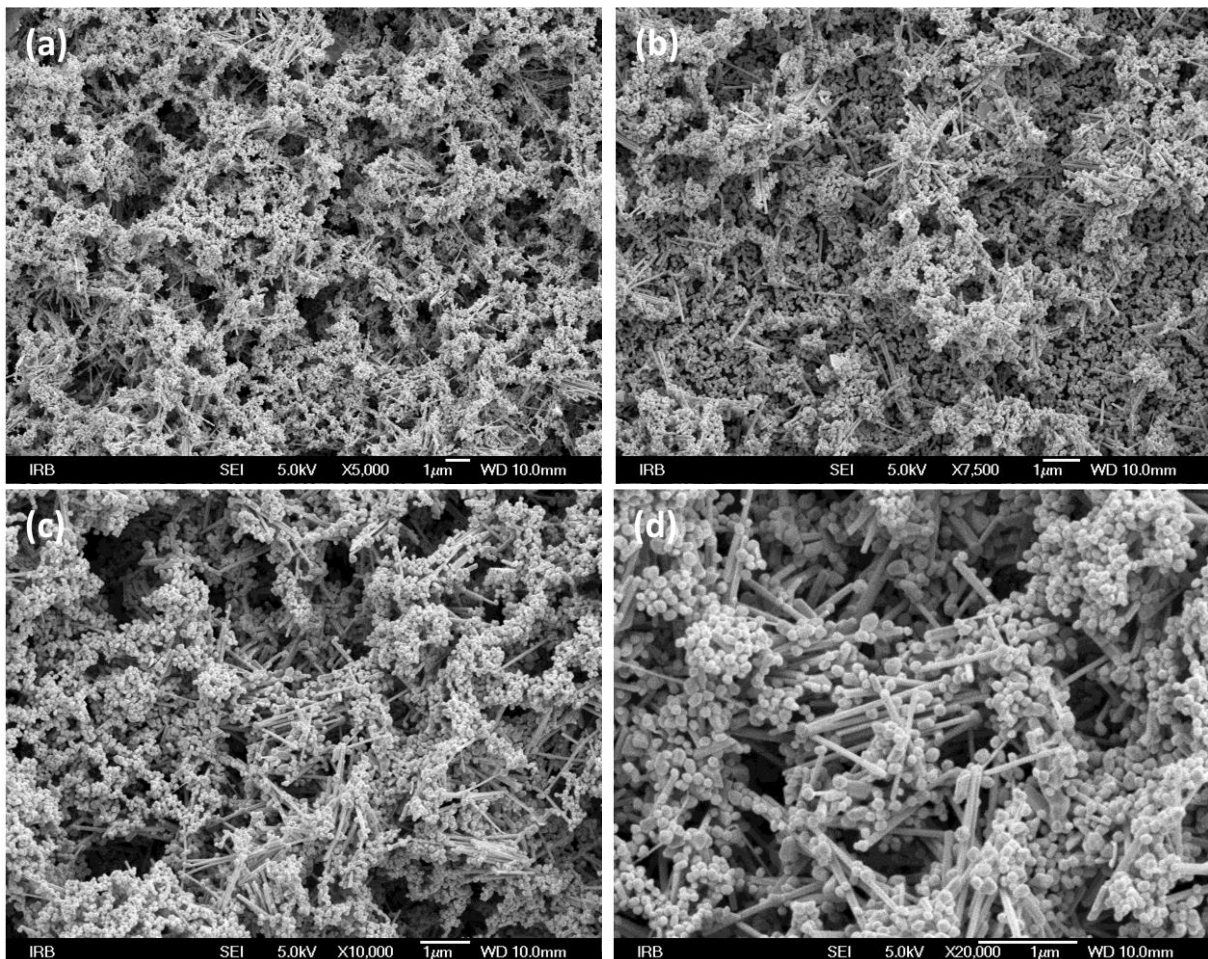


Slika 76. TEM slike koloida zlatnih nanoštapića i nanočestica. a) Sjeme procedure P2. b) Nanočestice sintetizirane procedurom P1. c) Zlatni nanoštapić željenih dimenzija sintetiziran procedurom P1. d) Nanočestice sintetizirane procedurom P2.



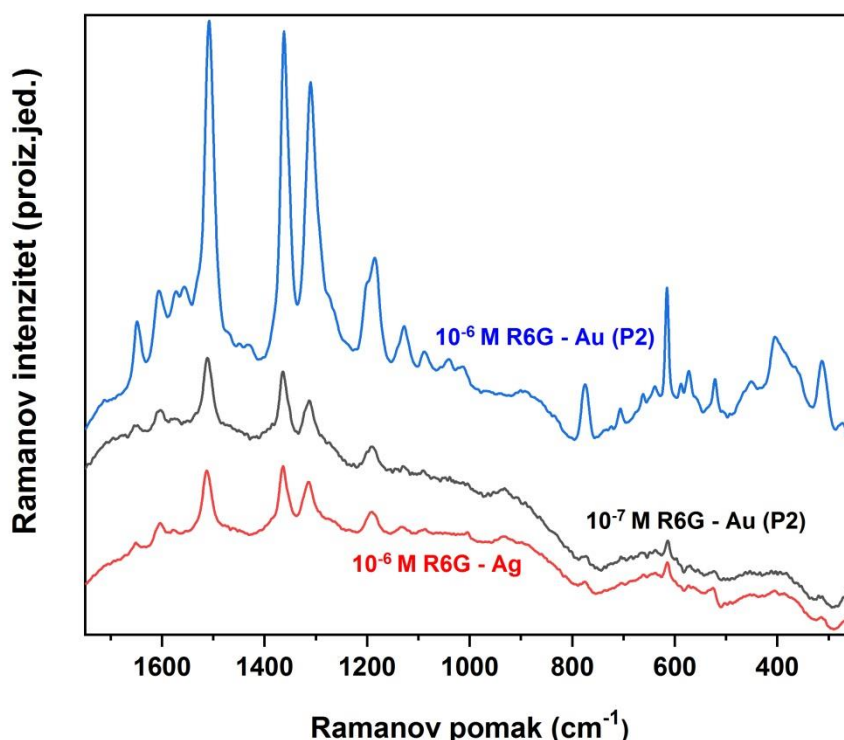
Slika 77. FE SEM mikrografije sintetiziranih zlatnih nanočestica procedurom P1 na uzorku RF T3. Nanočestice su deponirane na površinu uzorka metodom hlapljenja koloida s a) manjom i b) većom koncentracijom koloida.

Na Slici 78 predstavljena je optimizirana morfologija deponiranih nanočestica i nanoštapica na površini uzorka RF T3, sintetiziranih procedurom P2, koja je dala najveće SERS pojačanje probnih molekula. Može se uočiti izrazito razgranata struktura agregiranih nanočestica svih oblika i ogromne specifične površine. Na toj površini, uz veliki broj nanočestica i nanoštapica raznih veličina, nalazi se i mnoštvo žarišta - uskih područja između pojedinih nanočestica tako da je velika SERS aktivnost podloge bila i očekivana. Također je vidljivo da deponirane čestice ne prekrivaju cijelu površinu poroznog sloja ispod njih, već postoje mnoge praznine kroz koje upadna svjetlost može proći i inducirati neželjenu luminiscenciju kristalnog silicija. Prema tome, ove praznine su objašnjenje nužnosti korištenja PhC pSi pri depoziciji zlatnih nanočestica iz koloida na površinu poroznog sloja, što je u suprotnosti s depozicijom zlatnih nanočestica metodom uranjanja kod koje se moglo koristiti i običan (mezo)porozni silicij.



Slika 78. FE SEM mikrografije sintetiziranih zlatnih nanočestica procedurom P1 na uzorku RF T3. Nanočestice su deponirane na površinu uzorka metodom hlapljenja. Slike a), b) c) i d) redom snimljene su s sve većim povećanjem na istom uzorku.

Na Slici 79 prikazani su SERS spektri probne molekula R6G niskih koncentracija (10^{-6} i 10^{-7} M) snimljeni na uzorcima RF T3 prekrivenih zlatnim nanoštapićima i nanočesticama, sintetiziranih procedurom P2 i s koncentracijom koloida istom kao na Slici 78. Kao usporedba je dan i spektar 10^{-6} M R6G na optimiziranom uzorku RF S2 prekrivenom srebrnim nanočesticama metodom uranjanja (5 minuta imerzije u 10^{-2} M AgNO_3 , 12 h inkubacije probnom molekulom), snimljen s istim parametrima snimanja (100 skenova, 500 mW). Očito je da su intenziteti vibracijskih vrpca 10^{-6} M R6G na uzorku RF S2 tri do pet puta manji od intenziteta vrpca iste koncentracije probne molekule, a usporedivi onima deset puta niže koncentracije snimljenima na uzorcima RF T3. Prema tome, iako se po Slikama 76d i 78d procedurom P2 sintetizirao samo mali broj zlatnih nanoštapića s željenim omjerom duljine i širine tj. s željenom spektralnom pozicijom LSPR-a, optička svojstva i morfologija ovako dobivene SERS podloge pokazuju bolje SERS karakteristike za blisko infracrveni laser od podloga dobivenih optimiziranom metodom uranjanja.



Slika 79. SERS spektri probnih molekula R6G (100 skenova, 500 mW) niskih koncentracija snimljeni na optimiziranim PhC pSi prekrivenim srebrnim nanočesticama (uzorak RF S2, crvena boja) i PhC pSi prekrivenim optimiziranom koncentracijom sintetiziranih zlatnih nanočestica (uzorak RF T3, procedura P2, plava i crna boja).

Spektri imaju pomak po y-osi radi jasnijeg prikaza.

6.3.4 Objašnjenja dobivenih SERS pojačanja i budući smjerovi istraživanja

Za procjenu performansi SERS podloga tipično se koristi parametar koji se naziva faktor pojačanja (eng. *enhancement factor*) [166]. Zbog izuzetno složene površinske morfologije poroznog silicija obloženog srebrnim i zlatnim nanočesticama, ali i inherentne poteškoće u preciznom određivanju volumena u kojem se događa Ramanovo raspršenje, broj molekula koje doprinose SERS signalu u našem slučaju ne može se pouzdano odrediti. Zbog toga je u našem istraživanju kao parametar koji bi se koristio za procjenu SERS pojačanja izabrana "vanjska efikasnost Ramanovog pojačanja" (eng. *external amplified Raman efficiency*; EARE) [232]. Ovaj parametar definiran je kao omjer minimalne koncentracije probnih molekula koje je moguće detektirati Ramanovom i SERS spektroskopijom na čistom odnosno na metalom prekrivenom fotoničkom kristalu od poroznog silicija.

Za SERS supstrat RF S2, obložen srebrnim nanočesticama metodom uranjanja, izračunati EARE su 10^5 za R6G i $5 \cdot 10^5$ za CV molekule. Za SERS supstrat RF T3, obložen zlatnim nanočesticama metodom uranjanja izračunati EARE je vrlo visokih 10^6 za CV molekule. Također, za istu podlogu s deponiranim zlatnim nanoštapićima i nanočesticama raznih oblika metodom hlapljenja koloida, izračunati (privremeni) EARE je 10^5 za R6G molekule. Kao što je bilo napomenuto, povećanjem vremena inkubacije probnih molekula na srebrom obloženim podlogama, očekuje se povećanjem parametra EARE za jedan do dva reda veličine. Također, pokazano je da su intenziteti vibracijskih vrpca $10^{-7} M$ R6G dobiveni SERS mjerenjima na podlogama s deponiranim sintetiziranim zlatnim nanočesticama usporedivi s intenzitetima vrpca R6G 10 puta veće koncentracije dobivenih mjerenjima na srebrom obloženim podlogama. To znači da se očekuje detekcija barem iste (a vjerojatno i niže) koncentracije probnih molekula na PhC pSi podlogama s deponiranim zlatnim nanoštapićima metodom hlapljenja koloida u usporedbi s istim podlogama obloženim srebrnim nanočesticama metodom uranjanja, uz optimizirano vrijeme inkubacije probnih molekula.

Apsorpcijski maksimumi probnih molekula R6G i CV su na ~ 525 odnosno ~ 590 nm stoga korištena pobuda s valnom duljinom 1064 nm ne može pobuditi elektronske prijelaze molekula tj. nema pojačanja SERS signala koji bi dolazio od rezonantnog Ramanovog efekta.

S druge strane, rezonancije površinski lokaliziranih plazmona uzoraka pSi obloženih srebrnim i zlatnim nanočesticama (metodom uranjanja u našem slučaju, ali i ostalim *wet* i *dry* tehnikama) određene su veličinom i oblikom deponiranih nanočestica, njihovom međusobnom EM interakcijom, ali i dielektričnom funkcijom samog pSi supstrata te su obično ograničene na vidljivi dio spektralnog područja [229–231]. Ovo ograničenje implicira da samo rubni dijelovi rezonancije površinski lokaliziranih plazmona deponiranih zlatnih i srebrnih nanočestica dopiru do NIR područja, što znači da u mjerenjima na SERS podlogama dobivenim metodom uranjanja nije bilo preklapanja valne duljine pobude i LSPR-a nanočestica, kao što je pokazano na Slici 74. Prema tome, dobiveno pojačanje na SERS podlogama dobivenim metodom uranjanja je najvjerojatnije uzrokovano adsorpcijom probnih molekula na prikladnim mjestima površinske nanostrukturne morfologije – žarištima. Po FE-SEM Slikama 68c i 70d, žarišta uključuju uske spojeve između dviju ili više međudjelujućih metalnih nanočestica gdje je prisutno vrlo intenzivno, prostorno ograničeno EM polje, ali također i oštre rubove te vrhove nanočestica gdje se stvara efekt gromobrana (eng. *lightning rod effect*) [162]. Ovo objašnjenje u suglasnosti je s radom od Kudelskog i sur. [233] u kojem je zaključeno da se molekule organskih boja poput R6G i CV preferencijalno adsorbiraju na žarištima SERS podloga.

Usporedbom Slika 74 i 75, zlatni nanoštapići i nanočestice sintetizirani procedurama P1 i P2 imaju optička svojstva primjerenija SERS mjerenjima s blisko infracrvenim laserom od zlatnih i srebrnih nanočestica deponiranih na PhC pSi metodom uranjanja. Također, veća SERS pojačanja dobivena su procedurom P2 zbog jake i široke apsorpcije svih valnih duljina upadnog zračenja. Nasuprot tome, iako su se procedurom P1 dobili nanoštapići s željenom spektralnom pozicijom LSPR-a, njihov udio u ukupnom prinosu bio je jako mali ($\leq 10\%$) pa je i apsorpcija u području uzbude bila razmjerno mala. Nakon optimizacije koncentracije koloida iz kojeg se pipetiranjem sintetizirane nanočestice deponiraju na površinu poroznog sloja, dobivena morfologija također sadrži veliki broj žarišta pa se može primijeniti isti zaključak dan za SERS podloge dobivene metodom uranjanja. Prema tome, uz puno veću apsorpciju zračenja na valnoj duljini pobude tj. preklapanje valne duljine pobude s LSPR-om određenog dijela sintetiziranih nanočestica i nanoštapića, ali i uz postojanje velikog broja žarišta na površini, razumljivo je da podloge dobivene metodom hlapljenja koloida sintetiziranih nanoštapića i nanočestica pokazuju veća SERS pojačanja u blisko infracrvenom

području od podloga dobivenih metodom uranjanja. Zbog nedostatnog broja sintetiziranih nanočestica u ovoj disertaciji nije prikazano sistematsko istraživanje granica detekcije probnih molekula na uzorcima prekrivenim zlatnim nanoštapićima i nanočesticama, sintetiziranih metodom rasta (procedura P2), iako dosadašnji rezultati jako obećavaju.

U skladu s navedenim, osim spomenute optimizacije vremena inkubacije probnih molekula na srebrom prekrivenim uzorcima fotoničkih kristala od poroznog silicija, primarni cilj daljnjeg eksperimentalnog istraživanja je nastavak rada na sintezama s većim prinosom zlatnih nanoštapića koji imaju rezonanciju površinski lokaliziranih plazmona na valnoj duljini laserske pobude, tj. na sintezama uz manji broj neželjenih nusprodukata. Također, u planu su sinteze drugih anizotropnih zlatnih nanočestica, ali i sinteza srebrnih nanoštapića istih optičkih svojstava na kojima bi se po teoriji mogla dobiti još veća SERS pojačanja [110].

Međutim, postoji i dodatni mogući doprinos opaženom pojačanju SERS signala. Kao što je već naglašeno, nije moguće rasprostiranje upadne svjetlosti kroz energijske procjepe fotoničkih kristala, tj. upadna svjetlost čija se valna duljina preklapa s refleksijskim vrhom fotoničkog kristala biti će reflektirana s efikasnošću ovisnom o faktoru refleksije tog refleksijskog vrha. Ova činjenica je pokazana za uzorke RF S2 i RF T3 kod kojih je spomenuto preklapanje spriječilo induciranje neželjene fotoluminiscencije cSi. S druge strane, svjetlost reflektirana na poroznoj strukturi može doprinijeti pojačanju lokalnog EM polja oko srebrnih i zlatnih nanočestica na površini fotoničkog kristala i time dodatno doprinijeti ukupnom SERS pojačanju. Štoviše, ako se i valna duljina Raman raspršenih fotona preklapa s refleksijskim vrhom periodičke višeslojne strukture, dogodit će se redistribucija kuteva raspršenih fotona tj. konstruktivna interferencija unazad reflektiranih fotona, što će dovesti do daljnjeg pojačanja Ramanovog signala [234,235]. Ovaj princip povećanja Ramanovog signala upotrijebljen je i pri SERS mjerenjima [236,237], dok su ranije ove godine Zhong et al. [238] prijavili četiri puta veći SERS EF koristeći kao SERS podloge baš PhC pSi. S obzirom da je primarni cilj upotrebe PhC pSi u ovoj disertaciji bio sprječavanje induciranja fotoluminiscencije cSi preklapanjem valne duljine laserske pobude s refleksijskim vrhom fotoničkog kristala, proizvedeni su *rugate* filtri s razmjerno uskim refleksijskim vrhom ($FWHM < 200 \text{ nm}$) koji može reflektirati samo nisko-frekventne ($< 600 \text{ cm}^{-1}$) Raman modove probnih molekula. Prema tome, povećanje širine refleksijskog vrha fotoničkog kristala, koje se može postići ili variranjem frekvencije sinusoidalnog signala (eng. *chirping*)

[81] ili superpozicijom sinusoidalnih signala [239] pri jetkanju *rugate* filtera, ali i upotrebom Bragg reflektora koji inherentno imaju šire refleksijske vrhove nego *rugate* filtri, u svrhu postizanja dodatnog SERS pojačanja je jedan od kratkoročnih ciljeva našeg budućeg znanstvenog rada.

Najjači SERS signal upotrebom NIR pobude na poroznom siliciju kao podlozi dobio bi se oblaganjem unutrašnjosti porozne strukture metalnim nanostrukturama čime bi se iskoristila ogromna specifična površina poroznog sloja za adsorpciju probnih molekula koristeći svojstvo dubokog prodiranja NIR svjetlosti u silicij. Nažalost, depozicija metala unutar poroznog sloja jako je teška prvenstveno zbog činjenice da je brzina depozicije tj. redukcije metala na površini puno veća od brzine difuzije otopine metalne soli unutar poroznog sloja čime se zatvaraju površinski ulazi u pore [182]. Ovaj problem moguće je djelomično riješiti jetkanjem makroporoznog silicija [240–242] s toliko velikim porama ($> 1 \mu\text{m}$) da ih se depozicijom metala ne može tako lako zatvoriti [206,243–245]. Međutim, makroporozni silicij je obično izrazito porozan s poroznošću većom od $> 85\%$ te se kao takav često mrvljuje depozicijom sloja metala koji zbog mase urušava njegovu krhku strukturu. Također, proizvodnja dubokih slojeva makroporoznog silicija jako je spora zbog posebnih parametara anodizacije [246]. Uz to, zbog neželjene fotoluminiscenije cSi trebalo bi napraviti i fotonički kristal ispod makroporoznog sloja, pa ovaj pristup pojačanju SERS signala zahtijeva još puno rada.

Još jedna mogućnost izrade SERS podloge od poroznog silicija za NIR pobudu bila bi upotreba bakra kao metala puno jeftinijeg od zlata i srebra. U tom slučaju ne bi se mogla koristiti metoda uranjanja (npr. u vodenu otopinu CuSO_4) jer se bakar vrlo sporo spontano deponira na porozni sloj, ali i jer duljom imerzijom pSi u bakrenu sol formirane bakrene nanočestice prvenstveno rastu bez spajanja i/ili nagomilavanja čime se ne stvaraju žarišta potrebna za pojačanje SERS signala u NIR području [185,247,248]. Prema tome, za deponiranje nanočestica bakra na pSi potrebno je koristiti druge metode depozicije poput kemijske depozicije s fluorovodičnom kiselinom (eng. *displacement* ili *electroless deposition*) [205,249,250] ili suhih metoda depozicije [180].

Problem reproducibilnosti proizvedenih SERS podloga je također izuzetno važan za moguće komercijalne primjene [177]. Za potrebe izrade ove disertacije korišten je laser koji ima

promjer od otprilike 0,25 *mm* i koji osvjetljava razmjerno veliko područje uzorka na kojem su probne molekule nasumično adsorbirane. Takvo područje statistički sadrži i veliki broj žarišta s različitim geometrijskim oblicima te stoga i različitim doprinosima ukupnom SERS pojačanju. Snimajući SERS spektre na različitim mjestima pojedinog uzorka, ali također i na različitim uzorcima s jednakim parametrima izrade, nisu primijećene velike fluktuacije intenziteta koje su općenito vrlo česte pri SERS mjerenjima na većini dosad korištenih SERS podloga [165,251]. Ipak, standardi reproducibilnosti za SERS podloge, predloženi od Natana 2006. godine [202] te od tad prihvaćeni u znanstvenoj zajednici, nisu bili potpuno zadovoljeni; intenziteti SERS signala na različitim mjestima istog uzorka ili na različitim uzorcima jednake proizvodnje varirali su i preko 25%. Reproducibilnost uzoraka mogla bi se u određenoj mjeri poboljšati izradom nove komorice za jetkanje boljih performansi [252–256] s mogućnošću miješanja elektrolita [30,216]. S druge strane, reproducibilnost izjetkanih PhC pSi bi se, uz miješanje elektrolita, moglo poboljšati doradom LABVIEW programa za jetkanje uvođenjem kratkih stanki između svakog perioda sinusoidalnog signala tj. pauzama od nekoliko sekundi u kojima se koncentracija elektrolita u porama uravnoteži te je jetkanje po dubini uniformnije [215,257].

Zaključak

Ova disertacija je izrađena uz ideju što samostalnijeg rada s svakodnevno raspoloživom eksperimentalnom opremom Zavoda za fiziku i biofiziku Medicinskog fakulteta u Zagrebu te uz upotrebu znanja o pripremi i karakterizaciji poroznog silicija, stečenog znanstvenim radom na Zavodu u ovom desetljeću.

Od mnogobrojnih upotreba poroznog silicija posebno je zanimljiva njegova primjena u vrlo popularnoj metodi vibracijske spektroskopije – površinski pojačanom Ramanovo raspršenju (SERS). SERS, koji je na najosnovnijoj razini način da se znatno poveća signal iz slabe, a opet strukturno bogate tehnike Ramanovog raspršenja, u današnje se doba koristi u raznim znanstvenim područjima te pobuđuje veliki znanstveni interes među kojim se ističe potreba za proizvodnjom što efikasnijih SERS-aktivnih podloga. U ovom je radu predstavljena izrada, karakterizacija i preliminarna upotreba SERS-aktivne podloge za blisko infracrvenu (NIR; 1064 nm) pobudu u obliku metalom obloženih fotoničkih kristala od poroznog silicija.

Osnovni razlog upotrebe fotoničkih kristala leži u prevenciji induciranja fotoluminiscencije kristalnog silicija koji služi kao baza poroznom sloju, s obzirom da blisko infracrvena svjetlost ima veliku dubinu prodiranja u silicij te bez problema prolazi kroz cijelu dubinu korištenih pločica jako dopiranog kristalnog silicija p-tipa. Variranjem parametara jetkanja - gustoće struje i perioda *rugate* filtera, posebne vrste fotoničkih kristala s sinusoidalnom promjenom indeksa loma po dubini uzorka, dobiveni su uzorci s velikim faktorom refleksije na valnoj duljini pobude. Na ovaj način spriječilo se stvaranje široke vrpce fotoluminiscencije kristalnog silicija koja bi zasjenila Raman i/ili SERS spektre probnih molekula Rodamina 6G i kristalvioleta čime porozni silicij ne bi mogao služiti kao SERS podloga za NIR pobudu.

Zatim je optimizirana procedura depozicije nanostrukturiranih slojeva srebra i zlata na mezoporoznoj površini uzoraka metodom uranjanja te se otkrilo vrijeme imerzije poroznog silicija u otopine metalnih soli koje je dalo najpovoljniju morfologiju metalnih nanočestica, a time i najjače SERS pojačanje probnih molekula. Također je pokazano da je u slučaju

depozicije srebra nužno koristiti fotoničke kristale od poroznog silicija kao SERS podloge pri NIR pobudi budući da je vrijeme imerzije koje je dalo najjače SERS pojačanje puno manje od vremena imerzije kod kojeg deponirani sloj srebra sam ugasi fotoluminiscenciju kristalnog silicija fundamentalnih prekidom njenog mehanizma nastanka. U slučaju zlata dobiveni su sasvim suprotni rezultati; zbog svoje izrazito brze deposicije na porozni silicij, potrebno je kraće vrijeme imerzije da stvoreni sloj uniformnog zlatnog filma sam ugasi fotoluminiscenciju od vremena imerzije u kojem se optimizira nanostrukturirana zlatna površina za najbolji SERS-efekt. To znači da u slučaju zlatnih nanočestica deponiranih na porozni sloj metodom uranjanja nije potrebna proizvodnja fotoničkih kristala od poroznog silicija kao SERS podloga već je dovoljno koristiti standardne uzorke poroznog silicija.

SERS podloge proizvedene metodom uranjanja pokazale su visoku osjetljivost; kod srebrom prekrivenih *rugate* filtera detektirane su koncentracije $10^{-7} M$ odnosno $5 \cdot 10^{-8} M$ probnih molekula R6G i CV dok je na zlatom prekrivenim uzorcima detektirana koncentracija $10^{-8} M$ molekula CV. Detektirane koncentracije su 5 do 6 redova veličine niže od onih koje je moguće uočiti na čistim uzorcima poroznog silicija. Razlika u granici detekcije za ova dva metala objašnjena je duljim vremenom inkubacije uzoraka istraživanim analitom u slučaju zlata čime se postigla ravnoteža u njihovoj površinskoj prekrivenosti analitom. Zbog velike razlike u valnoj duljini pobude i rezonancije površinski lokaliziranih plazmona zlatnih i srebrnih nanočestica, zamijećeno pojačanje Ramanovog signala prvenstveno je protumačeno kao rezultat postojanja velikog broja žarišta na površini uzoraka.

U svrhu rezonantnog preklapanja valne duljine laserske pobude s rezonancijom površinski lokaliziranih plazmona koje bi omogućilo još jače SERS pojačanje ideja je bila sintetizirati zlatne nanoštapiće odgovarajućeg omjera duljine i širine upotrebom metode rasta iz sjemena te zatim optimizirati koncentraciju koloida iz kojeg se zlatni nanoštapići deponiraju na fotoničke kristale od poroznog silicija metodom hlapljenja koloida. U slučaju prve korištene metode sinteze dobiven je razmjerno niski prinos zlatnih nanoštapića ($\leq 10\%$), dok su u slučaju druge korištene metode sinteze dobivene razne nanostrukture s velikom apsorpcijom u cijelom mjerenom rasponu valnih duljina, tj. i u području laserske pobude, zbog čega se drugom korištenom metodom sinteze dobilo jače SERS pojačanje. Iako se za potrebe ove disertacije nije izvelo sistematsko istraživanje granica detekcije probnih molekula na SERS-aktivnim podlogama dobivenim metodom hlapljenja koloida zlatnih

nanoštapića na fotoničkim kristalima od poroznog silicija, utvrdilo se da one pokazuju bolje SERS karakteristike za blisko infracrveni pobudu od istih podloga dobivenih optimiziranom metodom uranjanja. Također, zbog praznina koje se stvaraju između sintetiziranih nanoštapića i nanočestica njihovom depozicijom na porozni sloj, čime upadna svjetlost može pobuditi neželjenu fotoluminiscenciju kristalnog silicija, utvrđena je nužnost korištenja fotoničkih kristala od poroznog silicija pri izradi SERS-aktivnih podloga metodom hlapljenja koloida zlatnih nanoštapića što je u suprotnosti s SERS-aktivnim podlogama dobivenim metodom uranjanja u otopine zlatnih soli kod kojih se moglo koristiti i običan (mezo)porozni silicij.

Istraživanja i daljnji naponi na području optimizacije SERS-aktivnih podloga od poroznog silicija za blisko infracrvenu pobudu usmjereni su ka nekoliko ciljeva: dobivanju većeg prinosa u sintezi nanoštapića odgovarajućeg omjera duljine i širine, sistematskom istraživanju i optimizaciji vremena uranjanja predložaka od poroznog silicija u vodenu otopinu srebrova nitrata, izradi fotoničkih kristala od poroznog silicija s širim refleksijskim vrhovima, izradi i oblaganju unutrašnjosti makroporoznog silicija metalnim nanočesticama, upotrebi bakra kao jeftinog metala solidnih SERS karakteristika, ali, najvažnije, ka korištenju proizvedenih SERS podloga za detekciju niskih koncentracija osjetljivih biomolekula.

Popis literature

1. Smekal, A. Zur Quantentheorie der Dispersion. **1923**, *11*, 873–875.
2. Raman, C.V.; Krishnan, K.S. A New Type of Secondary Radiation. *Nature* **1928**, *121*, 501–502.
3. Fox, M. *Optical Properties of Solids*; 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, United Kingdom, 2010; ISBN 978-0-19-957337-0.
4. Diem, M. *Modern Vibrational Spectroscopy and Micro-Spectroscopy*; 1st ed.; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, West Sussex, United Kingdom, 2015; ISBN 9781118824863.
5. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; Griffiths, P., Chalmers, J.M., Eds.; 1st ed.; John Wiley & Sons Ltd, 2002; ISBN 978-0-471-98847-2 |.
6. Smith, E.; Dent, G. *Modern Raman Spectroscopy—a Practical Approach*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, West Sussex, United Kingdom, 2005; ISBN 0471496685.
7. Vandenberg, P. *Practical Raman Spectroscopy - An Introduction*; 1st ed.; John Wiley & Sons: Chichester, West Sussex, United Kingdom, 2013; ISBN 9780470683194.
8. Đerek, V. Hibridni spoj strukturiranoga silicija i organskog poluvodiča za detekciju infracrvene svjetlosti, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
9. Aroca, R. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, West Sussex, United Kingdom, 2006; ISBN 9780471607311.
10. Banwell, C.; McCash, E.M. *Fundamental of Molecular Spectroscopy*; 4th ed.; McGraw-Hill Publishing Company: Maidenhead, Berkshire, England, 1994; ISBN 0-07-707976-0.
11. Bright Wilson, E.; Decius, J.C.; Cross, P.C. *Molecular Vibrations; The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*; Dover Publications Inc.: Mineola, NY, United States, 1980; ISBN 9780486639413.
12. Đerek, V. Priprema i karakterizacija poroznog silicija dobivenog kemijskim metodama, Sveučilište u Zagrebu, 2011.
13. Kosović, M. Nanostrukturna svojstva visoko luminiscentnoga poroznoga silicija, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
14. Balarin, M. Elektrokemijsko jetkanje silicija na izolatoru, Sveučilište u Zagrebu, 2011.
15. Sapoval, B.; Hermann, C. *Physics of Semiconductors*; Springer, 1994; ISBN 0387940243,9780387940243.
16. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*; 7th ed.; John Wiley & Sons Ltd, 1996; ISBN 0-471-11181-3.

17. Yu, P.Y.; Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors*; 4th ed.; Springer, 2010; Vol. 59; ISBN 9783642007095.
18. Rossler, U. *Solid State Theory: An Introduction*; 2nd ed.; Springer-Verlag, 2009; ISBN 9783540927617.
19. Ashcroft, N.W.; Mermin, D.N. *Solid State Physics*; Harcourt College Publishers, 1976; ISBN 0-03-083993-9.
20. Bilz, H.; Kress, W. *Phonon Dispersion Relations in Insulators*; Springer S.; Springer-Verlag, 1979; Vol. 6; ISBN 9783642813498.
21. Canham, L. *Handbook of Porous Silicon*; Springer International Publishing: Berlin, Germany, 2014;
22. Uhlir, A. Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon. *Bell Syst. Tech. J.* **1956**, *35*, 333–347.
23. Sailor, M.J. *Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2011;
24. Canham, L.T. Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 1046–1048.
25. Lehmann, V.; Gösele, U. Porous Silicon Formation: A Quantum Wire Effect. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 856–858.
26. Föll, H.; Christophersen, M.; Carstensen, J.; Hasse, G. Formation and Application of Porous Silicon. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2002**, *39*, 93–141.
27. Vinegoni, C.; Cazzanelli, M.; Pavesi, L. *Silicon-Based Materials and Devices. Properties and Devices*; Singh Nalwa, H., Ed.; Academic Press: San Diego, USA, 2001; ISBN 0125139098.
28. Cullis, A.G.; Canham, L.T.; Calcott, P.D.J. The Structural and Luminescence Properties of Porous Silicon. *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 909–965.
29. Zhang, X.G. Morphology and Formation Mechanisms of Porous Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, C69.
30. Mikac, L. Površinski pojačano Ramanovo raspršenje: od koloidne otopine do stabilnog supstrata, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
31. Xifre-Pérez, E. Design, Fabrication and Characterization of Porous Silicon Multilayer Optical Devices, Universitat Rovira i Virgili, 2007.
32. Sattler, K.D. *Silicon Nanomaterials Sourcebook: Low-Dimensional Structures, Quantum Dots and Nanowires*; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA, 2017; Vol. I; ISBN 9781498763776.
33. Dian, J.; Macek, A.; Nižňanský, D.; Němec, I.; Vrkoslav, V.; Chvojka, T.; Jelínek, I. SEM and HRTEM Study of Porous Silicon - Relationship Between Fabrication, Morphology and Optical Properties. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *238*, 169–174.
34. Herino, R.; Bomchil, G.; Barla, K.; Bertrand, C. Porosity and Pore Size Distributions of Porous Silicon Layers. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *134*, 1994–2000.
35. Hernandez-Rodriguez, C.; Hernandez, V.M.; Capuj, N.E.; Marrero, N.M.; Guerrero-Lemus, R.

- Modeling of Experimental Reflectance of Porous Silicon Multilayers. In Proceedings of the Proceedings of SPIE; 2003; Vol. 5118.
36. Pavesi, L. Porous Silicon Multilayers and Microcavities. *Riv. del Nuovo Cim.* **1997**, *20*.
 37. Theiss, W. Optical Properties of Porous Silicon. *Surf. Sci. Rep.* **1997**, *29*, 91–192.
 38. Lipson, R.H.; Lu, C. Photonic Crystals: A Unique Partnership Between Light and Matter. *Eur. J. Phys.* **2009**, *30*.
 39. Sanders, J.V. Colour of Precious Opal. *Nature* **1964**, 1151.
 40. Parker, A.R.; McKenzie, D.R.; Large, M.C.J. Multilayer Reflectors in Animals Using Green and Gold beetles as Contrasting Examples. *J. Exp. Biol.* **1998**, *201 (Pt 9)*, 1307–13.
 41. Yablonovitch, E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*.
 42. John, S. Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*.
 43. Joannopoulos, J.D.; Johnson, S.G.; Winn, J.N.; Meade, R.D. *Photonic Crystals. Molding the Flow of Light*; 2nd ed.; Princeton University Press: Princeton, NJ, USA, 2008; ISBN 978-0-691-12456-8.
 44. López, C. Materials Aspects of Photonic Crystals. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1679–1704.
 45. Yablonovitch, E. Photonic Band-Gap Structures. *J. Opt. Soc. Am. B* **1993**, *10*.
 46. Joannopoulos, J.D.; Villeneuve, P.R.; Fan, S. Photonic Crystals: Putting a New Twist on Light. *Nature* **1997**, *386*.
 47. Jackson, J.D. *Classical Electrodynamics*; 3rd ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 1999; ISBN 0-471-30932-X.
 48. Griffiths, D.J. *Introduction to Electrodynamics*; 3rd ed.; Prentice-Hall Inc.: Upper Saddle River, NJ, USA, 1999; ISBN 0-13-805326-X.
 49. *Photonic Crystals - Introduction, Applications and Theory*; Massaro, A., Ed.; Intech: Rijeka, Hrvatska, 2012; ISBN 9789535104315.
 50. Birner, B.A.; Wehrspohn, R.B.; Gösele, U.M.; Busch, K. Silicon-Based Photonic Crystals. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 377–388.
 51. Ho, K.M.; Chan, C.T.; Soukoulis, C.M. Existence of a Photonic Gap in Periodic Dielectric Structures. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 3152–3155.
 52. Arriaga, J.; Ward, A.J.; Pendry, J.B. Order-N Photonic Band Structures for Metals and Other Dispersive Materials. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *59*, 1874–1877.
 53. Hariharan, P. *Optical Interferometry*; 2nd ed.; Academic Press: San Diego, CA, USA, 2003; ISBN 0-12-311630-9.
 54. Sigalas, M.; Soukoulis, C.M.; Economou, E.N.; Chan, C.T.; Ho, K.M. Photonic Band Gaps and Defects in Two Dimension: Studies of the Transmission Coefficient. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 14121.

55. Hecht, E. *Optics*; 4th ed.; Addison Wesley: San Francisco, CA, USA, 2002; ISBN 0-321-18878-0.
56. Ono, S.; Saito, M.; Ishiguro, M.; Asoh, H. Controlling Factor of Self-Ordering of Anodic Porous Alumina. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, B473.
57. Muller, F.M.; Birner, A.; Gosele, U.G.; Lehmann, V.; Ottow, S.; Föll, H. Structuring of Macroporous Silicon for Applications as Photonic Crystals. *J. Porous Mater.* **2000**, *204*, 201–204.
58. Bettotti, P.; Dal Negro, L.; Gaburro, Z.; Pavesi, L.; Lui, A.; Galli, M.; Patrini, M.; Marabelli, F. P-type Macroporous Silicon for Two-Dimensional Photonic Crystals. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 6966–6972.
59. Um, S.; Yang, J.; Choi, T.E.; Cho, H.; Jin, S.; Sohn, H. Fabrication and Optical Characterization of Full Color Stop Band Based on Rugate-Structured Porous Silicon. *Microelectron. Eng.* **2012**, *89*, 100–103.
60. Agarwal, V.; Del Río, J.A. Tailoring the Photonic Band Gap of a Porous Silicon Dielectric Mirror. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1512–1514.
61. Bruyant, A.; Léron del, G.; Reece, P.J.; Gal, M. All-Silicon Omnidirectional Mirrors Based on One-Dimensional Photonic Crystals. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3227–3229.
62. Reece, P.J.; Léron del, G.; Zheng, W.H.; Gal, M. Optical Microcavities with Subnanometer Linewidths Based on Porous Silicon. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 4895–4897.
63. Ferrand, P.; Romestain, R.; Vial, J.C. Photonic Band-Gap Properties of a Porous Silicon Periodic Planar Waveguide. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, *63*, 1–4.
64. Pacholski, C. Photonic Crystal Sensors Based on Porous Silicon. *Sensors* **2013**, *13*, 4694–4713.
65. Harraz, F.A. Porous Silicon Chemical Sensors and Biosensors: A Review. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, *202*, 897–912.
66. Cunin, F.; Schmedake, T.A.; Link, J.R.; Li, Y.Y.; Kom, J.; Bhatia, S.N.; Sailor, M.J. Biomolecular Screening with Encoded Porous-Silicon Photonic Crystals. *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 39–41.
67. Lugo, J.E.; Lopez, H.A.; Chan, S.; Fauchet, P.M. Tunable Porous Silicon Photonic Band Gap Structures. In Proceedings of the Materials Research Society Symposium Proceedings; 2001; Vol. 637, pp. 1–6.
68. Lugo, J.E.; Lopez, H.A.; Chan, S.; Fauchet, P.M. Porous Silicon Multilayer Structures: A Photonic Band Gap Analysis. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 4966–4972.
69. Vincent, G. Optical Properties of Porous Silicon Superlattices. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 2367–2369.
70. Janshoff, A.; Dancil, K.P.S.; Steinem, C.; Greiner, D.P.; Lin, V.S.Y.; Gurtner, C.; Motesharei, K.; Sailor, M.J.; Reza Ghadiri, M. Macroporous p-Type Silicon Fabry-Perot Layers. Fabrication, Characterization and Applications in Biosensing. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12108–12116.
71. Berger, M.G.; Thönissen, M.; Arens-Fischer, R.; Münder, H.; Lüth, H.; Arntzen, M.; Theiß, W. Investigation and Design of Optical Properties of Porosity Superlattices. *Thin Solid Films* **1995**, *255*, 313–316.
72. Golovan, L.A.; Kashkarov, P.K.; Syrchin, M.S.; Zheltikov, A.M. One-Dimensional Porous-Silicon

- Photonic Band-Gap Structures with Tunable Reflection and Dispersion. *Phys. Status Solidi Appl. Res.* **2000**, *182*, 437–442.
73. Berger, M.G.; Arens-Fischer, R.; Thönissen, M.; Krüger, M.; Billat, S.; Lüth, H.; Hilbrich, S.; Theiß, W.; Grosse, P. Dielectric Filters Made of PS: Advanced Performance by Oxidation and New Layer Structures. *Thin Solid Films* **1997**, *297*, 237–240.
 74. Bovard, B.G. Rugate Filter Theory: an Overview. *Appl. Opt.* **1993**, *32*, 5427.
 75. Lorenzo, E.; Oton, C.J.; Capuj, N.E.; Ghulinyan, M.; Navarro-Urrios, D.; Gaburro, Z.; Pavese, L. Porous Silicon-Based Rugate Filters. *Appl. Opt.* **2005**, *44*, 5415.
 76. Southwell, W.H. Extended-Bandwidth Reflector Designs by Using Wavelets. *Appl. Opt.* **1997**, *36*, 314.
 77. Ilyas, S.; Böcking, T.; Kilian, K.; Reece, P.J.; Gooding, J.; Gaus, K.; Gal, M. Porous Silicon Based Narrow Line-Width Rugate Filters. *Opt. Mater. (Amst)*. **2007**, *29*, 619–622.
 78. King, B.H.; Sailor, M.J. Medium-Wavelength Infrared Gas Sensing With Electrochemically Fabricated Porous Silicon Optical Rugate Filters. *J. Nanophotonics* **2011**, *5*.
 79. Salem, M.S.; Sailor, M.J.; Sakka, T.; Ogata, Y.H. Electrochemical Preparation of a Rugate Filter in Silicon and its Deviation from the Ideal Structure. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*.
 80. Southwell, W.H. Spectral Response Calculations of Rugate Filters Using Coupled-Wave Theory. *J. Opt. Soc. Am. A* **1988**, *5*, 1558.
 81. Imenes, A.G.; McKenzie, D.R. Flat-Topped Broadband Rugate Filters. *Appl. Opt.* **2006**, *45*.
 82. Xifré Pérez, E.; Pallarès, J.; Ferré-Borrull, J.; Trifonov, T.; Marsal, L.F. Low Refractive Index Porous Silicon Multilayer with a High Reflection Band. *Phys. Status Solidi* **2007**, *4*, 2034–2038.
 83. Saarinen, J.J.; Weiss, S.M.; Fauchet, P.M.; Sipe, J.E. Reflectance Analysis of a Multilayer One-Dimensional Porous Silicon Structure: Theory and Experiment. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*.
 84. Gonchar, K.A.; Musabek, G.K.; Taurbayev, T.I.; Timoshenko, V.Y. Enhancement of Photoluminescence and Raman Scattering in One-Dimensional Photonic Crystals Based on Porous Silicon. *Semiconductors* **2011**, *45*, 614–617.
 85. Li, S.; Hu, D.; Huang, J.; Cai, L. Optical Sensing Nanostructures for Porous Silicon Rugate Filters. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*.
 86. Johnson, W.E.; Crane, R.L. Introduction to Rugate Filter Technology. *Inhomogeneous Quasi-Inhomogeneous Opt. Coatings* **1993**, 2046.
 87. Ilyas, S.; Gal, M. Optical Devices from Porous Silicon Having Continuously Varying Refractive Index. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2007**, *18*, 61–64.
 88. Petry, R.; Schmitt, M.; Popp, J. Raman spectroscopy - A prospective Tool in the Life Sciences. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 14–30.
 89. Kiefer, W.; Bernstein, H.J. Vibrational-Rotational Structure in the Resonance Raman Effect of Iodine Vapor. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *43*, 366–381.
 90. Vallee, F. Optical Properties of Metallic Nanoparticles. In *Nanomaterials and Nanochemistry*; Brechignac, C., Houdy, P., Lahmani, M., Eds.; Springer: Ber, 2007; pp. 197–227 ISBN

9783540729921.

91. Faraday, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1857**, 145–181.
92. Mie, G. Contributions to the Optics of Turbid Media, Particularly of Colloidal Metal Solutions. *Ann. Phys. (N. Y.)*. **1908**, *25*, 377–445.
93. Bohren, C.F.; Huffman, D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; John Wiley & Sons, 1998; ISBN 0-471-29340-7.
94. Cottancin, E.; Broyer, M.; Lerme, J.; Pellarin, M. Optical Properties of Metal Clusters and Nanoparticles. In *Handbook of Nanophysics: Nanoelectronics and Nanophotonics*; Sattler, K.D., Ed.; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA, 2010; pp. 24 (1-24) ISBN 9781420075502.
95. Wang, D.S.; Chew, H.; Kerker, M. Enhanced Raman Scattering at the Surface (SERS) of a Spherical Particle. *Appl. Opt.* **1980**, *19*, 2256.
96. Maier, S.A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*; Springer Science+Business Media LLC: New York, USA, 2007;
97. Le Ru, E.; Etchegoin, P. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects*; Elsevier Ltd: Amsterdam, The Netherlands, 2009; Vol. 1; ISBN 978-0-444-52779-0.
98. Jing, H.; Zhang, L.; Wang, H. Geometrically Tunable Optical Properties of Metal Nanoparticles. In *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*; Kumar, C.S.S.R., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 2013; pp. 1–75 ISBN 9783642275944.
99. Kelly, K.L.; Coronado, E.; Zhao, L.L.; Schatz, G.C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668–677.
100. Mertens, H.; Verhoeven, J.; Polman, A.; Tichelaar, F.D. Infrared Surface Plasmons in Two-Dimensional Silver Nanoparticle Arrays in Silicon. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1317–1319.
101. Jain, P.K.; El-Sayed, M.A. Plasmonic Coupling in Noble Metal Nanostructures. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *487*, 153–164.
102. Alvarez, M.M.; Khoury, J.T.; Schaaff, T.G.; Shafiqullin, M.N.; Vezmar, I.; Whetten, R.L. Optical Absorption Spectra of Nanocrystal Gold Molecules. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3706–3712.
103. Huang, X.; Neretina, S.; El-Sayed, M.A. Gold Nanorods: From Synthesis and Properties to Biological and Biomedical Applications. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4880–4910.
104. Link, S.; El-Sayed, M.A. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8410–8426.
105. Gunnarsson, L.; Bjerneld, E.J.; Xu, H.; Petronis, S.; Kasemo, B.; Käll, M. Interparticle Coupling Effects in Nanofabricated Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 802–804.
106. Aizpurua, J.; Bryant, G.W. Coupling in Metallic Nanoparticles: Approaches to Optical Nanoantennas. In *Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots*; Sattler, K.D., Ed.; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA, 2011; pp. 24 (1–18) ISBN

9781420075458.

107. Ghosh, S.K.; Pal, T. Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4797–4862.
108. Jain, P.K.; Huang, W.; El-Sayed, M.A. On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2080–2088.
109. Gunnarsson, L.; Rindzevicius, T.; Prikulis, J.; Kasemo, B.; Käll, M.; Zou, S.; Schatz, G.C. Confined Plasmons in Nanofabricated Single Silver Particle Pairs: Experimental Observations of Strong Interparticle Interactions. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1079–1087.
110. Reguera, J.; Langer, J.; Jiménez De Aberasturi, D.; Liz-Marzán, L.M. Anisotropic Metal Nanoparticles for Surface Enhanced Raman Scattering. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3866–3885.
111. Zou, L.; Wang, H.; He, B.; Zeng, L.; Tan, T.; Cao, H.; He, X.; Zhang, Z.; Guo, S.; Li, Y. Current Approaches of Photothermal Therapy in Treating Cancer Metastasis with Nanotherapeutics. *Theranostics* **2016**, *6*, 762–772.
112. Gans, R. Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen. *Ann. Phys. (N. Y.)*. **1912**, *342*, 881–900.
113. Gans, R. Über die Form ultramikroskopischer Silberteilchen. *Ann. Phys. (N. Y.)*. **1915**, *352*, 270–284.
114. Kreibig, U.; Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*; Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg, Germany, 1995; ISBN 9783642081910.
115. Liz-Marzán, L.M. Nanometals: Formation and Color. *Materials (Basel)*. **2004**, 26–31.
116. Link, S.; El-Sayed, M.A. Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3073–3077.
117. Halas, N. Playing with Plasmons: Tuning the Optical Resonant Properties of Metallic Nanoshells. *MRS Bull.* **2005**, *30*, 362–367.
118. Zuloaga, J.; Prodan, E.; Nordlander, P. Quantum Plasmonics: Optical Properties and Tunability of Metallic Nanorods. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5269–5276.
119. Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L.M.; Mulvaney, P. Gold Nanorods: Synthesis, Characterization and Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870–1901.
120. Yu, Y.-Y.; Chang, S.-S.; Lee, C.-L.; Wang, C.C.R. Gold Nanorods: Synthesis and Optical Properties. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6661–6664.
121. Murphy, C.J.; Sau, T.K.; Gole, A.M.; Orendorff, C.J.; Gao, J.; Gou, L.; Hunyadi, S.E.; Li, T. Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13857–13870.
122. Grzelczak, M.; Pérez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L.M. Shape Control in Gold Nanoparticle Synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1783–1791.
123. Murphy, C.J.; Thompson, L.B.; Chernak, D.J.; Yang, J.A.; Sivapalan, S.T.; Boulos, S.P.; Huang, J.; Alkilany, A.M.; Sisco, P.N. Gold Nanorod Crystal Growth: From Seed-Mediated Synthesis to

- Nanoscale Sculpting. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16*, 128–134.
124. Wiesner, J.; Wokaun, A. Anisometric Gold Colloids. Preparation, Characterization, and Optical Properties. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*.
 125. Jana, N.R.; Gearheart, L.; Murphy, C.J. Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-Like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1389–1393.
 126. Jana, N.R.; Gearheart, L.; Murphy, C.J. Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4065–4067.
 127. Busbee, B.B.D.; Obare, S.O.; Murphy, C.J. An Improved Synthesis of High-Aspect-Ratio Gold Nanorods. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 414–416.
 128. Nikoobakht, B.; El-Sayed, M.A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1957–1962.
 129. Jana, N.R. Gram-Scale Synthesis of Soluble, Near-Monodisperse Gold Nanorods and Other Anisotropic Nanoparticles. *Small* **2005**, *1*, 875–882.
 130. Zijlstra, P.; Bullen, C.; Chon, J.W.M.; Gu, M. High-Temperature Seedless Synthesis of Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19315–19318.
 131. Vigderman, L.; Zubarev, E.R. High-Yield Synthesis of Gold Nanorods with Longitudinal SPR Peak Greater than 1200 nm Using Hydroquinone as a Reducing Agent. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1450–1457.
 132. Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L.M.; Carnie, S.; Chan, D.Y.C.; Mulvaney, P. Electric-Field-Directed Growth of Gold Nanorods in Aqueous Surfactant Solutions. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 571–579.
 133. Scarabelli, L.; Sánchez-Iglesias, A.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L.M. A “Tips and Tricks” Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4270–4279.
 134. Smith, D.K.; Korgel, B.A. The Importance of the CTAB Surfactant on the Colloidal Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods. *Langmuir* **2008**, *24*, 644–649.
 135. Smith, D.K.; Miller, N.R.; Korgel, B.A. Iodide in CTAB Prevents Gold Nanorod Formation. *Langmuir* **2009**, *25*, 9518–9524.
 136. Thorkelsson, K.; Bai, P.; Xu, T. Self-Assembly and Applications of Anisotropic Nanomaterials: A Review. *Nano Today* **2015**, *10*, 48–66.
 137. Ye, X.; Zheng, C.; Chen, J.; Gao, Y.; Murray, C.B. Using Binary Surfactant Mixtures to Simultaneously Improve the Dimensional Tunability and Monodispersity in the Seeded Growth of Gold Nanorods. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 765–771.
 138. Khlebtsov, B.N.; Khanadeev, V.A.; Ye, J.; Sukhorukov, G.B.; Khlebtsov, N.G. Overgrowth of Gold Nanorods by Using a Binary Surfactant Mixture. *Langmuir* **2014**, *30*, 1696–1703.
 139. Khanal, B.P.; Zubarev, E.R. Purification of High Aspect Ratio Gold Nanorods: Complete Removal of Platelets. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12634–12635.
 140. Zhu, J.; Yong, K.T.; Roy, I.; Hu, R.; Ding, H.; Zhao, L.; Swihart, M.T.; He, G.S.; Cui, Y.; Prasad, P.N. Additive Controlled Synthesis of Gold Nanorods (GNRs) for Two-Photon Luminescence

- Imaging of Cancer Cells. *Nanotechnology* **2010**, *21*.
141. Ye, X.; Jin, L.; Caglayan, H.; Chen, J.; Xing, G.; Zheng, C.; Doan-Nguyen, V.; Kang, Y.; Engheta, N.; Kagan, C.R.; et al. Improved Size-Tunable Synthesis of Monodisperse Gold Nanorods Through the Use of Aromatic Additives. *ACS Nano* **2012**, *6*, 2804–2817.
 142. Xu, X.; Zhao, Y.; Xue, X.; Huo, S.; Chen, F.; Zou, G.; Liang, X.J. Seedless Synthesis of High Aspect Ratio Gold Nanorods With High Yield. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3528–3535.
 143. Zhang, L.; Xia, K.; Lu, Z.; Li, G.; Chen, J.; Deng, Y.; Li, S.; Zhou, F.; He, N. Efficient and Facile Synthesis of Gold Nanorods with Finely Tunable Plasmonic Peaks from Visible to Near-IR Range. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1794–1798.
 144. Burrows, N.D.; Harvey, S.; Idesis, F.A.; Murphy, C.J. Understanding the Seed-Mediated Growth of Gold Nanorods through a Fractional Factorial Design of Experiments. *Langmuir* **2017**, *33*, 1891–1907.
 145. Stiles, P.L.; Dieringer, J.A.; Shah, N.C.; Van Duyne, R.P. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem* **2008**, *1*, 601–26.
 146. Sharma, B.; Frontiera, R.R.; Henry, A.I.; Ringe, E.; Van Duyne, R.P. SERS: Materials, Applications, and the Future. *Mater. Today* **2012**, *15*, 16–25.
 147. Zong, C.; Xu, M.; Xu, L.J.; Wei, T.; Ma, X.; Zheng, X.S.; Hu, R.; Ren, B. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for Bioanalysis: Reliability and Challenges. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4946–4980.
 148. Fleischmann, M.; Hendra, P.J.; McQuillan, A.J. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163–166.
 149. Jeanmaire, D.L.; Duyne, R.P.V.A.N. Surface Raman Spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, Aromatic, and Aliphatic Amines Adsorbed on the Anodized Silver Electrode. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1977**, *84*, 1–20.
 150. Albrecht, M.G.; Creighton, J.A. Anomalous Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5215–5217.
 151. Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L.T.; Itzkan, I.; Dasari, R.R.; Feld, M.S. Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1667–1670.
 152. Nie, S.; Emory, S.R. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science (80-.)*. **1997**, *275*, 1102–1106.
 153. Kneipp, J.; Kneipp, H.; Kneipp, K. SERS - A Single-Molecule and Nanoscale Tool for Bioanalytics. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1052–1060.
 154. Blackie, E.J.; Le Ru, E.C.; Etchegoin, P.G. Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Nonresonant Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14466–14472.
 155. Michaels, A.M.; Nirmal, M.; Brus, L.E. Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Individual Rhodamine 6G Molecules on Large Ag Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9932–9939.
 156. Michaels, A.M.; Jiang, J.; Brus, L. Ag Nanocrystal Junctions as the Site for Surface-Enhanced Raman Scattering of Single Rhodamine 6G Molecules. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11965–11971.

157. Etchegoin, P.; Cohen, L.F.; Hartigan, H.; Brown, R.J.C.; Milton, M.J.T.; Gallop, J.C. Electromagnetic Contribution to Surface Enhanced Raman Scattering Revisited. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5281–5289.
158. Kleinman, S.L.; Frontiera, R.R.; Henry, A.I.; Dieringer, J.A.; Van Duyne, R.P. Creating, Characterizing, and Controlling Chemistry with SERS Hot Spots. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 21–36.
159. Lombardi, J.R.; Birke, R.L. A Unified View of Surface-Enhanced Raman Scattering. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 734–742.
160. Ding, S.Y.; You, E.M.; Tian, Z.Q.; Moskovits, M. Electromagnetic Theories of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4042–4076.
161. Schatz, G.C.; Van Duyne, R.P. Electromagnetic Mechanism of Surface-Enhanced Spectroscopy. In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; Chalmers, J.M., Griffiths, P.R., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, West Sussex, United Kingdom, 2002.
162. Liao, P.F.; Wokaun, A. Lightning Rod Effect in Surface Enhanced Raman Scattering. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 751–752.
163. Moskovits, M. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: A Brief Retrospective. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36*, 485–496.
164. Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W. Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Phys. Condens. Matter* **1992**, *4*, 1143–1212.
165. Henry, A.I.; Ueltschi, T.W.; McAnally, M.O.; Van Duyne, R.P. Spiers Memorial Lecture: Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: From Single Particle/Molecule Spectroscopy to Ångstrom-Scale Spatial Resolution and Femtosecond Time Resolution. *Faraday Discuss.* **2017**, *205*, 9–30.
166. Ru, E.C. Le; Etchegoin, P.G. Quantifying SERS Enhancements. *MRS Bull.* **2013**, *38*, 631–640.
167. Meyer, S.A.; Ru, E.C.L.; Etchegoin, P.G. Quantifying Resonant Raman Cross Sections with SERS. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5515–5519.
168. Haynes, C.L.; McFarland, A.D.; Van Duyne, R.P. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 338A–346A.
169. Ku, G.; Zhou, M.; Song, S.; Huang, Q.; Hazle, J.; Li, C. Copper Sulfide Nanoparticles as a New Class of Photoacoustic Contrast Agent for Deep Tissue Imaging at 1064 nm. *ACS Nano* **2012**, *6*, 7489–7496.
170. Kneipp, K.; Roth, E.; Engert, C.; Kiefer, W. Near-Infrared Excited Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Rhodamine 6G on Colloidal Silver. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *207*, 450–454.
171. Mahajan, S.; Abdelsalam, M.; Suguwara, Y.; Cintra, S.; Russell, A.; Baumberg, J.; Bartlett, P. Tuning Plasmons on Nano-Structured Substrates for NIR-SERS. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 104–109.
172. Greeneltch, N.G.; Davis, A.S.; Valley, N.A.; Casadio, F.; Schatz, G.C.; Van Duyne, R.P.; Shah, N.C. Near-Infrared Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (NIR-SERS) for the Identification of Eosin Y: Theoretical Calculations and Evaluation of Two Different Nanoplasmonic Substrates. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 11863–11869.
173. Greeneltch, N.G.; Blaber, M.G.; Schatz, G.C.; Van Duyne, R.P. Plasmon-Sampled Surface-

- Enhanced Raman Excitation Spectroscopy on Silver Immobilized Nanorod Assemblies and Optimization for Near Infrared ($\lambda = 1064$ nm) Studies. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2554–2558.
174. Kearns, H.; Shand, N.C.; Smith, W.E.; Faulds, K.; Graham, D. 1064 nm SERS of NIR Active Hollow Gold Nanotags. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 1980–1986.
 175. Neves, T.B.V.; Andrade, G.F.S. SERS Characterization of the Indocyanine-Type Dye IR-820 on Gold and Silver Nanoparticles in the Near Infrared. *J. Spectrosc.* **2015**, *2015*.
 176. Hering, K.; Cialla, D.; Ackermann, K.; Dörfer, T.; Möller, R.; Schneidewind, H.; Mattheis, R.; Fritzsche, W.; Rösch, P.; Popp, J. SERS: A Versatile Tool in Chemical and Biochemical Diagnostics. *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *390*, 113–124.
 177. Langer, J.; Aberasturi, D.J. De; Aizpurua, J.; Alvarez-puebla, R.A.; Choo, J.; Cialla-may, D.; Deckert, V.; Fabris, L.; Faulds, K.; Abajo, F.J.G. De; et al. Present and Future of Surface Enhanced Raman Scattering Present and Future of Surface Enhanced Raman Scattering. *ACS Nano* **2019**.
 178. Chan, S.; Kwon, S.; Koo, T.W.; Lee, L.P.; Berlin, A.A. Surface-Enhanced Raman Scattering of Small Molecules from Silver-Coated Silicon Nanopores. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1595–1598.
 179. Lin, H.; Mock, J.; Smith, D.; Gao, T.; Sailor, M.J. Surface-Enhanced Raman Scattering from Silver-Plated Porous Silicon. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11654–11659.
 180. Bandarenka, H.; Girel, K. V.; Zavatski, S.A.; Panarin, A.; Terekhov, S.N. Progress in the Development of SERS-Active Substrates Based on Metal-Coated Porous Silicon. *Materials (Basel)*. **2018**, *11*, 1–20.
 181. Hérino, R. Nanocomposite Materials From Porous Silicon. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2000**, *69*, 70–76.
 182. Nativ-Roth, E.; Rechav, K.; Porat, Z. Deposition of Gold and Silver on Porous Silicon and Inside the Pores. *Thin Solid Films* **2016**, *603*, 88–96.
 183. Mikac, L.; Ivanda, M.; Đerek, V.; Gotić, M. Influence of Mesoporous Silicon Preparation Condition on Silver Clustering and SERS Enhancement. *J. Raman Spectrosc.* **2016**, *47*, 1036–1041.
 184. Bandarenka, H. V.; Girel, K. V.; Bondarenko, V.P.; Khodasevich, I.A.; Panarin, A.Y.; Terekhov, S.N. Formation Regularities of Plasmonic Silver Nanostructures on Porous Silicon for Effective Surface-Enhanced Raman Scattering. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11*.
 185. Harraz, F.A.; Tsuboi, T.; Sasano, J.; Sakka, T.; Ogata, Y.H. Metal Deposition onto a Porous Silicon Layer by Immersion Plating from Aqueous and Nonaqueous Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, C456–C463.
 186. Nikoobakht, B.; El-Sayed, M.A. Surface-Enhanced Raman Scattering Studies on Aggregated Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3372–3378.
 187. Dridi, H.; Moadhen, A.; Haji, L. Comparative SERS Study Carried Out on Unsilanized and Silanized Oxidized Porous Silicon Surface Coated by Small Gold Nanoparticles. *J. Porous Mater.* **2014**, *22*, 239–245.
 188. Gašparić, V. Utjecaj prostornog ograničenja fonona na fotoluminiscenciju nanostrukturiranog silicija, Sveučilište u Zagrebu, 2017.

189. Sailor, M.J. Program for Digital Etching Tool 2012.
190. Chamard, V.; Dolino, G.; Muller, F. Origin of a Parasitic Surface Film on p+ Type Porous Silicon. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6659–6666.
191. Chubenko, E.B.; Redko, S.V.; Sherstnyov, A.I.; Petrovich, V.A.; Kotov, D.A.; Bondarenko, V.P. Influence of the Surface Layer on the Electrochemical Deposition of Metals and Semiconductors into Mesoporous Silicon. *Semiconductors* **2016**, *50*, 372–376.
192. Sánchez-iglesias, A.; Winckelmans, N.; Bals, S.; Grzelczak, M.; Liz-Marzán, L.M. High Yield Seeded Growth of Monodisperse Pentatwinned Gold Nanoparticles Through Thermally-Induced Seed Twinning. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *139*, 107–110.
193. *TEM Instructions JEOL 1011*; JEOL Ltd.: Akishima Tokyo 196, Japan, 1995;
194. Giorgis, F.; Descrovi, E.; Chiodoni, A.; Froner, E.; Scarpa, M.; Venturello, A.; Geobaldo, F. Porous Silicon as Efficient Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Substrate. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 7494–7497.
195. Panarin, A.Y.; Terekhov, S.N.; Kholostov, K.I.; Bondarenko, V.P. SERS-Active Substrates Based on n-Type Porous Silicon. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 6969–6976.
196. Zeiri, L.; Rechav, K.; Porat, Z.; Zeiri, Y. Silver Nanoparticles Deposited on Porous Silicon as a Surface- Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Substrate. *Appl. Spectrosc.* **2012**, *66*, 294–299.
197. Dash, W.C.; Newman, R. Intrinsic Optical Absorption in Single-Crystal Germanium and Silicon at 77°K and 300°K. *Phys. Rev.* **1955**, *99*, 1151–1155.
198. Haynes, J.R.; Westphal, W.C. Radiation Resulting from Recombination of Holes and Electrons in Silicon. *Phys. Rev.* **1956**, *101*, 1676–1678.
199. Pérez-Rodríguez, A.; Cornet, A.; Morante, J.R.; Jiménez, J.; Hemment, P.L.F.; Homewood, K.P. Raman Scattering and Photoluminescence Analysis of Silicon on Insulator Structures Obtained by Single and Multiple Oxygen Implants. *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 1678–1683.
200. Kosović, M.; Gamulin, O.; Balarin, M.; Ivanda, M.; Đerek, V.; Ristić, D.; Marciuš, M.; Ristić, M. Phonon Confinement Effects in Raman Spectra of Porous Silicon at Non-Resonant Excitation Condition. *J. Raman Spectrosc.* **2014**, *45*, 470–475.
201. Webb, J.D.; Dunlavy, D.J.; Cizek, T.; Ahrenkiel, R.K.; Wanlass, M.W.; Noufi, R.; Vernon, S.M. Room-Temperature Measurement of Photoluminescence Spectra of Semiconductors Using an FT-Raman Spectrophotometer. *Appl. Spectrosc.* **1993**, *47*, 1814–1819.
202. Natan, M.J. Concluding Remarks - Surface Enhanced Raman Scattering. *Faraday Discuss.* **2006**, *132*, 321–328.
203. Oskam, G.; Long, J.G.; Natarajan, A.; Searson, P.C. Electrochemical Deposition of Metals onto Silicon. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1998**, *31*, 1927–1949.
204. Chursanova, M. V.; Germash, L.P.; Yukhymchuk, V.O.; Dzhagan, V.M.; Khodasevich, I.A.; Cojoc, D. Optimization of Porous Silicon Preparation Technology for SERS Applications. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 3369–3373.
205. Bandarenka, H.; Redko, S.; Nenzi, P.; Balucani, M.; Bondarenko, V. Optimization of Chemical Displacement Deposition of Copper on Porous Silicon. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *12*,

8725–8731.

206. Mikac, L.; Ivanda, M.; Gotić, M.; Maksimović, A.; Trusso, S.; Andrea, C.D.; Foti, A.; Irrera, A.; Fazio, B.; Gucciardi, P.G. Metal Nanoparticles Deposited on Porous Silicon Templates as Novel Substrates for SERS. *Croat. Chem. Acta* **2015**, *88*, 437–444.
207. Andsager, D.; Hilliard, J.; Hetrick, J.M.; Abuhassan, L.H.; Plisch, M.; Nayfeh, M.H. Quenching of Porous Silicon Photoluminescence by Deposition of Metal Adsorbates. *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 4783–4785.
208. Jeske, M.; Schultze, J.W.; Thonissen, M.; Munder, H. Electrodeposition of Metals Into Porous Silicon. *Thin Solid Films* **1995**, *255*, 63–66.
209. Wang, C.H.; Sun, D.C.; Xia, X.H. One-Step Formation of Nanostructured Gold Layers Via a Galvanic Exchange Reaction for Surface Enhancement Raman Scattering. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 651–657.
210. Coulthard, I.; Degen, S.; Zhu, Y.J.; Sham, T.K. Gold Nanoclusters Reductively Deposited on Porous Silicon: Morphology and Electronic Structures. *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 1707–1716.
211. Kawamura, Y.L.; Sakka, T.; Ogata, Y.H. Illumination-Modulated Electrodeposition of Various Kinds of Noble Metal on p-Type Silicon. *Electrochemistry* **2006**, *7*, 544–548.
212. Southwell, W.H. Gradient-Index Antireflection Coatings. *Opt. Lett.* **1983**, *8*, 584–586.
213. Southwell, W.H. Using Apodization Functions to Reduce Sidelobes in Rugate Filters. *Appl. Opt.* **1989**, *28*, 5091–5094.
214. Thönissen, M.; Berger, M.G.; Billat, S.; Arens-Fischer, R.; Krüger, M.; Lüth, H.; Theiß, W.; Hillbrich, S.; Grosse, P.; Lerondel, G.; et al. Analysis of the Depth Homogeneity of p-PS by Reflectance Measurements. *Thin Solid Films* **1997**, *297*, 92–96.
215. Urata, T.; Fukami, K.; Takeda, N.; Sakka, T.; Ogata, Y.H. Influence of Solvents in HF Solutions on Anodic Formation of Mesoporous Silicon, Revealed by the Characterization of Mesoporous Silicon Rugate Filters. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2016**, *5*, P250–P255.
216. Svyakhovskiy, S.E.; Maydykovsky, A.I.; Murzina, T. V. Mesoporous Silicon Photonic Structures with Thousands of Periods. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*.
217. Harraz, F.A.; Ismail, A.A.; Bouzid, H.; Al-Sayari, S.A.; Al-Hajry, A.; Al-Assiri, M.S. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)-Active Substrates from Silver Plated-Porous Silicon for Detection of Crystal Violet. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *331*, 241–247.
218. King, M.D.; Khadka, S.; Craig, G.A.; Mason, M.D. Effect of Local Heating on the SERS Efficiency of Optically Trapped Prismatic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11751–11757.
219. Yeo, B.S.; Schmid, T.; Zhang, W.; Zenobi, R. A Strategy to Prevent Signal Losses, Analyte Decomposition, and Fluctuating Carbon Contamination Bands in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **2008**, *62*, 708–713.
220. Liang, E.J.; Ye, X.L.; Kiefer, W. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Crystal Violet in the Presence of Halide and Halate Ions with Near-Infrared Wavelength Excitation. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 7330–7335.
221. Majoube, M.; Henry, M. Fourier Transform Raman and Infrared and Surface-Enhanced Raman Spectra for Rhodamine 6G. *Spectrochim. Acta Part A - Mol. Biomol. Spectrosc.* **1991**, *47*, 1459–

- 1466.
222. Hildebrandt, P.; Stockburger, M. Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy of Rhodamine 6G Adsorbed on Colloidal Silver. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5935–5944.
223. Zhao, B.; Lu, Y.; Zhang, C.; Fu, Y.; Moeendarbari, S.; Shelke, S.R.; Liu, Y.; Hao, Y. Silver Dendrites Decorated Filter Membrane as Highly Sensitive and Reproducible Three Dimensional Surface Enhanced Raman Scattering Substrates. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *387*, 431–436.
224. Miyagawa, R.; Fukami, K.; Sakka, T.; Ogata, Y.H. Surface-Enhanced Raman Scattering from Gold Deposited Mesoporous Silicon. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2011**, *208*, 1471–1474.
225. Ye, W.; Shen, C.; Tian, J.; Wang, C.; Bao, L.; Gao, H. Self-Assembled Synthesis of SERS-Active Silver Dendrites and Photoluminescence Properties of a Thin Porous Silicon Layer. *Electrochem. commun.* **2008**, *10*, 625–629.
226. Jiang, W.F.; Li, X.F.; Cai, H.T.; Li, X.J. Improved Surface-Enhanced Raman Scattering of Patterned Gold Nanoparticles Deposited on Silicon Nanoporous Pillar Arrays. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 8089–8092.
227. Jana, N.R.; Pal, T. Anisotropic Metal Nanoparticles for Use as Surface-Enhanced Raman Substrates. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1761–1765.
228. Farcau, C.; Astilean, S. Evidence of a Surface Plasmon-Mediated Mechanism in the Generation of the SERS Background. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3861–3863.
229. Kelly, K.L.; Coronado, E.; Zhao, L.L.; Schatz, G.C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668–677.
230. Starowicz, Z.; Ozga, P.; Sheregii, E.M. The Tuning of the Plasmon Resonance of the Metal Nanoparticles in Terms of the SERS Effect. *Colloid Polym. Sci.* **2018**, *296*, 1029–1037.
231. Novara, C.; Dalla Marta, S.; Virga, A.; Lamberti, A.; Angelini, A.; Chiadò, A.; Rivolo, P.; Geobaldo, F.; Sergo, V.; Bonifacio, A.; et al. SERS-active Ag Nanoparticles on Porous Silicon and PDMS Substrates: A Comparative Study of Uniformity and Raman Efficiency. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 16946–16953.
232. Virga, A.; Rivolo, P.; Descrovi, E.; Chiolerio, A.; Digregorio, G.; Frascella, F.; Soster, M.; Bussolino, F.; Marchiò, S.; Geobaldo, F.; et al. SERS Active Ag Nanoparticles in Mesoporous Silicon: Detection of Organic Molecules and Peptide – Antibody Assays. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *43*, 730–736.
233. Kudelski, A. Raman Studies of Rhodamine 6G and Crystal Violet Sub-Monolayers on Electrochemically Roughened Silver Substrates: Do Dye Molecules Adsorb Preferentially on Highly SERS-Active Sites ? *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *414*, 271–275.
234. Wu, C.Y.; Huang, C.C.; Jhang, J.S.; Liu, A.C.; Chiang, C.; Hsieh, M.-L.; Huang, P.-J.; Tuyen, L.D.; Minh, L.Q.; Yang, S.T.; et al. Hybrid Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate from Gold Nanoparticle and Photonic Crystal : Maneuverability and Uniformity of Raman Spectra. *Opt. Express* **2009**, *17*, 21522–21529.
235. Mamichev, D.A.; Gonchar, K.A.; Timoshenko, V.Y.; Mussabek, G.K.; Nikulin, V.E.; Taurbaev, T.I.

- Enhanced Raman Scattering in Multilayer Structures of Porous Silicon. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42*, 1392–1395.
236. Tuyen, L.D.; Liu, A.C.; Huang, C.; Tsai, P.; Lin, J.H.; Wu, C.; Chau, L.; Yang, T.S.; Minh, L.Q.; Kan, H.; et al. Doubly Resonant Surface-Enhanced Raman Scattering on Gold Nanorod Decorated Inverse Opal Photonic Crystals. *Opt. Express* **2012**, *20*, 29266–29275.
 237. Delfan, A.; Liscidini, M.; Sipe, J.E. Surface Enhanced Raman Scattering in the Presence of Multilayer Dielectric Structures. *J. Opt. Soc. Am. B* **2012**, *29*, 1863.
 238. Zhong, F.; Wu, Z.; Guo, J.; Jia, D. Porous Silicon Photonic Crystals Coated with Ag Nanoparticles as Efficient Substrates for Detecting Trace Explosives Using SERS. *Nanomaterials* **2018**, *8*.
 239. Ishikura, N.; Fujii, M.; Nishida, K.; Hayashi, S.; Diener, J.; Mizuhata, M.; Deki, S. Broadband Rugate Filters Based on Porous Silicon. *Opt. Mater. (Amst)*. **2008**, *31*, 102–105.
 240. Wehrspohn, R.B.; Ozanam, F.; Chazalviel, J.N. Nano- and Macropore Formation in p-Type Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3309–3314.
 241. Lust, S.; Lévy-Clément, C. Macropore Formation on Medium Doped p-Type Silicon. *Phys. Status Solidi Appl. Res.* **2000**, *182*, 17–21.
 242. Harraz, F.A.; Kamada, K.; Kobayashi, K.; Sakka, T.; Ogata, Y.H. Random Macropore Formation in p-Type Silicon in HF-Containing Organic Solutions: Host Matrix for Metal Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, 213–220.
 243. Kosović, M.; Balarin, M.; Ivanda, M.; Derek, V.; Marcius, M.; Ristic, M.; Gamulin, O. Porous Silicon Covered with Silver Nanoparticles as Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Substrate for Ultra-Low Concentration Detection. *Appl. Spectrosc.* **2015**, *69*, 1417–1424.
 244. Froner, E.; Baschera, F.; Tessarolo, F.; Bettotti, P.; Pavesi, L.; Rossi, B.; Scarpa, M.; Mariotto, G.; Rigo, A. Hybrid Nanostructured Supports for Surface Enhanced Raman Scattering. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 7652–7656.
 245. Artsemyeva, K.; Dolgiy, A.; Bandarenka, H.; Panarin, A.; Khodasevich, I.; Terekhov, S.; Bondarenko, V. Fabrication of SERS-active Substrates by Electrochemical and Electroless Deposition of Metals in Macroporous Silicon. *ECS Trans.* **2013**, *53*, 85–95.
 246. Lust, S.; Lévy-Clément, C. Chemical Limitations of Macropore Formation on Medium-Doped p-Type Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, 338–344.
 247. Ogata, Y.H.; Sasano, J.; Jorne, J.; Tsuboi, T.; Harraz, F.A.; Sakka, T. Immersion Plating of Copper on Porous Silicon in Various Solutions. *Phys. Status Solidi Appl. Res.* **2000**, *182*, 71–77.
 248. Hamm, D.; Sakka, T.; Ogata, Y.H. Immersion Plating of Copper onto Porous Silicon with Different Thickness. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4949–4955.
 249. Bandarenka, H.; Redko, S.; Smirnov, A.; Panarin, A.; Terekhov, S.; Nenzi, P.; Balucani, M.; Bondarenko, V. Nanostructures Formed by Displacement of Porous Silicon with Copper: From Nanoparticles to Porous Membranes. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 1–10.
 250. Bandarenka, H.; Prischepa, S.L.; Fittipaldi, R.; Vecchione, A.; Nenzi, P.; Balucani, M.; Bondarenko, V. Comparative Study of Initial Stages of Copper Immersion Deposition on Bulk and Porous Silicon. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 1–8.
 251. Porter, M.D.; Granger, J.H. Surface-Enhanced Raman Scattering II: Concluding Remarks.

Faraday Discuss. **2017**, *205*, 601–613.

252. Nechitaïlov, A.A.; Astrova, E. V. Nonuniformity of the Macropore Etching Front in Thin n-Si Wafers. *Tech. Phys. Lett.* **2007**, *33*, 682–685.
253. Astrova, E. V.; Nechitaïlov, A.A. Boundary Effect in Electrochemical Etching of Silicon. *Semiconductors* **2008**, *42*, 470–474.
254. Huanca, D.R.; Raimundo, D.S.; Salcedo, W.J. Backside Contact Effect on the Morphological and Optical Features of Porous Silicon Photonic Crystals. *Microelectronics J.* **2009**, *40*, 744–748.
255. Zhong, F.; Lu, X.-Y.; Jia, Z.-H.; Mo, J. Fabrication of Porous Silicon-Based Silicon-on-Insulator Photonic Crystal by Electrochemical Etching Method. *Opt. Eng.* **2012**, *51*.
256. Yaseen, Z.A.; Yiseen, G.A. Morphology of Porous Silicon Nanostructures in p-Type Silicon Based on Novel Comparison Between Two Electrochemical Cells Design. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, *11*, 2473–2485.
257. Billat, S.; Thönissen, M.; Arens-Fischer, R.; Berger, M.G.; Krüger, M.; Lüth, H. Influence of Etch Stops on the Micro Structure of Porous Silicon Layers. *Thin Solid Films* **1997**, *297*, 22–25.

Životopis

Marko Škrabić rođen je 04. srpnja 1986. godine u Splitu. Završio je Prvu jezičnu gimnaziju u Splitu te 2004. godine upisao studij fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, smjer diplomirani inženjer fizike. Diplomirao je 2011. godine, a od 2014. godine radi kao asistent na Zavodu za fiziku i biofiziku Medicinskog fakulteta u Zagrebu gdje sudjeluje u nastavi na kolegiju Fizika i biofizika za studente prve godine studija medicine na hrvatskom i engleskom jeziku, kolegiju Fizika za studente prve godine studija stomatologije na hrvatskom i engleskom jeziku te kolegiju Fizika medicinske dijagnostike za studente četvrte godine studija medicine na hrvatskom i engleskom jeziku. Doktorski studij atomske i molekularne fizike upisuje 2014. godine na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, smjer Atomska i molekulska fizika. Njegov znanstveni i stručni interes obuhvaća primjenu vibracijske spektroskopije na istraživanja bioloških materijala i različitih vrsta bioloških sustava te fiziku poluvodiča s naglaskom na pripremu, karakterizaciju i primjenu poroznog silicija.

U razdoblju od 2017. do 2019. godine bio je uključen na projektu Hrvatske zaklade za znanost (HRRZ) pod nazivom „Hibridne silicijske nanostrukture za senzoriku“ dok je trenutno uključen kao suradnik u Znanstvenom centru izvrsnosti za napredne materijale i senzore (CEMS) u istraživačkoj jedinici Novi funkcionalni materijali. Objavio je kao autor ili koautor 2 rada u časopisima indeksiranim u bazi Current Contents te je sudjelovao na nekoliko domaćih i međunarodnih konferencija. Oženjen je i ima jedno dijete.

Popis radova

1. Škrabić, Marko; Kosović, Marin; Gotić, Marijan; Mikac, Lara; Ivanda, Mile; Gamulin, Ozren. Near-Infrared Surface-Enhanced Raman Scattering on Silver-Coated Porous Silicon Photonic Crystals// *Nanomaterials*, **9** (2019), 3; 421, 15 [IF: 4,034 (2018), Q1]
2. Karlušić, Marko; Škrabić, Marko; Majer, Marija; Buljan, Maja; Skuratov, Vladimir A; Jung, Hyun-Kyu; Gamulin, Ozren; Jakšić, Milko. Infrared spectroscopy of ion tracks in amorphous SiO₂ and comparison to gamma irradiation induced changes // *Journal of nuclear materials*, **514** (2019), 74-83 [IF: 2,547 (2018), Q1]
3. Osmani, Aziz; Par, Matej; Škrabić, Marko; Vodanović, Marin; Gamulin, Ozren. Principal component regression for forensic age determination using Raman spectra of teeth// submitted to *Applied Spectroscopy*
4. Sadiku-Zehri, Fatlinda; Gamulin, Ozren; Škrabić, Marko; Qerimi-Krasniqi, Ardita; Sedlić, Filip; Šepac, Ana; Brčić, Luka; Batelja Vuletić, Lovorka; Seiwert, Sven. Differentiating between malignant mesothelioma and other pleural lesions by Fourier Transform Infrared Spectroscopy// submitted to *Applied Spectroscopy*
5. Plazibat, Milvija; Katušić Bojanac Ana; Himerleisch Perić, Marta; Gamulin, Ozren; Rašić, Mario; Radonić, Vedran; Škrabić, Marko; Krajačić, Maria; Krasić, Jure; Sinčić, Nino; Jurić-Lekić, Gordana; Balarin, Maja; Bulić-Jakuš, Floriana. Embryo-derived teratoma in vitro system reveals anti-tumor and embryotoxic activity of valproate// Submitted to *The FEBS Journal*