

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій  
(повне найменування факультету)

Кафедра інформаційної безпеки та наноелектроніки  
(повне найменування кафедри)

## Пояснювальна записка

до дипломного проекту (роботи)

магістр

(ступінь вищої освіти)

на тему Оптичні властивості металевих наночастинок призматичної форми  
(назва теми)

Виконав(ла): студент(ка) II курсу,  
групи БКз-313м  
Спеціальності 176 Мікро- та  
наносистемна техніка

(код і найменування спеціальності)

Освітня програма (спеціалізація)  
Мікро- та наноелектронні прилади і  
пристрої

ЯЦУН Є.С.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

Керівник КОРОТУН А.В.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

Рецензент КУРБАЦЬКИЙ В.П.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
**Національний університет «Запорізька політехніка»**

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій

Кафедра інформаційної безпеки та наноелектроніки

Ступінь вищої освіти магістр

Спеціальність 176 Мікро- та наносистемна техніка

(код і найменування)

Освітня програма (спеціалізація) Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої

(назва освітньої програми (спеціалізації))

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

**Завідувач кафедри ІБтаН**

Андрій КОРОТУН

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 року

**З А В Д А Н Н Я**  
**НА ДИПЛОМНИЙ ПРОЄКТ (РОБОТУ) СТУДЕНТА(КИ)**

ЯЦУНА Євгена Станіславовича

(ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

1. Тема проєкту (роботи) Оптичні властивості металевих наночастинок призматичної форми

Optical properties of prismatic metal nanoparticles

керівник проєкту (роботи) к.ф.-м.н., доцент КОРОТУН Андрій Віталійович,

(науковий ступінь, вчене звання, ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

затверджені наказом закладу вищої освіти від «05» грудня 2024 року №507

2. Строк подання студентом проєкту (роботи) 10.12.2024

3. Вихідні дані до проєкту (роботи) металеві призматичні наночастинки, параметри частинок і оточуючого середовища

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

Оптичні властивості призматичних металевих наночастинок

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень, кількість слайдів, плакатів)

Презентація доповіді (в MS PowerPoint), 10 слайдів.

## 6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	ПРИЗВИЩЕ, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	прийняв виконане завдання
1 – 2	КОРОТУН А.В., завідувач кафедри ІБтаН	02.09.2024	05.12.2024
Нормоконтроль	КОРОЛЬКОВ Р. Ю., доцент кафедри ІБтаН		09.12.2024

7. Дата видачі завдання «02» вересня 2024 року.

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1.	Збір та аналіз інформації про одержання та оптичні властивості наночастинок призматичної форми	02.09.24 – 16.09.24	виконано
2.	Систематизація літературних даних	17.09.24 – 23.09.24	виконано
3.	Складання і затвердження наукового завдання	24.09.24 – 29.09.24	виконано
4.	Формування та уточнення наукового завдання	30.09.24 – 05.10.24	виконано
5.	Одержання частотних залежностей оптичних характеристик трикутних металевих нанопризм	06.10.24 – 15.10.24	виконано
6.	Складання процедури розрахунку	16.10.24 – 31.10.24	виконано
7.	Одержання чисельних розрахунків та їх аналіз	01.11.24 – 13.11.24	виконано
8.	Оформлення графічної частини	14.11.24 – 19.11.24	виконано
9.	Оформлення ПЗ	20.11.24 – 30.11.24	виконано

Студент(ка)

\_\_\_\_\_ Євген ЯЦУН  
(підпис) (Ім'я ПРИЗВИЩЕ)

Керівник проекту (роботи)

\_\_\_\_\_ Андрій КОРОТУН  
(підпис) (Ім'я ПРИЗВИЩЕ)

## АНОТАЦІЯ

Пояснювальна записка до магістерської роботи: 56 с., 1 табл., 14 рис., 49 джерел.

ДИЕЛЕКТРИЧНА ФУНКЦІЯ, ЕКВІВАЛЕНТНИЙ СФЕРОЇД,  
ЕФЕКТИВНА ШВИДКІСТЬ РЕЛАКСАЦІЇ, ПЕРЕРІЗИ ПОГЛИНАННЯ І  
РОЗСПЮВАННЯ, ПОЛЯРИЗОВНІСТЬ

**Мета роботи:** дослідження частотних залежностей поляризованості плазмонних наночастинок у формі трикутних призм.

**Об'єкт та предмет дослідження:** об'єктом дослідження є металеві наночастинок призматичної форми; предметом дослідження є їх оптичні властивості.

**Методи дослідження:** розрахунково-аналітичний.

**Результати:** результатом дослідження є аналітичні вирази для поляризованості наночастинок у формі трикутних нанопризм.

**Рекомендації щодо впровадження:** робота носить фундаментальний характер, проте деякі її результати можуть бути використані в таких прикладних галузях як оптична спектроскопія та сенсорика.

**Практична цінність:** досліджено вплив розміру і матеріалу призматичних наночастинок на їх оптичні характеристики.

**Апробація результатів роботи:** Основні положення та результати роботи було представлено на науковій конференції та опубліковано в матеріалах:

Павлище Н.І., Яцун Є.С. Дипольна поляризованість трикутної рівнобічної металевої нанопризми // Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій: Тези доповідей XII Міжнародної науково-практичної конференції (10-12 грудня 2024 р., м. Запоріжжя).

## ABSTRACT

Explanatory note to the master's thesis: 56 p., 1 table, 14 figure, 49 sources

DIELECTRIC FUNCTION, EQUIVALENT SPHEROID, EFFECTIVE RELAXATION RATE, ABSORPTION AND SCATTERING CROSS-SECTIONS, POLARIZABILITY

**The purpose of the work:** study of the frequency dependences of the polarization of plasmonic nanoparticles in the form of triangular prisms.

**Object and subject of research:** the object of research is prismatic metal nanoparticles; the subject of research is their optical properties.

**Research methods:** computational and analytical.

**Results:** the result of the research is analytical expressions for the polarization of nanoparticles in the form of triangular nanoprisms.

**Recommendations for implementation:** the work is of a fundamental nature, however, some of its results can be used in such applied fields as optical spectroscopy and sensors.

**Practical value:** the influence of the size and material of prismatic nanoparticles on their optical characteristics was studied.

**Approbation of the results of the work:** The main provisions and results of the work were presented at the scientific conference and published in the materials:

Pavlyshche N.I., Yatsun E.S. Dipole polarization of a triangular equilateral metal nanoprism // Modern problems and achievements in the field of radio engineering, telecommunications and information technologies: Abstracts of the reports of the XII International Scientific and Practical Conference (December 10-12, 2024, Zaporizhzhia).

## ЗМІСТ

	С.
Перелік скорочень . . . . .	7
Вступ . . . . .	8
1 Синтез металевих наночастинок призматичної форми та дослідження їх оптичних властивостей . . . . .	9
1.1 Синтез наночастинок призматичної форми . . . . .	9
1.1.1 Морфологія та розмір нанопризм . . . . .	9
1.1.2 Механічні складові синтезу нанопластин. . . . .	12
1.1.3 Хімічні методи синтезу. . . . .	19
1.2 Методи дослідження оптичних властивостей трикутних нанопризм	25
1.2.1 Збудження поверхневих плазмонних резонансів . . . . .	25
1.2.2 Просвічуюча електронна мікроскопія. . . . .	29
1.2.3 Спектроскопія та зондування. . . . .	32
2 Поляризованість трикутної металевої нанопризми. . . . .	37
2.1 Загальні співвідношення. . . . .	37
2.2 Ефективне аспектне відношення. . . . .	40
2.3 Розрахунок довжини вільного пробігу електронів. . . . .	42
2.4 Результати розрахунків та їх обговорення. . . . .	43
Висновки. . . . .	50
Перелік джерел посилання. . . . .	51

## ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

- GRR – реакція гальванічної заміни
- EELS – спектроскопія втрати енергії електронів
- LSPR – локалізований поверхневий плазмонний резонанс
- NIR – ближня інфрачервона область (спектра)
- SAED – дифракція електронів з ділянки;
- SEM – растровий електронний мікроскоп
- SPP – поверхневі плазмон-поляритони
- UPD – осадження зі зниженим потенціалом
- TMDC – трансхідні металодіхалькогеніди
- ГЦК – гранецентрований кубічний кристал;
- ГЦУ – гексагональна щільноупакована
- ОЦК – об’ємноцентрований кубічний кристал
- ТЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія

## ВСТУП

У сучасному світі нанотехнології займають ключове місце в розвитку науки і техніки, відкриваючи нові можливості для створення матеріалів і пристроїв з унікальними властивостями. Однією з найбільш перспективних і динамічних галузей є наноплазмоніка, що досліджує взаємодію світла з нанорозмірними металевими структурами. Серед численних наноматеріалів трикутні металеві нанопризми привертають значну увагу завдяки своїм унікальним оптичним властивостям, які роблять їх ідеальними для застосування в оптоелектроніці, сенсоріці.

Трикутні металеві нанопризми є особливим класом наноматеріалів, які мають виняткові оптичні характеристики через їхню здатність до локалізації та підсилення електромагнітного поля на поверхні. Завдяки своїй унікальній геометрії, ці нанопризми демонструють сильні плазмонні резонанси, що є основою для багатьох застосувань у різних науково-технічних галузях. Вивчення їхніх оптичних властивостей є важливим кроком на шляху до розробки новітніх нанофотонних і оптоелектронних пристроїв.

У даній роботі висвітлено аналіз синтезу та властивостей трикутних металевих нанопризм. Розглянуті різні методи механічні та хімічні підходи синтезу, а також їх вплив на морфологію та розмір нанопризм. Для розуміння оптичних властивостей нанопризм та їхнього потенційного використання було розглянуто методів дослідження трикутних нанопризм, таких як збудження локалізованих поверхневих плазмонних резонансів (LSPR), просвічуюча електронна мікроскопія (ТЕМ), спектроскопія та зондування.

# 1 СИНТЕЗ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК ПРИЗМАТИЧНОЇ ФОРМИ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

## 1.1 Синтез наночастинок призматичної форми

### 1.1.1 Морфологія та розмір нанопризм

Нанопластины – це плоскі наночастинки зі значною площею поверхні та відносно невеликою товщиною. Геометрія нанопластин може бути різною, включаючи квадратну, прямокутну, трикутну, шестикутну форми тощо. Вона також може бути асиметричною або симетричною, пластинчастою (2D структура) та мати поділ за кутами нанопластин: гострі чи тупі, а також за краями: прямі, зубчасті або шорсткі. Всі ці параметри впливають на їх оптичні, механічні та хімічні властивості.

Оскільки геометрія нанопластин має значний вплив на їхні властивості то це впливає і на їх застосування. Наприклад, форма нанопластин може впливати на їхні оптичні, електричні та каталітичні властивості. Також геометрія може впливати на їхню реактивність, механічну міцність та можливість утворення композитних матеріалів.

Наноструктури мають різні фізичні або хімічні властивості залежно від напрямку, в якому вони вимірюються. Різні умови синтезу можуть впливати на швидкість зростання та орієнтацію кристалів, що в свою чергу впливає на форму та розмір нанопризм, так само як і хімічні властивості реагентів. Використання різних каталізаторів або шаблонів може впливати на специфічність зростання кристалів і, отже, на їхню морфологію. Наприклад, використання шаблонів з різними геометричними формами може спричинити утворення нанопризм різної форми.

Визначимо нанопластинку як об'єкт, розширений у двох вимірах і скорочений у третьому, тобто такий, що має співвідношення сторін (довжина/товщина краю) більше за одиницю, з принаймні одним розміром меншим 100 нм. Нанопластины є одними з найбільш доступних анізотропних

структур, які можна описати математично, визначивши параметр анізотропії, таким чином:

$$\alpha = 1 - \Psi = 1 - \frac{\pi^{1/3} (6V)^{2/3}}{S}$$

де  $V$  і  $S$  є об'ємом і площею поверхні частинки, відповідно,  $\Psi$  – це «сферичність» об'єкта, яка порівнює площу поверхні фігури з площею поверхні сфери з таким самим об'ємом. Оскільки сферичність, яка дорівнює одиниці вказує на ідеальну сферу,  $1 - \Psi$  вказує на відхилення від ідеальної сфери, тобто – на анізотропію. Порівняння стрижнеподібних і пластинчастих об'єктів із круглим поперечним перерізом, показує, що двовимірні структури максимізує анізотропію для заданого співвідношення сторін і, отже, очікується, що вона забезпечить найбільший ступінь контролю властивостей (рис. 1.1).

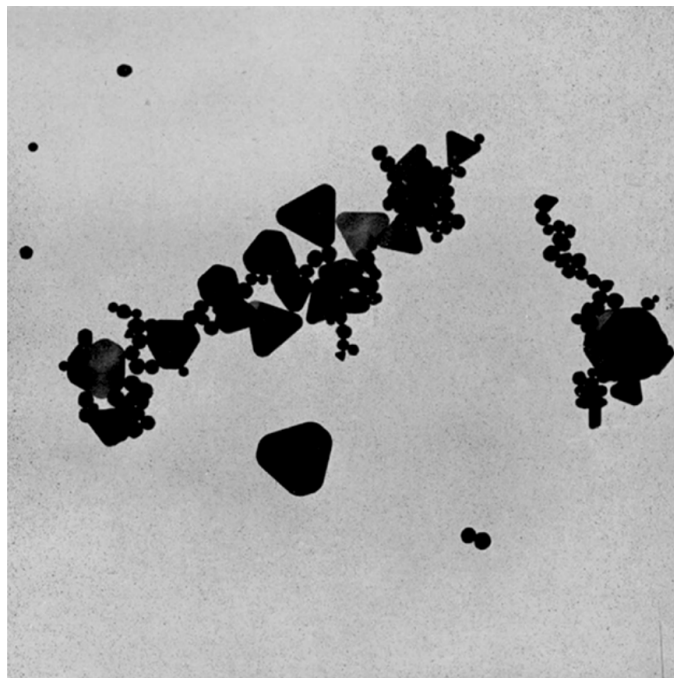


Рисунок 1.1 – Зображення синтезованих наночастинок золота, що демонструє численні анізотропні домішки нанопластин. Збільшення дорівнює 50 000 діаметрів

При використанні методу Туркевича можна синтезувати помірно монодисперсні сферичні наночастки золота діаметром близько 10-20 нм. Більші частинки також можуть бути отримані, але за рахунок монодисперсності та форми. У цьому методі гарячу хлорну кислоту обробляють розчином цитрату натрію, що виробляє колоїдне золото. Реакція Туркевича протікає через утворення перехідних золотих нанодротів. Ці золоті нанодроті відповідають за чорний колір реакційного розчину до того, як він стане рубіново-червоним.

Нанопластили можуть бути як монокристалічними так і полікристалічними або навіть аморфними, в залежності від умов синтезу та обробки матеріалу. Така організація атомів або молекул у кристалічних доменах всередині нанопластин визначає їхні властивості та поведінку. Велика кількість форм нанопластин є кристалічну структуру, з гранецентрованою кубічною ґраткою, тому потрібне руйнування симетрії елементарної комірки для створення двовимірної частинки.

Морфологія пластинчастих металевих наночастинок робить їх одними з найбільш анізотропних з наявних структур. Хоча і є багато різних досліджень, які охоплюють різні аспекти синтезу та властивостей металевих нанопластин, ці дослідження часто не пов'язані між собою, не порівнюються і не узагальнюються.

Оскільки розглядається формування нанопризм з трикутним каркасом, то зазначимо, що для формування нанопризм з трикутним каркасом найчастіше використовуються благородні метали: срібло, золото, платину, рідше мідь. Згідно з класичною теорією нуклеації, малі частинки, утворені шляхом однорідної нуклеації, мають флуктуаційні структури, які стабілізуються, коли їхній розмір перевищує критичне значення. А існування сполуки  $\text{Au}_{56}$  із трикутною структурою нанопластинки та поверхневими лігандами Br доводить, що морфологія нанопластин може бути встановлена в частинках з атомарною точністю та розміром  $\sim 1$  нм.

Морфологія та розмір нанопризм залежать від різних факторів, включаючи методи синтезу, умови реакції та властивості вихідних матеріалів.

Матеріали для синтезу трикутних нанопризм вибираються в залежності від бажаних властивостей та застосувань. Метали, зокрема срібло та золото, є найбільш популярними завдяки їхнім унікальним оптичним та плазмонним властивостям. Напівпровідники та діелектрики також використовуються, але в більш спеціалізованих застосуваннях.

### 1.1.2 Механічні складові синтезу нанопластин

Механічні процеси, при яких утворюються нанопластики, залишаються предметом поточних досліджень. Для всіх пластинчастих наноструктур, крім найпростіших, залишається багато питань щодо деталей реакції.

Поширеною теорією, яка пояснює появу багатьох типів анізотропного зростання, є «гіпотеза фасет-селективної адсорбції», згідно з якою вважається, що органічний ліганд вибірково зв'язується з конкретною гранню кристала, знижуючи його поверхневу енергію (термодинамічний контроль) або сповільнюючи швидкість, з якою додається новий матеріал (кінетичний контроль) відносно інших граней.

Для матеріалів, атомна ґратка яких описується гексагональною щільноупакованою (ГЩУ) кристалічною системою, ця гіпотеза прямо пояснює появу монокристалічної пластинчастої морфології, оскільки природна асиметрія між осями  $a$  і  $c$  елементарної комірки має наслідком різні характеристики поверхні та адсорбційні властивості ліганду вздовж двох вимірів відносно третього. Але ця теорія не підходить для гранецентрованих

кубічних кристалічних систем, в них має місце руйнування симетрії елементарної комірки для створення двовимірної частинки.

Усі процеси синтезу нанопластин проводяться за двоетапним протоколом, у якому зародження й анізотропне зростання розділені на окремі етапи, перший з яких включає використання так званого «насіння» – малих наночастинок – як попередників для вирощування більш великих і складних наноструктур. Використання «насіння» дозволяє більш точно контролювати розмір і форму кінцевих наночастинок.

Спочатку такі наночастинок гомогенно зароджується шляхом швидкого відновлення попередника іонів металу. Це можуть бути наночастинок срібла за рахунок своїх плазмонних властивостей, чи золото, яке використовується завдяки його хімічним та оптичним властивостям. Ці малі наночастинок є «насінням» для подальшого зростання. Вони мають розмір від декількох до кількох десятків нанометрів і забезпечують основний будівельний блок для подальшого синтезу більш складних структур.

Після цього відбувається друга реакція, в якій «насіння» використовуються як гетерогенні центри зародження для повільного та контрольованого осадження додаткових іонів металу. Це осадження відбувається повільно та контрольовано, що дозволяє зростати наночастинкам в певних напрямках, утворюючи специфічні форми, такі як пластини. Зростання наночастинок є анізотропним, тобто нерівномірним у різних напрямках. Це означає, що нанопластини зростають швидше в одних напрямках і повільніше в інших, що призводить до утворення пластинчастих структур.

В більшості таких методів синтезу одержують різні двійникові структури, які можна описати за трьома категоріями: однокристалічні (нульові двійники), множинні двійникові (5-20 площин двійників) і площинні двійникові (1-4 двійники). Монокристалічні частинки не мають подвійних дефектів і, як правило, вважають, що вони еволюціонують у багатогранні частинки (наприклад, куби, октаедри, ромбічні додекаедри), форма яких

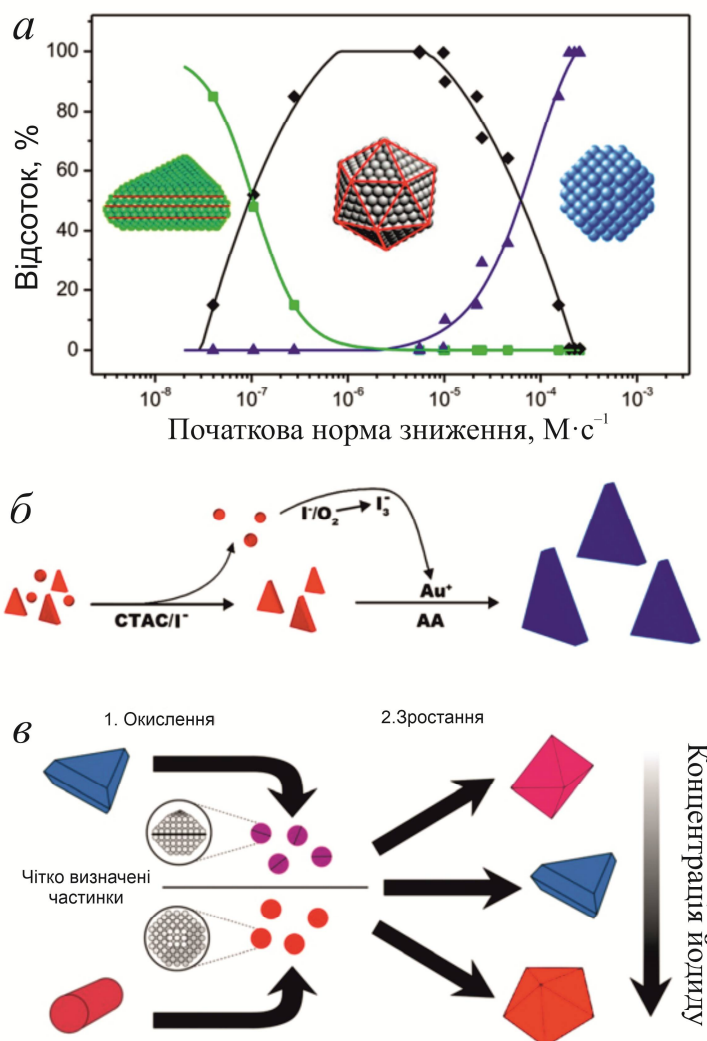
відповідає точковій групі ГЦК елементарної комірки. Частинки з множинним двійником складаються з тривимірного (3D) упорядкування подвійних дефектів, які створюють частинки у формі п'ятикутного декаедра та ікосаедра (симетрія ГЦУ та інші). Планарні двійники складаються з одного чи кількох двійників, що охоплюють всю довжину частинки, з вимогою, щоб усі вони були паралельними. Хоча вважається, що саме цей останній клас «насіння» розвивається в морфології нанопластин. В [7] показано, що нанопластили Au можуть утворюватися з різноманітних «насіння», у яких відсутні подвійні площини, включно з деякими, які є несферичними або навіть складаються з об'єктів різного складу та кристалічної структури (наприклад, CdSe). Однак у цьому випадку вважається, що додана затравкова частинка не відіграє роль гетерогенного центру зародження, а натомість діє як каталізатор для утворення площинних двійників, які зрештою переростають у пластили. У сукупності ці дослідження показують, що збільшення популяції плоских двійників у затравковому розчині збільшує вихід і однорідність нанопластин у кінцевому продукті реакції зростання.

Незважаючи на те, що було виявлено, що дефекти пакування в затравкових частинках є ключовим фактором, що визначає поведінку двовимірного зростання нанопластин, генезис двійникових дефектів є темою, яка вивчена набагато менше, за ефекти, що стимулюють зростання. Історично існувало дві гіпотези щодо утворення двійкових дефектів. Перша гіпотеза припускає, що «насіння» частинка сама є двійником, тоді як друга точка зору припускає, що двійники виникають природним шляхом через неідеальність в пакуванні площин під час зростання [8]. Останню часто називають «гіпотезою випадкового зростання». Якщо «гіпотеза випадковості зростання» доречна, тоді можна припустити, що двійниковання є суто стохастичною подією, що суперечить експериментальним спостереженням про те, що пластинчасті двійники вже існують у «насінні», а популяція двійникових частинок порівнянна з результуючою популяцією нанопластин, коли процедура очищення не застосовується. Таким чином, утворення

двійників на стадії зародження можна вважати детермінованим процесом. Необхідні подальші дослідження для з'ясування механізмів подвійної нуклеації. Наприклад, згідно з класичною теорією нуклеації, малі частинки, утворені шляхом однорідної нуклеації, мають флуктуаційні структури, які стабілізуються, коли їх розмір перевищує критичне значення. Однак відомо, що частинки Au та Ag менші за 2 нм зазвичай існують у вигляді так званих «нанокластерів», які відрізняються від наночастинок тим, що вони складаються з точної кількості атомів металу та поверхневих лігандів. В експериментах було виявлено величезну різноманітність металевих нанокластерів [9-12].

Незважаючи на те, що в більшості методів синтезу «насіння» утворюється суміш монокристалічних, множинно-двійникових та плоско-двійникових частинок, як показали кілька протоколів росту, нанопластили можуть бути сформовані з майже однаковим кількісним виходом. В результаті можна зробити висновок, що певні умови можуть сприяти утворенню плоского здвоєного «насіння». Для забезпечення контролю за утворенням «насіння» з різними внутрішніми двійниковими структурами, необхідно враховувати як термодинамічні, так і кінетичні фактори [13].

Альтернативна гіпотеза полягає в тому, що синтезоване «насіння» неминуче є неоднорідним у своїй структурі двійників, але певні види більш сприйнятливі до окислення, ніж інші, і умови, які використовуються в реакціях високопродуктивних нанопластин, вибирають планарне двійникове «насіння». Під час синтезу високо-очищених Au нанопластин в роботі [15] продемонструваному, що іони йодиду можуть вибірково видаляти (під час зростання) інші домішки менш стабільної форми за допомогою окисного травлення, одночасно сприяючи утворенню ядер із домінуючою планарною структурою двійників (рис. 1.2). На основі цього синтетичного шляху окисного травлення, можна отримати монодисперсні трикутні нанопластили Au з високим морфологічним виходом понад 90% у швидкому зростанні в одному ємності.



*a* – графік, що показує відносний розподіл подвійної структури нанокристалів Pd як функцію початкової швидкості реакції синтезу;

*б* – запропонований шлях зростання Au нанопластин через окислювальне травлення;

*в* – схематичне зображення експериментальних процедур окислювального травлення Au-нанопластин і Au-нанострижнів для отримання зародків із вибраним розміром (12 і 20 нм) і кристалічністю (монокристалічний і полікристалічний), а також подальшого затравкового зростання в конкретних умовах (різні концентрації йодиду), для дослідження впливу розміру та двійникування на еволюцію форми наночастинок Au.

Рисунок 1.2 – Утворення ядер із домінуючою планарною структурою двійників

Окремо, в статті [14] було представлено окислювач ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) для синтезу нанопластин Ag і встановлено, що  $\text{H}_2\text{O}_2$  сприяє виробництву нанопластин Ag, індукуючи утворення плоских подвійних дефектів і видаляючи інші менш стабільні структури. Використовуючи окислювальну здатність  $\text{H}_2\text{O}_2$ , різні джерела Ag, включаючи металеве Ag, можна безпосередньо синтезувати нанопластини Ag за допомогою відповідного ліганду, і таким чином значно підвищуючи відтворюваність, а також вихід форми при синтезі нанопластин. Проте, слід зазначити, що монокристали більш стійкі до окисного травлення, ніж двійникові частинки з менш стабільними властивостями поверхні [14]. Тому окислюване травлення потрібно контролювати таким чином, щоб видалити монокристалічні структури та залишити подвійні дефекти, в нанокристалах [14,16]. Загалом, популяцію двійникових зародків можна збільшити шляхом видалення  $\text{O}_2$  з реакційної системи шляхом пропускання через неї інертного газу та блокування адсорбції кисню в зародках шляхом вибору відповідних реагентів (наприклад, цитрату). Контроль утворення дефектів у «насінні» мав наслідком покращення виходу та дисперсності розмірів як монокристалічних, так і пента-двійникових наночастинок [3, 4, 5, 17, 18].

Для подальшого вивчення механізму утворення двійникових дефектів та їхнього впливу на формування наночастинок в роботі [16] проведено дослідження з метою розділення впливу розміру та наявності двійників на еволюцію форми наночастинок золота за оптимальних умов реакції. Зокрема, було підготовлено «збагачені» планарно-двійникові зерна різного діаметра шляхом ретельного окислення попередньо синтезованих та очищених золотих нанотрикутників, а потім вирощено їх за тих самих умов, що й монокристали, планарно-двійники та пента-двійники (рис. 1.2). Було встановлено, що впровадження двійникових дефектів під час зростання монокристалічної структури стає значно складнішим (тобто більш енергетично затратним) для більших зерен розміром 20 нм порівняно з зернами розміром 12 нм. Систематичні дослідження, проведені в рамках цієї

роботи, свідчать про те, що оптимізація протоколів для кращого визначення «насіння» для зростання нанопластин золота має зосереджуватися на наночастинках з більшим діаметром, щоб досягти кращого контролю над їхньою кристалографічною структурою та еволюцією під час зростання.

Механічні складові синтезу нанопластин відіграють важливу роль у забезпеченні контролю над їх розміром, формою та морфологією. Хоча хімічні методи, такі як колоїдне зростання, є основними підходами до синтезу нанопластин, механічні процеси також використовуються для вдосконалення та оптимізації цих частинок.

Механічні процеси, що лежать в основі синтезу нанопластин, залишаються предметом активних наукових досліджень. Гіпотеза фасет-селективної адсорбції пояснює появу анізотропного зростання нанопластин завдяки вибіркового зв'язуванню органічних лігандів з певними гранями кристала. Синтез нанопластин зазвичай здійснюється за допомогою двоетапного протоколу, де процеси зародження і анізотропного зростання розділені. Початковий етап включає утворення «насіння» – малих наночастинок, які служать основою для подальшого зростання більш складних наноструктур. Далі відбувається повільне та контрольоване осадження додаткових іонів металу на «насіння», що забезпечує анізотропне зростання і формування пластинчатих структур. Незважаючи на наявність складних механізмів і множинних параметрів, певні умови синтезу можуть значно підвищити вихід плоских двійникових нанопластин. Методи окисленого травлення, наприклад, дозволяють видалити менш стабільні структури та сприяти утворенню домінуючих плоских двійників. Подальші дослідження необхідні для детального розуміння механізмів утворення двійникових дефектів і їх впливу на зростання нанопластин, що відкриває перспективи для більш ефективного синтезу нанопластин з заданими властивостями.

### 1.1.3 Хімічні методи синтезу

Хімічні методи синтезу трикутних призматичних наноструктур включають колоїдне зростання, мокрий хімічний синтез, хімічне відновлення в органічних розчинниках і електрохімічні методи. Кожен з цих підходів має свої переваги і специфіку, що дозволяє отримати нанопластили контрольованими властивостями. Різноманітність методів синтезу відкриває широкі можливості для застосування трикутних наноструктур у різних галузях науки і техніки.

З перших днів синтезу наночастинок анізотропні морфології з'являлися як продукти реакції, як правило, у невеликій кількості порівняно зі сферичними частинками. Дійсно, цитратне відновлення  $\text{HAuCl}_4$  для отримання колоїдів золота, розроблене Туркевичем, включало численні анізотропні частинки домішок (див. рис. 1.1, *a*). Метод Туркевича є одним із класичних методів синтезу наночастинок золота. Цей метод широко використовують для отримання колоїдного золота з добре контрольованим розміром і формою частинки. Метод Туркевича передбачає відновлення золота із золотохлоридного прекурсора (наприклад,  $\text{HAuCl}_4$ ) за допомогою цитрату натрію ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) як відновника та стабілізатора.

Незважаючи на багато десятиліть прогресу в колоїдній хімії, лише на початок 2000-х кілька груп повідомили про високопродуктивний колоїдний синтез анізотропних металевих наноструктур з високою однорідністю.

Колоїдне зростання – це хімічний метод синтезу нанопластин. Цей процес включає хімічні реакції, в результаті яких утворюються наночастинки певної форми і розміру у колоїдному розчині. У колоїдному синтезі використовуються прекурсори, відновники та стабілізатори, які забезпечують контрольоване утворення і зростання наночастинок.

Однієї кристалографії недостатньо, щоб гарантувати, що ГЦК структуровані метали переростуть у 2D структуру. Селективне зв'язування

лігандів, що використовуються в колоїдному синтезі, є додатковим елементом, який може сприяти анізотропному зростанню, змінюючи як термодинамічні, так і кінетичні фактори. Наявність керуючих лігандів змінюватиме поверхневу енергію кристалографічних площин, і ступінь їхнього впливу залежатиме від обох факторів: хімічної природи ліганду та кристалічної грані, на якій він адсорбується. Фасет, який вибірково адсорбується певними закриваючими агентами, матиме поверхневі атоми, які стабілізуються, і, отже, відповідна поверхнева енергія буде знижена. З іншого боку, поверхневі ліганди також можуть впливати на форму нанокристалів з кінетичної точки зору. Замість того, щоб знижувати поверхневу енергію, адсорбція закриваючого агента на певних кристалічних гранях може створювати фізичний бар'єр для поверхні. Таким чином, вкриваючий шар уповільнює швидкість осадження атомів металу, додатково стаючи пасивуючим шаром, який сповільнюватиме поверхневу дифузію адатомів. Обидва ефекти призводять до утворення частинок, які представляють більше ліганд-зв'язаний аспект, але роз'єднання домінуючих рушійних сил залишається складним завданням.

Враховуючи виняткові оптоелектронні та механічні характеристики нанопластин, не дивно, що було докладено значні зусилля для створення гетероструктур на основі цих частинок як каркасів. Такі постсинтетичні модифікації можуть мати різні форми, але зазвичай використовують методи мокрого хімічного синтезу металевих наночастинок і використовують додаткові окислювально-відновні процеси, такі як реакції гальванічної заміни (GRR) і осадження з пониженим потенціалом (UPD). Результати цих синтетичних методів залежать від властивостей металевої підкладки та металу(ів), доданого один відносно одного. Наприклад, енергія дисоціації гомометалічних і гетерометалевих зв'язків, а також ступінь неузгодженості ґратки є двома важливими параметрами, які можуть керувати морфологією модифікації постсинтетичної нанопластики. З нанопластинчатих підкладок

одержують три широкі класи наногетероструктур: наноострівці, нанокаркаси та епітаксіально вирощені структури.

Реакції гальванічної заміни – це хімічні реакції, у яких метал у вигляді іонів у розчині витісняє інший метал з його твердого стану на поверхні. Цей процес використовується для синтезу наноструктур, включаючи нанопластики та нанопризми. Гальванічна заміна забезпечує точний контроль над розмірами та морфологією утворених наноструктур. Реакція відбувається між металом, який має більш позитивний електродний потенціал, і металом, що має більш негативний електродний потенціал. Метал з більш негативним потенціалом (відновник) окислюється, втрачаючи електрони, іонізується та переходить у розчин, тоді як іони металу з більш позитивним потенціалом (окисник) осаджуються на поверхні твердого металу. Реакції гальванічної заміни є важливим методом для синтезу наноструктур із контрольованою морфологією та розмірами. Цей метод забезпечує точний контроль над процесом осадження металу і дозволяє створювати різноманітні наноструктури, що можуть мати унікальні властивості та широке застосування в різних галузях, включаючи оптику, електроніку та каталіз.

Осадження зі зниженим потенціалом – це хімічний процес осадження металу на поверхню без використання зовнішнього електричного струму. Замість цього, осадження відбувається завдяки хімічним реакціям відновлення іонів металу з розчину на поверхні каталізатора. Осадження зі зниженим потенціалом є важливим методом для отримання металевих покриттів на різних поверхнях без використання зовнішнього електричного струму. Це дозволяє досягти високої однорідності та контролю над товщиною покриттів, що робить цей метод надзвичайно цінним у багатьох галузях промисловості, від електроніки до ювелірної справи.

Нанопризми трикутної форми можна отримати за допомогою серії окисно-відновних циклів Ag, де окислювальне розчинення частинок Ag

утворює іони  $\text{Ag}^+$ , які потім відновлюються цитратом на поверхні частинок  $\text{Ag}$  під час опромінення видимим світлом (рис.1.3).

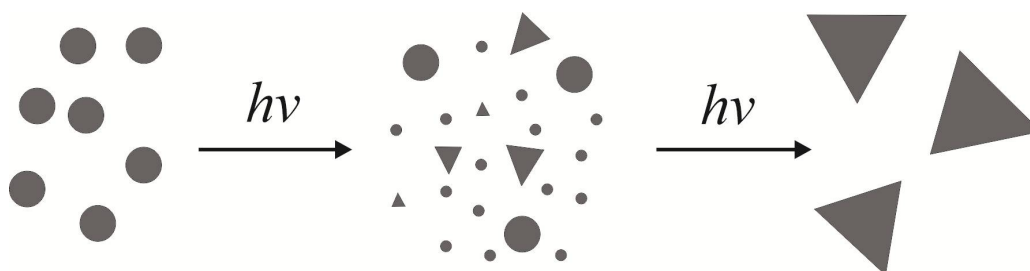


Рисунок 1.3 – Запропоновані фотоопосередковані шляхи зростання  $\text{Ag}$ -нанопластинок зі сферичних наночастинок

На додаток до цих окисно-відновлювальних процесів, принципи осадження тонкоплівкового металу також можуть передбачити результати модифікації нанопластин. Такі фактори, як невідповідність ґратки та енергія дисоціації зв'язку, напряду впливають на результати осадження металу на металі та були класифіковані на три категорії залежно від кінцевої морфології нанесеного металу: острівець, шаруватий і шар + острівець [46,47]. Для режимів зростання острівця частина основного субстрату залишається відкритою після осадження металу (за умови відсутності постсинтетичного плавлення або процесів дозрівання).

Деякі з найбільш переконливих доказів того, що трикутні нанопластики генеруються відновленням  $\text{Ag}^+$ , полягає в тому, що за відповідних умов сферичні зародки наночастинок  $\text{Ag}$  можна замінити сіллю  $\text{Ag}^+$  (найчастіше  $\text{AgNO}_3$ ), і трикутні нанопластики все ще можна виготовити [19, 20]. Це вказує на те, що важлива роль затравкових частинок  $\text{Ag}$  у цій реакції полягає в тому, щоб забезпечити джерело  $\text{Ag}^+$ , яке потім може бути повторно відкладено на зростаючі нанопластики  $\text{Ag}$ . Цікаво, що було зазначено, що коли цитрат був замінений іншими хімічно спорідненими молекулами, такими як лимонна кислота, трикарбалілат, цитрамалат або

аконітат у сферичному затравковому розчині, утворення трикутних нанопластин пригнічувалося.

Причина впливу цитрату на опосередковане плазмоном утворення нанопластин Ag не зовсім зрозуміла, але вона може узгоджуватися з роллю цитрату в сприянні утворенню двійників частинок у мокрому хімічному синтезі нанопластин Ag.

Мокрий хімічний синтез передбачає використання розчинів для хімічних реакцій, що призводять до утворення наноструктур. Цей метод включає кілька підходів, таких як гідротермальний синтез, солвотермальний синтез, і реакції у водних розчинах.

Острівцеве осадження на нанопластинах може бути зумовлене взаємодією метал-метал, такою як ентальпії зв'язку, неузгодженість ґратки та окисно-відновлювальні взаємодії. Однак у випадку нанопластин осадження вторинного металу також може здійснюватися модифікаціями поверхневих лігандів. Для утворення наноострівців на нанопластинах найбільш часто досліджуваною комбінацією металів є осадження Pt на Au, де, як відомо, Pt осідає на підкладках Au через режими росту VW завдяки ентальпійним рушійним силам утворення зв'язку Pt-Pt проти Pt-Au, і цей мотив осадження також спостерігався на інших субстратах наночастинок Au.

Синтез наноострівців різної морфології на нанопластинах адаптує той самий підхід, опосередкований «насінням», який використовується для підготовки металевих нанопластин, де металева нанопластинка, що лежить в основі, синтезується окремо, а потім вводиться в нове хімічне середовище, яке сприяє зростанню острівцевих відкладів.

Такі процеси, як GRR і UPD, можуть будувати з каркасів нанопластин, щоб отримати широкий спектр складних за композицією та архітектурою наноструктур. Одна з найбільш ранніх демонстрацій цих перетворень пластини в каркас використовувала нанопластилини Ag як початковий шаблон. Ті трикутні та круглі нанокаркаси Au/Ag, що були отримані за допомогою GRR між нанопластинами Ag і прекурсорами Au(III) [118, 119]. Au(III)

прореагували з гранями нанопластин Ag, що призвело до утворення центральних пустот, зберігаючи при цьому трикутної форми [8] (рис.1.4).

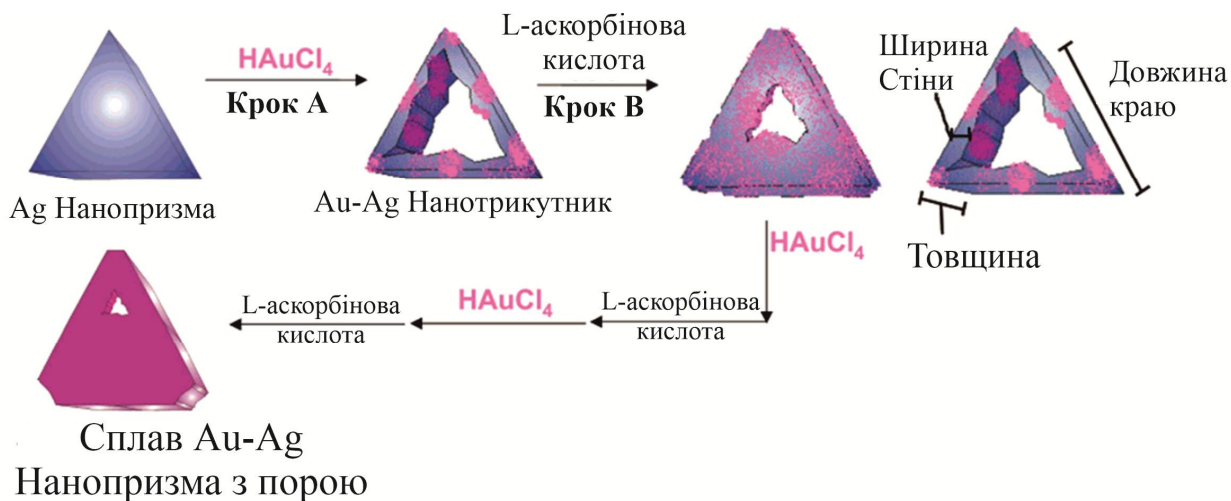


Рисунок 1.4 – Схема синтезу трикутного нанокорпусу зі сплаву Au–Ag

Протягом останніх двох десятиліть GRR використовувалися для синтезу все більш складних систем шляхом подальшого вдосконалення умов реакції. Багатоетапні хімічні реакції, включаючи послідовне та вибіркоче осадження та стадії травлення, створюють рамкові структури з вихідних матеріалів нанопластин.

Розглянуті різноманітні хімічні методи синтезу трикутних нанопластин являються важливими для отримання наноструктур з високою анізотропією та контрольованими властивостями. Кожен з методів – від колоїдного зростання до гальванічної заміни та осадження зі зниженим потенціалом – має свої унікальні переваги і дозволяє отримувати частинки з різними морфологіями та композиціями. Наприклад: колоїдний синтез надає високу однорідність і контроль розміру частинок, тоді як реакції гальванічної заміни дозволяють отримувати складні гетероструктури. Узагальнюючи, ці методи відкривають широкі перспективи застосування трикутних нанопластин у різних галузях науки і техніки, включаючи оптоелектроніку, каталіз і біомедицину. Таким чином, дослідження у напрямку оптимізації синтетичних підходів і дослідження їх властивостей є актуальним і перспективним напрямком в сучасних нанотехнологіях.

## 1.2 Методи дослідження оптичних властивостей трикутних нанопризм

### 1.2.1 Збудження поверхневих плазмонних резонансів

Для створення та дослідження наноматеріалів із унікальними оптичними властивостями використовують експериментальні дослідження за допомогою збудження площинних плазмонних резонансів.

Локалізовані поверхневі плазмонні резонанси (LSPR) – це явище, що виникає в металевих наночастинках, коли світло збуджує в них колективні коливання електронного заряду. Ці коливання, подібні до хвиль, що біжать по поверхні металу, мають резонансну частоту, яка залежить від розміру, форми та складу наночастинок. На резонансній частоті LSPR амплітуда електричного поля в безпосередній близькості від наночастинок значно збільшується. Цей ефект, відомий як підсилення ближнього поля, робить LSPR дуже корисним інструментом для дослідження та маніпулювання світлом на наномасштабному рівні.

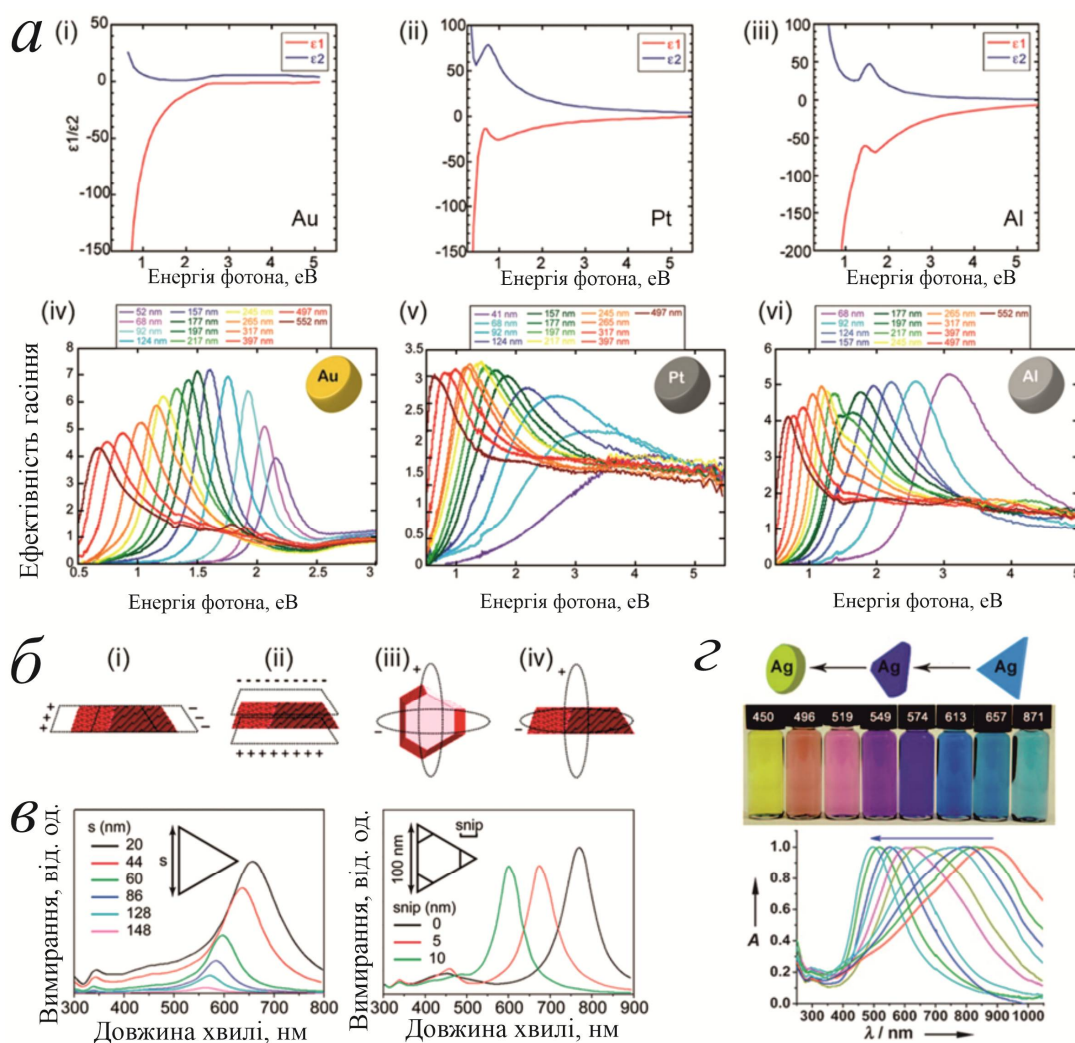
Локалізований поверхневий плазмонний резонанс викликає розсіювання та поглинання світла, посилення електромагнітного поля на нанорозмірі, фототермічні ефекти, утворення гарячих електронів і фотокаталітичну активність. Тому розуміння режимів LSPR має важливе значення для розробки програм на основі плазмонів. Добре відомо, що частоти LSPR сильно залежать від матеріалу та геометрії наночастинок. Au та Ag є найбільш широко вивченими плазмонними матеріалами завдяки їх високорегульованій довжині хвилі LSPR у видимій (vis) та ближній інфрачервоній (NIR) або навіть середній інфрачервоній (MIR) областях, а також добре розвиненому методу одержання – вологому хімічному синтезу [1].

Різні методи дослідження LSPR у нанопластинах, включаючи SEM, який дозволяє отримати високоякісні зображення нанопластин, що дає змогу вивчити їхню морфологію та структуру; EELS, що використовується для

аналізу енергій плазмонних резонансів, надаючи інформацію про електронну структуру та хімічний склад нанопластин; CL, який допомагає досліджувати оптичні властивості нанопластин, зокрема, взаємодію електронів з матеріалом та відповідне випромінювання світла; та SNOM, що забезпечує високороздільні оптичні зображення, що дозволяє вивчити ближньопольові ефекти та оптичні резонанси на нанорівні.

Кожен метод надає унікальну інформацію про розподіл плазмонів, збуджених на нанопластинах, і дозволяє глибше розуміти їхню поведінку у різних умовах. Аналіз показує, що орієнтація нанопластини та тип збудження мають суттєвий вплив на розподіл та інтенсивність LSPR. Ці методи ілюструє рис. 1.5.

Залежність оптичних параметрів трикутних нанопризм від зміни їх розміру досліджено в роботі [26]. Плазмонні піки нанотрикутників срібла, золота та міді сталої товщини (10 нм) з довжинами ребер від 40 до 100 нм показано на рис. 1.6. Показано, що зміни оптичного відгуку трикутних нанопризм срібла, золота та міді мають однаковий характер. Зі збільшенням довжин ребер нанотрикутників оптична ефективність екстинкції також зростає, а їх піки LSPR зміщуються у довгохвильову область спектру. В роботі [26] було припущено, що такий зсув плазмонного піку спричинений збільшенням поділу зарядів під час плазмонних коливань за рахунок збільшення розміру наноструктур. Більш комплексне дослідження залежності оптичних параметрів плазмонних наночастинок від їх просторової геометрії проведено у праці [2].



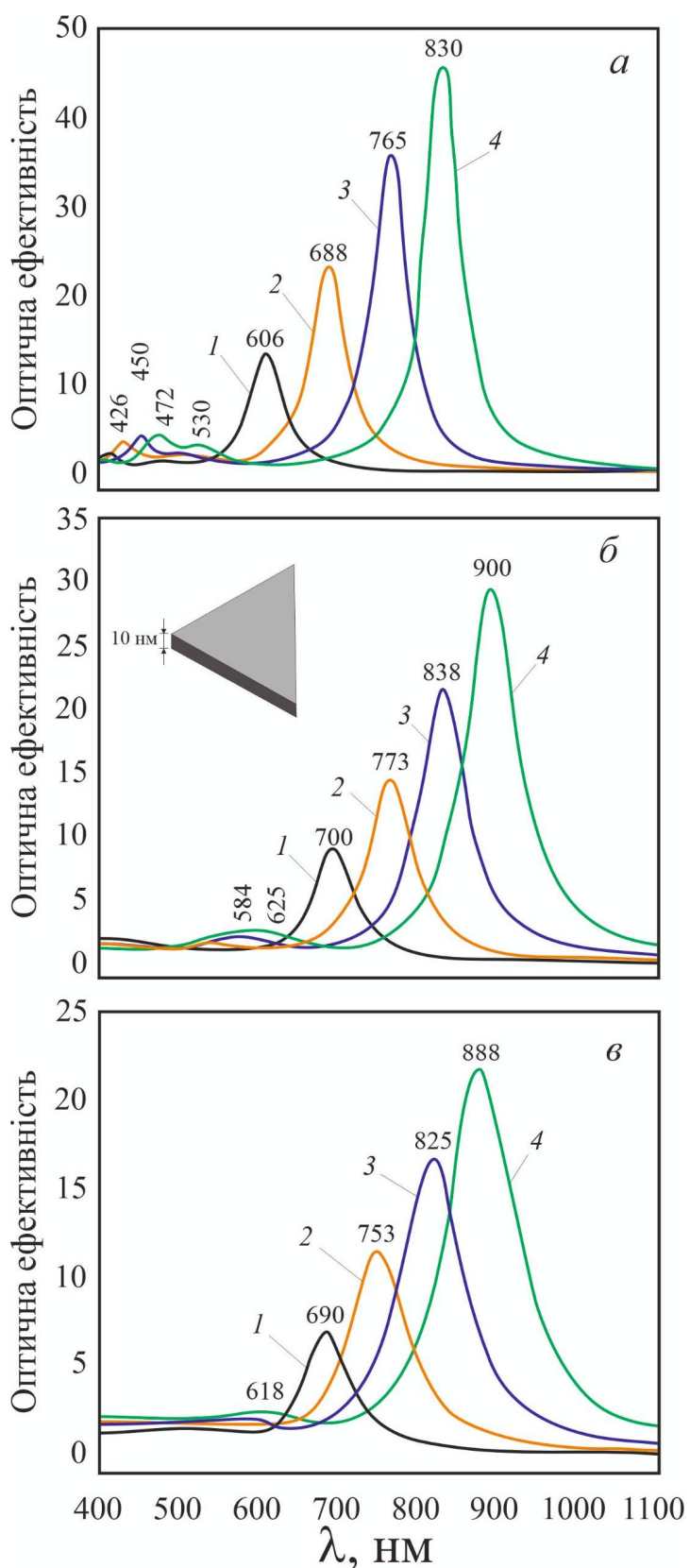
*a* – діелектричні функції Au (i). Pt (i) та Al (i) і експериментально виміряні спектри екстинкції випадкових масивів нанодисків Au (v). Pt (v) та Al (vi),  $\epsilon$  дійсною та уявною частинами діелектричної проникності;

*б* – схематичні діаграми коливань заряду, що відповідають дипольній моді в площині, дипольній моді поза площиною, квадрупольній моді в площині і квадрупольній моді поза площиною;

*в* – змодельовані спектри екстинкції нанотрикутників Au з різними довжинами країв (ліворуч) і зрізами (праворуч);

*г* – схематична діаграма, цифрові фотографії та спектри екстинкції нанопластин Ag, які змінюють форму з трикутної на круглу, тоді як товщина нанопластин збільшується.

Рисунок 1.5 – Фактори, що впливають на режим LSPR 2D плазмонних наночастинок



*a* – срібло; *б* – золото; *в* – мідь

1 – 40 нм, 2 – 60 нм, 3 – 80 нм, 4 – 100 нм

Рисунок 1.6 – Спектри поглинання нанотрикутників різних металів із товщиною 10 нм та різними довжинами ребер [26]

Представлено порівняння зміни оптичного відгуку сферичних наночастинок золота та срібла (рис.1.6, а, б) від зміни їх розміру. Показано, що зі збільшенням розміру наносфер  $32 \text{ Au}$  пік екстинкції зміщується у довгохвильову область спектру, коли для наносфер  $\text{Ag}$  таке зміщення мінімальне.

Збудження так званих площинних мод LSPR використовувалося в деяких з найбільш ранніх прикладів контрольованого зростання металевих нанопластин, що призвело до спрямованого вибору довжини хвилі досягнутої морфології та розмірів. Окрім режимів LSPR, мікрометрові плазмонні пластинки можуть підтримувати розповсюджуються поверхневі плазмон-поляритони (SPP), схожі на ті, що підтримуються плазмонними тонкими плівками. Нещодавні дослідження повідомляли про візуалізацію SPP на  $\text{Au}$  тромбоцитах за допомогою двофотонної фотоемісійної електронної мікроскопії з тимчасовим розділенням (TR-2PPE PEEM), де електронну емісію можна ініціювати світлом [29-32].

### 1.2.2 Просвічуюча електронна мікроскопія

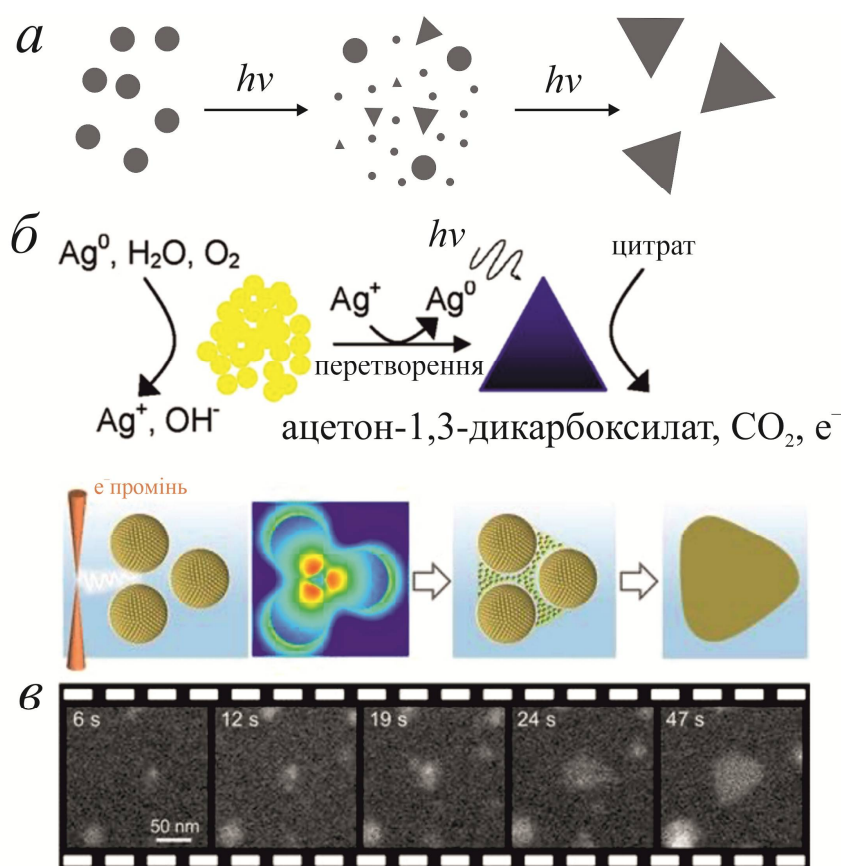
Просвічуюча електронна мікроскопія (ТЕМ) є потужним інструментом для дослідження структури та властивостей наноматеріалів. ТЕМ дозволяє отримати зображення на атомарному рівні, що робить її особливо цінною для вивчення нанопластин трикутної форми. Розглянемо, як ТЕМ може бути використана для аналізу таких нанопластин і які оптичні властивості можна визначити за допомогою цього методу.

ТЕМ використовує електронний промінь, що проходить через тонкий зразок. Електрони взаємодіють з атомами у зразку, що дозволяє отримати висококонтрастні зображення та інформацію про кристалічну структуру.

Тонкі зразки є необхідними, оскільки товсті зразки поглинають електрони, що призводить до втрати деталей зображення.

Зображення TEM дозволяють детально вивчити кристалічну структуру та дефекти в нанопластинах. Наприклад, за допомогою дифракції електронів можна визначити кристалічну орієнтацію та фазовий склад матеріалу. Крім того, високороздільні зображення TEM (HRTEM) дозволяють побачити окремі атоми і їх розташування в кристалічній ґратці.

Нанопластили трикутної форми можуть бути синтезовані різними методами, такими як хімічне осадження або термічне розкладання. Вони зазвичай мають високий ступінь кристалічності і специфічну морфологію, що впливає на їхні фізичні та хімічні властивості. TEM є одним з найкращих методів для дослідження цих структурних особливостей. На рис. 1.7 можна побачити як відбувається процес зростання нанопластин срібла зі сферичних наночастинок за допомогою фотоопосередкованих методів. Він складається з трьох частин (*a*, *b*, *c*), кожна з яких пояснює різні аспекти цього процесу. Спершу (рис.1.7, *a*) сферичні наночастилки Ag під дією світла перетворюються на нанопластили трикутної форми. Оскільки під впливом світла наночастилки можуть втрачати стабільність і починати зростання в плоскі наноструктури трикутної форми. Це може бути пов'язано з різною швидкістю поверхневого дифузійного процесу атомів срібла під дією фотонів. А під час хімічної реакції цитратно-стабілізовані нанокристали срібла перетворюються на великі нанопластили під дією світла (рис 1.7, *b*). Цей процес зростання нанопластин в режимі реального часу за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (TEM) представлено на рис. 1.7, *c*. Оскільки плазмонні резонанси в наночастинках можуть збільшувати локальну температуру або створювати електричні поля, то прискорюється дифузія атомів і коалесценція наночастинок.



*a* – запропоновані фотоопосередковані шляхи зростання нанопластин Ag зі сферичних наночастинок;

*б* – запропонований фотоелектричний механізм для перетворення світла цитратно-стабілізованих нанокристалів Ag у великі нанопласти;

*в* – спостереження 2D зростання наночастинок за допомогою TEM у рідких клітинах, опосередковане плазмонно-підсиленою коалесценцією наночастинок.

Рисунок 1.7 – Процес зростання нанопластин срібла зі сферичних наночастинок за допомогою фотоопосередкованих методів

Трикутні нанопласти мають унікальні оптичні властивості завдяки своїй формі та розмірам. TEM допомагає зрозуміти, як структура нанопластин впливає на їхні оптичні властивості, такі як плазмонні резонанси. Наприклад, на краях та кутах трикутних нанопластин можуть збуджуватися локалізовані плазмонні резонанси, які змінюють спектральні характеристики наночастинок.

Спектроскопія електронної втрати енергії (EELS), яка є частиною TEM, дозволяє аналізувати енергетичні втрати електронів після проходження через зразок. Цей метод надає інформацію про локальну електронну структуру та хімічний склад матеріалу. У випадку нанопластин трикутної форми, EELS може бути використана для вивчення плазмонних резонансів та їхньої взаємодії з електромагнітним полем.

Так, в [8] повідомлялося про електрохімічне вирощування гексагональних надтонких нанопластин із використанням твердотільної конфігурації відкритих комірок всередині TEM. Автори змогли підтвердити ОЦК природу нанопластин, причому верхня і нижня грані ідентифіковані як площини [22,48]. Наявність надзвичайно низької концентрації кисню в колонці TEM не запобігла окисненню нанопластин Li на невизначений термін, з повним перетворенням на  $\text{Li}_2\text{O}$  протягом приблизно 3 годин. Проте, автори змогли підтвердити плазмонну природу вирощених структур за допомогою катодолюмінесценції (CL) і спектроскопії втрати енергії електронів (EELS).

### 1.2.3 Спектроскопія та зондування

Системи NPoM (Nanoparticle-on-Mirror) є популярною конфігурацією для дослідження взаємодії світла з матерією. У цій конфігурації нанопластики можуть виступати як "наночастинки" або "дзеркала", створюючи дуже вузький плоский зазор, який слугує ідеальною оптичною нанопорожниною.

Коли плазмонні нанопластики виконують роль "наночастинок", їх зазвичай розміщують на тонкій плівці випареного металу. Інші оптичні елементи вводяться в цей плоский нанощілинний зазор, де плазмони можуть

впливати на силу спонтанного випромінювання, спектр флуоресценції, швидкість розпаду та діаграму випромінювання оптичних елементів.

Ця конфігурація є особливо корисною для досягнення сильного зв'язку між плазмонними наночастинками та TMDC (трансехідні металодіхалькогеніди) завдяки посиленню надсильного електричного поля в нанощілині та малому об'єму моди. В роботі [42] було досліджено сильний зв'язок у системі Au-WS<sub>2</sub>-Au, яка складається з хімічно підготовлених нанопризм золота та моношарів WS<sub>2</sub>, підтримуваних тонкими плівками Au [42]. Це призвело до сильного зв'язку, близького до одноекситонного рівня, з великим вакуумним розщепленням Рабі до 163 меВ.

Точний контроль над відстанню між двома поверхнями Au дозволяє підтримувати різні порядки резонансів Фабрі-Перо в оптичній порожнині, пропонуючи більше оптичних режимів для модуляції фотолюмінесценції затиснутого WS<sub>2</sub>.

Плазмонні нанопластили також можуть виконувати роль атомарно плоских "дзеркал" у систем NPoM. Наприклад, в роботі [37] використовували нанопластили Au як основу системи NPoM для демонстрації різних поведінок тунелювання заряду через ізоляційні та провідні молекулярні з'єднання. Це було підтверджено спектрами одночастинкового розсіювання плазмонних гетеродимерів.

В іншій роботі [43] вбудували одиничні наночастинки, що підвищують перетворення, в нанощілину нахиленої системи з використанням мікропластин Ag як підкладки. Це забезпечило надшвидку люмінесценцію підвищувального перетворення з напрямленістю та хіральноістю протягом менш ніж 50 нс.

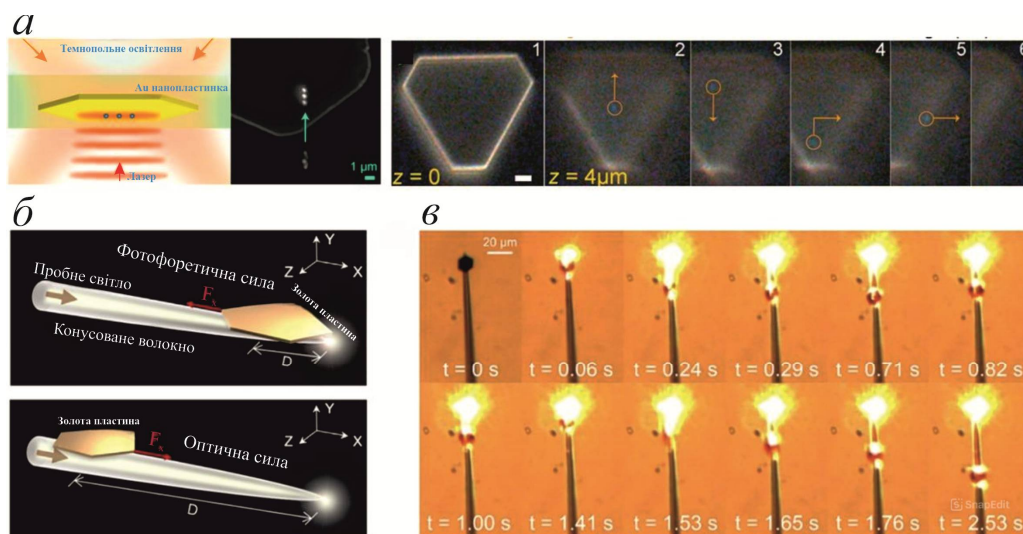
Унікальні плазмонні особливості двовимірних металевих наночастинок були використані в різних взаємодіях світло-матерія, включаючи використання плазмонних нанопластин як окремих оптичних нанопорожнин [33-36], атомарно плоских підкладок [25,27,28], або

компонентів наноструктур-метеликів конфігурації з кінчику до кінчика [24,38-41].

Трикутні призми, виготовлені з наноматеріалів, зокрема металів, мають унікальні оптичні властивості завдяки своїм геометричним характеристикам і малим розмірам. Ці структури знаходять застосування в різних галузях науки і техніки, включаючи фотоніку, оптоелектроніку та біомедицину. Плазмонні нанопластинки можуть відігравати роль оптичної наноантени, підкладки, або колориметричного реагенту, залежно від стратегії виявлення. LSPR сильно реагує на зміни показника заломлення навколишнього середовища, включаючи розчинник і молекули, що зв'язують поверхню. Чутливість до показника заломлення залежить від розміру, форми, складу та конкретного режиму LSPR плазмонних наночастинок [44].

Наноструктури можна використовувати для точного контролю та маніпуляції наночастинами за допомогою світла. Ці методи мають широке застосування в нанотехнологіях. Оптична сила – це сила, яка діє на частинку безпосередньо через електромагнітне поле світла. На рис. 1.8 показані експерименти та схеми, пов'язані з оптичним захопленням наночастинок з використанням плазмонних наноструктур, де можна побачити результати оптичного захоплення 30 нм наночастинок Ag за допомогою інтерферометричних оптичних пінцетів (рис. 1.8, *a*). На схематичному зображенні експериментальної установки нанопластина з Au піддається темнопольовій ілюмінації та лазерному опроміненню для захоплення наночастинок. Захоплена частинка вказується світловою плямою, що демонструє рух наночастинок вздовж осі  $z$  (глибина 4 мкм). Оптичне захоплення використовує світлові поля для утримання та маніпулювання наночастинами. Лазерне випромінювання створює градієнт інтенсивності, який генерує сили, здатні утримувати наночастинок в місці з найвищою інтенсивністю світла. Інші дві частини рисунку (рис. 1.8, *b*, *c*) показують втягування та проштовхування гексагональної золотої пластинки та

експериментальні оптичні зображення, що показують рух вперед-назад окремої золотої нанопластини на конусоподібному волокні.



*a* – схема та експериментальні результати оптичного захоплення наночастинок Ag розміром 30 нм інтерферометричним оптичним пінцетом;  
*б* – схема витягування та штовхання шестикутної пластини Au на конічному волокні;  
*в* – експериментальні оптичні зображення, що показують рух вперед-назад однієї нанопластини Au на конічному волокні.

Рисунок.1.8 – Оптичне захоплення на основі 2D плазмонних наночастинок.

Фотофоретична сила виникає через нерівномірний нагрів частинок під дією світла, що призводить до руху частинок.

Плазмонні нанопластинки, зокрема трикутні нанопризми, є потужними інструментами для надчутливого молекулярного виявлення завдяки своїм унікальним оптичним властивостям. Хоча виявлення поверхневих лігандів можливе за допомогою вимірювання показника заломлення, плазмонні нанопластинки частіше використовуються для поверхнево-розширеної спектроскопії, такої як плазмонно-підсилена флуоресценція, поверхнево-підсилена раманівська спектроскопія (SERS), спектроскопія комбінаційного розсіювання з наконечником (TERS) та поверхнево-підсилене інфрачервоне поглинання (SEIRA).

Трикутні нанопластинки є особливо корисними завдяки своїм гострим кінцям та інтенсивному підсиленню локального поля. В роботі [45] використовували літографічно виготовлені наноантени у формі метеликів з Au для досягнення великих підсилень флуоресценції однієї молекули. При збуджуючому світлі, поляризованому паралельно довгій осі антени-метелика, підсилення електричного поля в області зазору може досягати більше ніж 100 разів, що збільшує яскравість флуоресценції до 1340 разів. Подібні значні підсилення були продемонстровані для SERS з факторами підсилення, що перевищують  $10^{11}$ , і для SEIRA з факторами підсилення більше ніж  $10^7$ . Автори [23] створили наноструктури у формі краватки з Au шляхом ДНК-орігамі-спрямованої збірки хімічно підготовлених трикутних нанопластин і продемонстрували одномолекулярні SERS окремих наноструктур. Крім того, гарячі точки можуть бути створені в інших конфігураціях для молекулярного виявлення. Наприклад, в [23] описано покриття атомарно плоскі плазмонічні нанопластини самоорганізованим моношаром 16-меркаптогексадеканової кислоти і використання їх як платформи для TERS. Використовуючи щільно обмежене світло між наконечником TERS, покритим Ag, і нанопластинками Au, лише молекули, розташовані безпосередньо під наконечником TERS, можуть сприяти створенню антистоксових/стоксових сигналів Рамана, що дозволяє точно оцінити локальне нагрівання молекули.

У дослідженні [23] були створені гарячі точки для SERS-детектування родаміну 6G за допомогою спрямованого світла оборотного складання Au нанопластин на основі плазмонно-підсиленого термофорезу. Інші стратегії самоскладання можуть бути застосовані для генерації компактних збірок і покращення чутливості плазмонних нанопластин. Таким чином, трикутні нанопластинки, завдяки своїм оптичним властивостям, таким як гострі кінці та інтенсивне підсилення локального поля, відіграють ключову роль у різних методах надчутливого молекулярного виявлення, забезпечуючи можливість детектування та аналізу на молекулярному рівні.

## 2 ПОЛЯРИЗОВНІСТЬ ТРИКУТНОЇ МЕТАЛЕВОЇ НАНОПРИЗМИ

### 2.1 Загальні співвідношення

Нехай металева наночастинка рівнобічної трикутної призми знаходиться в діелектричному середовищі з проникністю  $\epsilon_m$  (рис. 2.1).

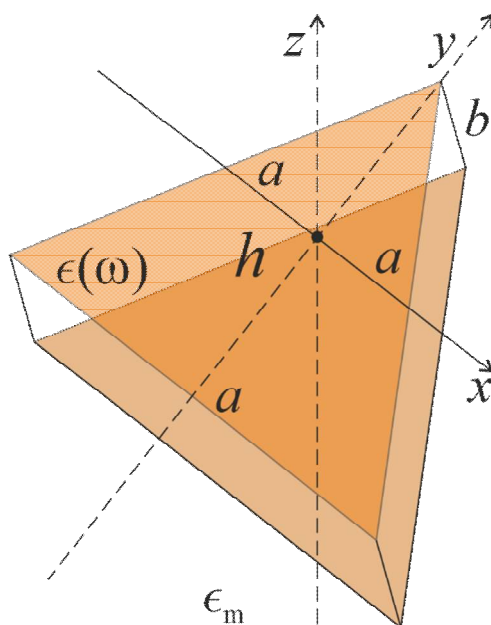


Рисунок 2.1 – Геометрія задачі

Оптичні властивості такого наноб'єкту описуватимемо в рамках підходу еквівалентного сплюсненого сфероїда [49], сутність якого полягає у наступному: замість дослідження оптичних властивостей наночастинки, форма якої є низькосиметричною, можна досліджувати відповідні властивості еквівалентного йому сплюсненого сфероїда, причому аспектне відношення еквівалентного сфероїда (ефективне аспектне відношення) пов'язане з аспектним відношенням об'єкту досліджуваної форми деяким співвідношенням. Це співвідношення впливає з умови рівності відношень відповідних моментів інерції досліджуваного об'єкту й еквівалентного йому сфероїда.

Згідно описаного вище підходу, вирази для діагональних елементів тензора поляризованості нанопризми такі самі, як і для сплюсненого сфероїда

$$\alpha_{\perp(\square)} = V \frac{\tau^{\perp(\square)}(\omega) - \tau_m}{\tau_m + L_{\perp(\square)}(\tau^{\perp(\square)}(\omega) - \tau_m)}, \quad (2.1)$$

де діагональні елементи діелектричного тензора в моделі Друде мають вигляд

$$\tau^{\perp(\square)}(\omega) = \tau^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\text{P})})}, \quad (2.2)$$

об'єм призми з урахуванням того, що  $h = a\sqrt{5}/2$

$$V = \frac{\sqrt{5}}{4} a^2 b, \quad (2.3)$$

$a$  і  $b$  – сторона і товщина призми,  $h$  – висота рівнобічного трикутника (рис. 2.1);  $\tau^\infty$  – внесок міжзонних переходів у діелектричну проникність;  $\omega_p$  – плазмова частота, а діагональні компоненти тензора ефективної швидкості релаксації

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\text{P})} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_{\text{surf}}^{\perp(\text{P})} + \gamma_{\text{rad}}^{\perp(\text{P})}. \quad (2.4)$$

У формулі (2.4) швидкість об'ємної релаксації  $\gamma_{\text{bulk}} = \text{const}$  для конкретного матеріалу, а швидкості поверхневої релаксації і радіаційного загасання

$$\gamma_s^{\perp(\square)} = \mathcal{C}_{\perp(\square)} \frac{v_F}{l_{\perp(\square)}}; \quad (2.5)$$

$$\gamma_{\text{rad}}^{\perp(P)} = \mathcal{S}_{\perp(\square)} \frac{v_F}{l_{\perp(\square)}}, \quad (2.6)$$

де  $v_F$  – фермівська швидкість електронів;  $l_{\perp(\square)}$  – довжина вільного пробігу електронів у поперечному або поздовжньому напрямках, а

$$\mathcal{A}_{\perp(\square)} = \frac{9}{16} \frac{L_{\perp(\square)}}{\tau_m + L_{\perp(\square)}(1 - \tau_m)} \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \mathcal{F}_{\perp(\square)}(\mathbf{c}_{\text{eff}}); \quad (2.7)$$

$$\mathcal{B}_{\perp(\square)} = \frac{9V}{128\pi} \frac{L_{\perp(\square)}}{\sqrt{\tau_m \left[ \Gamma^\infty + \left( \frac{1}{L_{\perp(\square)}} - 1 \right) \tau_m \right]}} \left( \frac{\omega_p}{c} \right)^3 \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \mathcal{F}_{\perp(\square)}(\mathbf{c}_{\text{eff}}). \quad (2.8)$$

У формулах (2.7) і (2.8) розмірно-залежних функції  $\mathcal{F}_{\perp(\square)}(\mathbf{c}_{\text{eff}})$  мають

ВИГЛЯД

$$\mathcal{F}_{\perp}(\mathbf{c}_{\text{eff}}) = \frac{1}{2} (\mathbf{c}_{\text{eff}}^2 - 1)^{-\frac{3}{2}} \left\{ \mathbf{c}_{\text{eff}} (2\mathbf{c}_{\text{eff}}^2 - 3) \sqrt{\mathbf{c}_{\text{eff}}^2 - 1} + (4\mathbf{c}_{\text{eff}}^2 - 3) \ln(\mathbf{c}_{\text{eff}} + \sqrt{\mathbf{c}_{\text{eff}}^2 - 1}) \right\}; \quad (2.9)$$

$$\mathcal{F}_{\square}(\mathbf{c}_{\text{eff}}) = (\mathbf{c}_{\text{eff}}^2 - 1)^{-\frac{3}{2}} \left\{ \mathbf{c}_{\text{eff}} (2\mathbf{c}_{\text{eff}}^2 - 1) \sqrt{\mathbf{c}_{\text{eff}}^2 - 1} - \ln(\mathbf{c}_{\text{eff}} + \sqrt{\mathbf{c}_{\text{eff}}^2 - 1}) \right\}, \quad (2.10)$$

а фактори деполяризації

$$L_P = \frac{\mathbf{c}_{\text{eff}}^2}{(\mathbf{c}_{\text{eff}}^2 + 1)^{\frac{3}{2}}} \left( \sqrt{\mathbf{c}_{\text{eff}}^2 - 1} + \arctg \frac{1}{\sqrt{\mathbf{c}_{\text{eff}}^2 - 1}} - \frac{\pi}{2} \right); \quad L_{\perp} = \frac{1}{2} (1 - L_P). \quad (2.11)$$

## 2.2 Ефективне аспектне відношення

У вирази (2.9) – (2.11) входить ефективне аспектне відношення  $c_{\text{eff}}$ , формулу для якого, як зазначене вище, можна отримати зі співвідношення

$$\frac{I_x^{\text{np}}}{I_z^{\text{np}}} = \frac{I_x^{\text{сф}}}{I_z^{\text{сф}}}. \quad (2.12)$$

Моменти інерції рівнобічної трикутної металеві нанопризми

$$I_x^{\text{np}} = \frac{mh^2}{18} + \frac{mb^2}{12}, \quad I_z^{\text{np}} = \frac{ma^2}{24} + \frac{mh^2}{18}, \quad (2.13)$$

де  $m$  – маса призми, то з урахуванням того, що аспектне відношення для призми.

Оскільки  $h = a\sqrt{5}/2$ , то

$$I_x^{\text{np}} = \frac{m}{12} \left( \frac{5a^2}{6} + b^2 \right), \quad I_z^{\text{np}} = \frac{ma^2}{9}, \quad (2.14)$$

а моменти інерції еквівалентного сплюсненого сфероїда

$$I_x^{\text{сф}} = \frac{m}{5} (a^2 + b^2), \quad I_z^{\text{сф}} = \frac{2}{5} ma^2, \quad (2.15)$$

де  $a$  і  $b$  – його велика та мала півосі, відповідно.

Оскільки ефективне аспектне відношення

$$c_{\text{eff}} = \frac{a}{b}, \quad (2.16)$$

то

$$\frac{I_x^{\text{cф}}}{I_z^{\text{cф}}} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{b^2}{a^2} \right) = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{c_{\text{eff}}^2} \right). \quad (2.17)$$

Аспектне відношення для призми

$$c = \frac{a}{b}, \quad (2.18)$$

тому відношення моментів інерції

$$\frac{I_x^{\text{np}}}{I_z^{\text{np}}} = \frac{\frac{m}{12} \left( \frac{5a^2}{6} + b^2 \right)}{\frac{ma^2}{9}} = \frac{3}{4} \left( \frac{5}{6} + \frac{1}{c^2} \right). \quad (2.19)$$

Підставляючи (2.17) і (2.19) у вираз (2.12), матимемо:

$$1 + \frac{1}{c_{\text{eff}}^2} = \frac{3}{2} \left( \frac{5}{6} + \frac{1}{c^2} \right),$$

або

$$c_{\text{eff}} = \frac{2c}{\sqrt{c^2 + 4}}. \quad (2.20)$$

### 2.3 Розрахунок довжини вільного пробігу електронів

Знайдемо тепер довжини вільного пробігу електронів. Відмітимо, що

$$l_{\perp} = b, \quad (2.21)$$

а для знаходження  $l_{\square}$  скористаємося усередненням за всіма можливими траєкторіями

$$l_{\square} = \frac{2}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^0 f_1(x) dx + \frac{2}{a} \int_0^{\frac{a}{2}} f_2(x) dx, \quad (2.22)$$

де згідно рис. 2.2

$$f_1(x) = h \left( \frac{2x}{a} + 1 \right), \quad f_2(x) = h \left( 1 - \frac{2x}{a} \right). \quad (2.23)$$

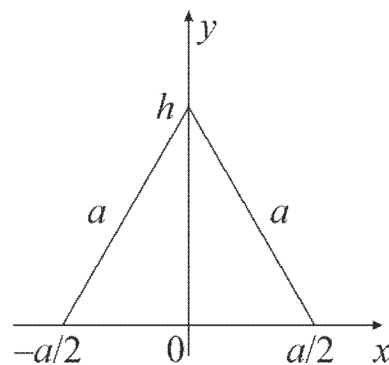


Рисунок 2.2 – Схема до розрахунку довжини вільного пробігу електронів

Підставляючи (2.23) в (2.22) та обчислюючи інтеграли, отримуємо

$$l_{\square} = h, \quad (2.24)$$

а оскільки  $h = \frac{2a}{\sqrt{5}}$ , то

$$l_{\square} = \frac{2a}{\sqrt{5}}. \quad (2.25)$$

Перерізи поглинання і розсіювання металевих наночастинок призматичної форми можуть бути розраховані зі співвідношень

$$C_{\text{abs}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_m} \left( \frac{2}{3} \text{Im} \alpha_{\perp} + \frac{1}{3} \text{Im} \alpha_{\square} \right); \quad (2.26)$$

$$C_{\text{sca}} = \frac{1}{6\pi} \frac{\omega^4}{c^4} \epsilon_m^2 \left( \frac{2}{3} |\alpha_{\perp}|^2 + \frac{1}{3} |\alpha_{\square}|^2 \right). \quad (2.27)$$

Співвідношення (2.1) з урахуванням виразів (2.2) – (2.11), (2.17), (2.18), (2.22) і (2.26), (2.27) використаємо надалі для одержання чисельних результатів.

#### 2.4 Результати розрахунків та їх обговорення

Розрахунки оптичних характеристик проводилися для металевих наночастинок у вигляді трикутних нанопризм різних розмірів, які знаходяться в діелектричному середовищі з  $\epsilon_m = 2,3$ . Параметри металів, необхідні для розрахунків, наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Параметри металів

Метал	Параметр			
	$r_s / a_0$	$\Gamma^\infty$	$m^* / m_e$	$\tau_{\text{bulk}}, \text{фс}$
Ag	3,02	3,7	0,96	40
Au	3,01	9,84	0,99	29
Cu	2,11	12,03	1,49	27

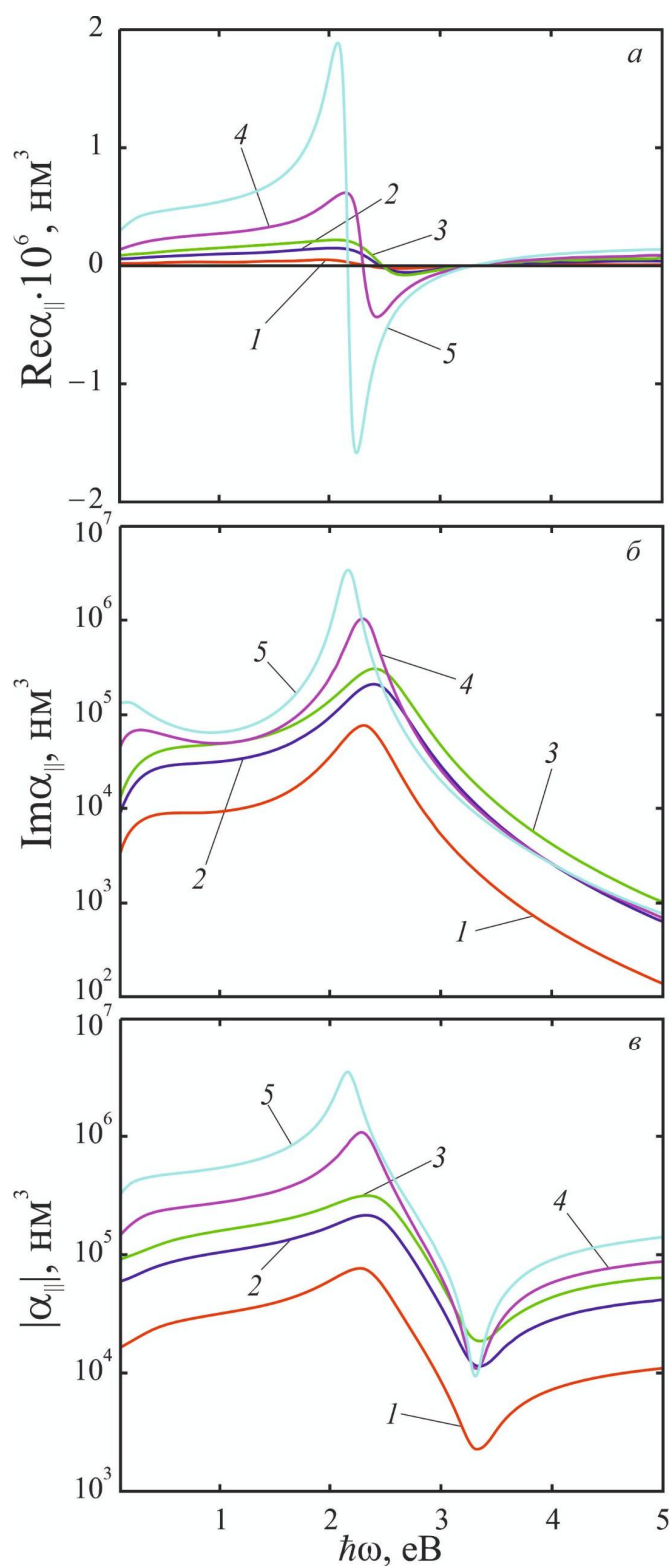
На рис. 2.3 і 2.4 зображено криві частотних залежностей дійсної, уявної частин і модуля поздовжньої і поперечної компонент тензора поляризованості нанопризми Au. Як і для наноструктур інших розмірів (куля, циліндр, диск, витягнутий / сплюснений сфероїд, біконус / біпіраміда)  $\text{Re}\alpha_{\perp(\square)}(\omega)$  є знакозмінною функцією частоти, тоді як  $\text{Im}\alpha_{\perp(\square)}(\omega) > 0$  у всьому досліджуваному спектральному діапазоні. Внаслідок того, що  $\max\{\text{Re}\alpha_{\perp(\square)}\} \sim \max\{\text{Im}\alpha_{\perp(\square)}\}$  криві  $|\alpha_{\perp(\square)}|(\omega)$  є схожими як на криві  $\text{Re}\alpha_{\perp(\square)}(\omega)$ , так і на криві  $\text{Im}\alpha_{\perp(\square)}(\omega)$ . Відмітимо, що максимумами уявних частин діагональних компонент тензора поляризованості відповідають частотам поздовжнього та поперечного поверхневого плазмонного резонансу. Зі збільшенням бічної сторони трикутної призми (при сталій товщині) помітні невеликі «сині» зсуви  $\max\{\text{Im}\alpha_{\perp(\square)}\}$ , причому ці зсуви для  $\max\{\text{Im}\alpha_{\square}\}$  більші, ніж для  $\max\{\text{Im}\alpha_{\perp}\}$  (послідовність кривих  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ ). В той самий час, зі збільшенням товщини наночастинки (при постійній довжині бічної сторони) мають місце «червоні» зсуви  $\max\{\text{Im}\alpha_{\perp(\square)}\}$  – криві у послідовності  $2 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ , причому вони знову більші для  $\max\{\text{Im}\alpha_{\square}\}$ , ніж для  $\max\{\text{Im}\alpha_{\perp}\}$ . Описані зсуви максимумів в обох випадках супроводжуються також збільшенням їх амплітуди. Внаслідок того, що зі

зменшенням товщини і збільшенням довжини бічної сторони збільшується аспектне відношення, то можна вважати, що «синій» зсув  $\max\{\text{Im}\alpha_{\perp(\square)}\}$  є наслідком збільшення аспектного відношення.

Криві частотних залежностей перерізів поглинання і розсіювання для нанопризм Au різних розмірів наведено на рис. 2.5. Потрібно відзначити, що для частинок із малим аспектним відношенням (криві 2 і 3) один із плазмонних резонансів не проявляється і криві  $C_{\text{abs}}(\omega)$  і  $C_{\text{sca}}(\omega)$  мають один максимум. Зі збільшенням аспектного відношення (криві 1 і 4) з'являється перегин, а на кривій 5 (коли аспектне відношення найбільше) – максимум, що відповідає поверхневому плазмонному резонансу, розщеплюється на два, які і відповідають поздовжньому та поперечному ППР.

На рис. 2.6 продемонстровано криві частотних залежностей перерізів поглинання і розсіювання для трикутних нанопризм різних металів. Відмітимо, що два максимуми мають криві  $C_{\text{abs}}(\omega)$  і  $C_{\text{sca}}(\omega)$  у випадку срібних нанопризм, тоді як відповідні криві для золотих і мідних призматичних частинок мають один максимум і один перегин за меншої частоти. Оскільки цій частоті відповідає поперечний поверхневий плазмонний резонанс, то його відсутність можна пояснити або малою товщиною наночастинки, або тим, що його амплітуда незначна, а точності чисельного розрахунку недостатньо для його виявлення.

Зі збільшенням бічної сторони нанопризми (при постійній висоті) має місце невеликий «синій» зсув  $\max\{\text{Im}\alpha_{\perp(\square)}\}$  (криві у послідовності 1 → 2 → 3), в той час як зі збільшенням висоти (при постійній бічній стороні) максимуми зсуваються в бік менших частот (криві у послідовності 2 → 4 → 5). Такі зсуви максимумів в обох випадках супроводжуються збільшенням їх амплітуди. Оскільки зі збільшенням бічної сторони та зменшенні висоти збільшується аспектне відношення, то можна вважати, що збільшення аспектного відношення призводить до «синього» зсуву  $\max\{\text{Im}\alpha_{\perp(\square)}\}$ .

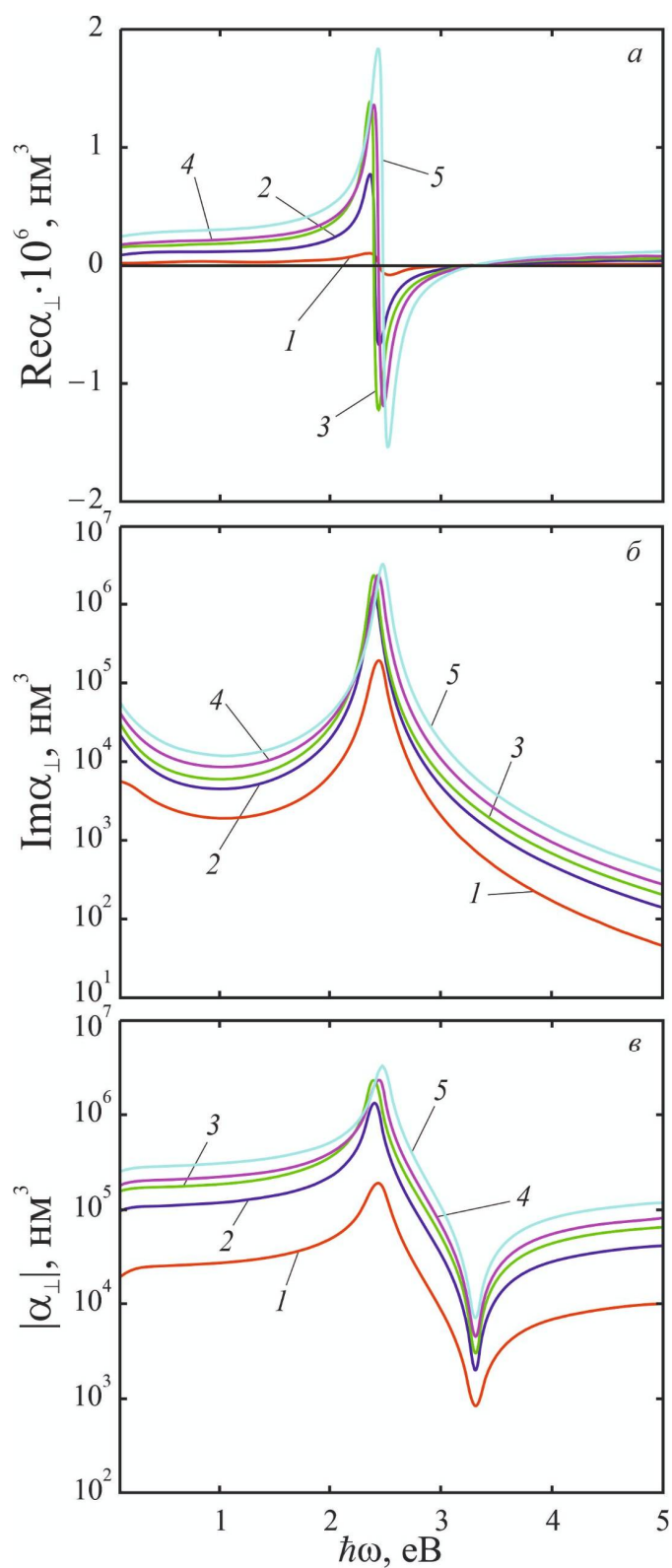


*a* – дійсна частина;      *б* – уявна частина;      *в* – модуль.

*1* –  $a = 40$  нм,  $b = 10$  нм; *2* –  $a = 80$  нм,  $b = 10$  нм; *3* –  $a = 100$  нм,  $b = 10$  нм;

*4* –  $a = 80$  нм,  $b = 20$  нм; *5* –  $a = 80$  нм,  $b = 30$  нм.

Рисунок 2.3 – Частотні залежності поздовжньої компоненти поляризованості для нанопризм Au із різними розмірами

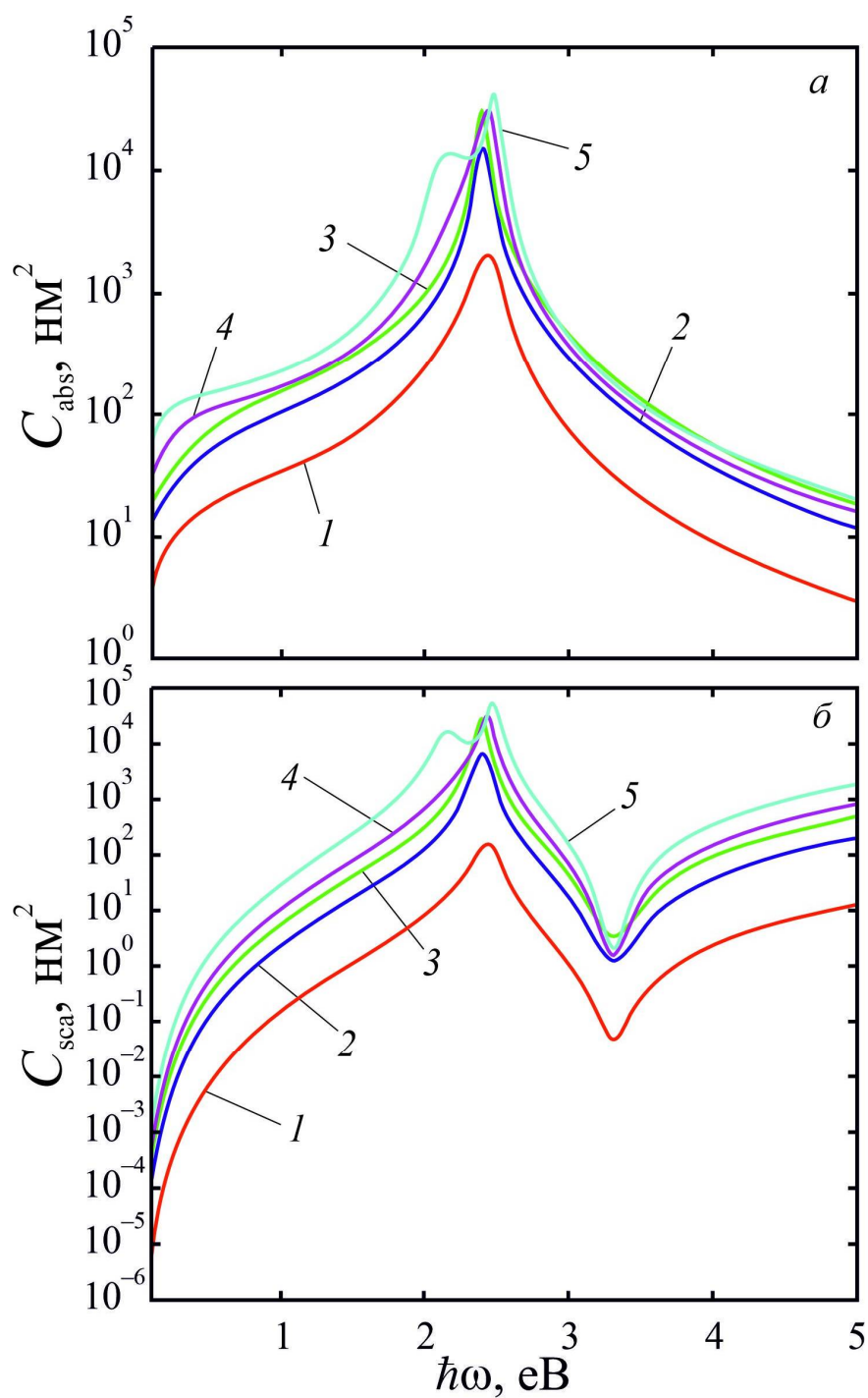


*a* – дійсна частина;      *б* – уявна частина;      *в* – модуль.

*1* –  $a = 40$  нм,  $b = 10$  нм; *2* –  $a = 80$  нм,  $b = 10$  нм; *3* –  $a = 100$  нм,  $b = 10$  нм;

*4* –  $a = 80$  нм,  $b = 20$  нм; *5* –  $a = 80$  нм,  $b = 30$  нм.

Рисунок 2.4 – Частотні залежності поперечної компоненти поляризованості для нанопризм Au із різними розмірами

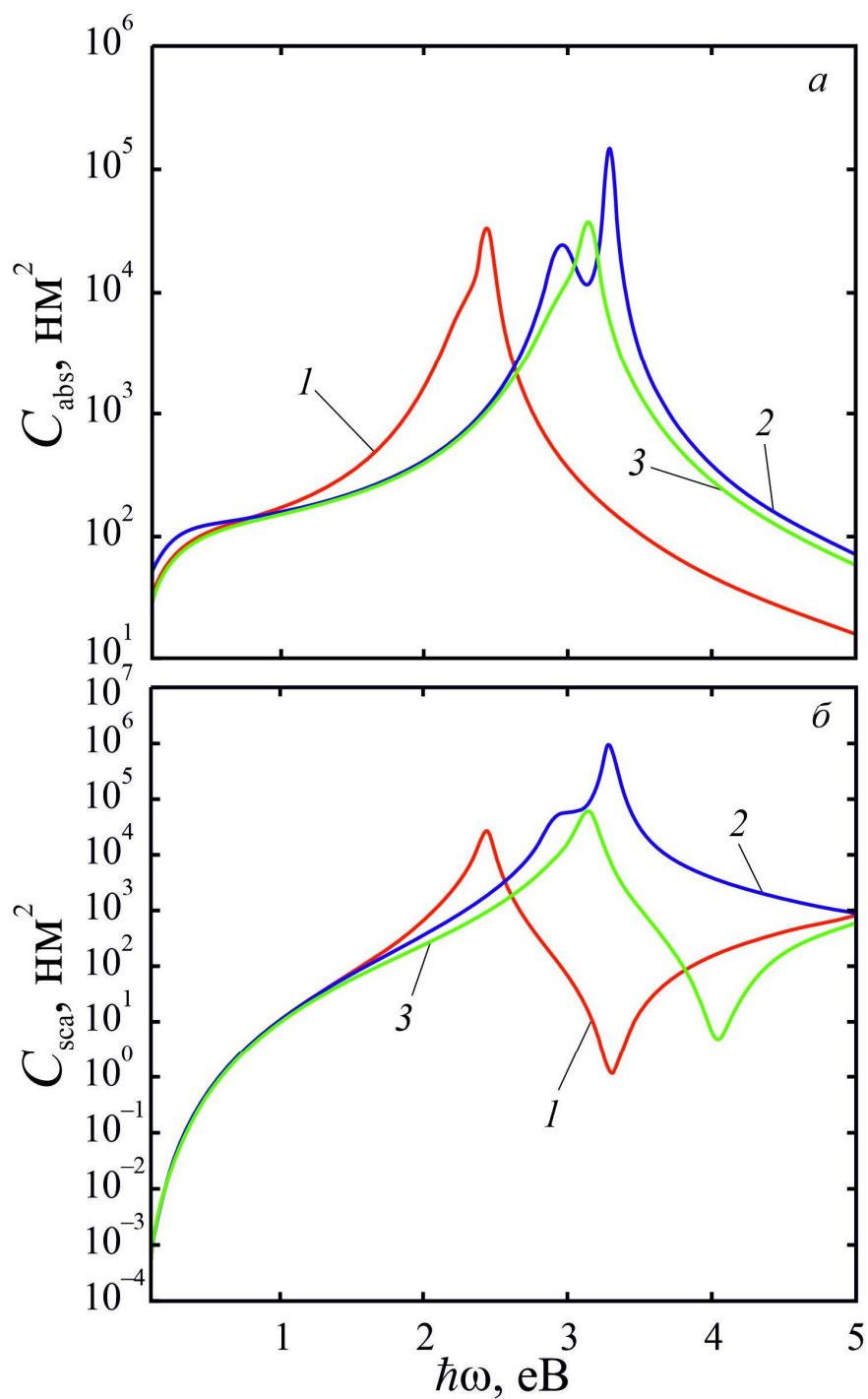


*a* – переріз поглинання;      *б* – переріз розсіювання.

*1* –  $a = 40$  нм,  $b = 10$  нм; *2* –  $a = 80$  нм,  $b = 10$  нм; *3* –  $a = 100$  нм,  $b = 10$  нм;

*4* –  $a = 80$  нм,  $b = 20$  нм; *5* –  $a = 80$  нм,  $b = 30$  нм.

Рисунок 2.5 – Частотні залежності перерізів для нанопризм Au із різними розмірами



*a* – переріз поглинання;      *б* – переріз розсіювання.

*1* – Au;

*2* – Ag;

*3* – Cu.

Рисунок 2.6 – Частотні залежності перерізів для нанопризм різних металів

( $a = 80$  нм,  $b = 20$  нм)

## ВИСНОВКИ

З використанням підходу «еквівалентного сфероїда» одержано співвідношення для частотних залежностей діагональних компонент тензора поляризованості і перерізів поглинання та розсіювання для металевих наночастинок у вигляді трикутних призм.

Показано, що зі збільшенням аспектного відношення відбувається «синій» зсув максимумів уявних частин повздовжньої і поперечної компонент тензора поляризованості нанопризми.

Встановлено, що «синій» зсуви максимумів уявної частини повздовжньої поляризованості зі збільшенням аспектного відношення більш суттєві, ніж для випадку поперечної поляризованості, що пояснюється практичною відсутністю розмірної залежності частоти поверхневого плазмонного резонансу при малих розмірах наночастинок в зазначеному напрямі (оскільки товщина призматичної наночастинок є малою у порівнянні з довжиною бічної сторони призми).

Продемонстровано, що для призматичних частинок із ряду металів та малим аспектним відношенням криві частотних залежностей перерізів поглинання та розсіювання мають не два, а один максимум (пік, що відповідає поперечному плазмонному резонансу зникає), що пов'язане з малістю його амплітуди, і тому його виявлення неможливе в зв'язку з недостатньою точністю чисельних розрахунків.

**ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ**

1. Colloidal gold and silver triangular nanoprisms / J. E. Millstone та ін. *Small*. 2009. Т. 5, № 6. С. 646–664. URL: <https://doi.org/10.1002/sml.200801480>.

2. Resolving the stacking fault structure of silver nanoplates / T. Tan та ін. *Nanoscale*. 2021. Т. 13, № 1. С. 195–205. URL: <https://doi.org/10.1039/d0nr06912d>.

3. Universal noble metal nanoparticle seeds realized through iterative reductive growth and oxidative dissolution reactions / M. N. O'Brien та ін. *Journal of the american chemical society*. 2014. Т. 136, № 21. С. 7603–7606. URL: <https://doi.org/10.1021/ja503509k>.

4. Disconnecting symmetry breaking from seeded growth for the reproducible synthesis of high quality gold nanorods / G. González-Rubio та ін. *ACS nano*. 2019. Т. 13, № 4. С. 4424–4435. URL: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09658>.

5. High-Yield seeded growth of monodisperse pentatwinned gold nanoparticles through thermally induced seed twinning / A. Sánchez-Iglesias та ін. *Journal of the american chemical society*. 2016. Т. 139, № 1. С. 107–110. URL: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12143>.

6. Marks L. D., Peng L. Nanoparticle shape, thermodynamics and kinetics. *Journal of physics: condensed matter*. 2016. Т. 28, № 5. С. 053001. URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/5/053001>.

7. Understanding nanoparticle-mediated nucleation pathways of anisotropic nanoparticles / C. R. Laramy та ін. *Chemical physics letters*. 2017. Т. 683. С. 389–392. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.01.050>.

8. Structural and optical properties of discrete dendritic pt nanoparticles on colloidal au nanoprisms / R. K. Leary та ін. *The journal of physical chemistry C*.

2016. T. 120, № 37. C. 20843–20851. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02103>.

9. Yan J., Teo B. K., Zheng N. Surface chemistry of atomically precise coinage–metal nanoclusters: from structural control to surface reactivity and catalysis. *Accounts of chemical research*. 2018. T. 51, № 12. C. 3084–3093. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00371>.

10. Alkynyl approach toward the protection of metal nanoclusters / Z. Lei та ін. *Accounts of chemical research*. 2018. T. 51, № 10. C. 2465–2474. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00359>.

11. Atomically precise alloy nanoclusters: syntheses, structures, and properties / X. Kang та ін. *Chemical society reviews*. 2020. T. 49, № 17. C. 6443–6514. URL: <https://doi.org/10.1039/c9cs00633h>.

12. Atomically precise colloidal metal nanoclusters and nanoparticles: fundamentals and opportunities / R. Jin та ін. *Chemical reviews*. 2016. T. 116, № 18. C. 10346–10413. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00703>.

13. Xia Y., Xia X., Peng H.-C. Shape-Controlled synthesis of colloidal metal nanocrystals: thermodynamic versus kinetic products. *Journal of the american chemical society*. 2015. T. 137, № 25. C. 7947–7966. URL: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04641>.

14. Polyol synthesis of silver nanoparticles: use of chloride and oxygen to promote the formation of single-crystal, truncated cubes and tetrahedrons / B. Wiley та ін. *Nano letters*. 2004. T. 4, № 9. C. 1733–1739. URL: <https://doi.org/10.1021/nl048912c>.

15. High-Yield seedless synthesis of triangular gold nanoplates through oxidative etching / L. Chen та ін. *Nano letters*. 2014. T. 14, № 12. C. 7201–7206. URL: <https://doi.org/10.1021/nl504126u>.

16. Understanding the role of oxidative etching in the polyol synthesis of pd nanoparticles with uniform shape and size / Y. Xiong та ін. *Journal of the american chemical society*. 2005. T. 127, № 20. C. 7332–7333. URL: <https://doi.org/10.1021/ja0513741>.

17. From gold nanobipyramids to nanojavelins for a precise tuning of the plasmon resonance to the infrared wavelengths: experimental and theoretical aspects / D. Chateau та ін. *Nanoscale*. 2015. Т. 7, № 5. С. 1934–1943. URL: <https://doi.org/10.1039/c4nr06323f>.

18. Synthesis of palladium icosahedra with twinned structure by blocking oxidative etching with citric acid or citrate ions / Y. Xiong та ін. *Angewandte chemie international edition*. 2007. Т. 46, № 5. С. 790–794. URL: <https://doi.org/10.1002/anie.200604032>.

19. Maillard M., Huang P., Brus L. Silver nanodisk growth by surface plasmon enhanced photoreduction of adsorbed [ag<sup>+</sup>]. *Nano letters*. 2003. Т. 3, № 11. С. 1611–1615. URL: <https://doi.org/10.1021/nl034666d>.

20. Plasmonic effects on the growth of ag nanocrystals in solution / M. Sun та ін. *Langmuir*. 2020. Т. 36, № 8. С. 2044–2051. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03765>.

21. Decoupling mechanisms of platinum deposition on colloidal gold nanoparticle substrates / P. J. Straney та ін. *Journal of the american chemical society*. 2014. Т. 136, № 22. С. 7873–7876. URL: <https://doi.org/10.1021/ja504294p>.

22. The lightest 2D nanomaterial: freestanding ultrathin li nanosheets by in situ nanoscale electrochemistry / M. Sun та ін. *Small*. 2021. Т. 17, № 32. С. 2101641. URL: <https://doi.org/10.1002/sml.202101641>.

23. DNA origami directed assembly of gold bowtie nanoantennas for single-molecule surface-enhanced raman scattering / P. Zhan та ін. *Angewandte chemie international edition*. 2018. Т. 57, № 11. С. 2846–2850. URL: <https://doi.org/10.1002/anie.201712749>.

24. Plasmonic bowtie nanolaser arrays / J. Y. Suh та ін. *Nano letters*. 2012. Т. 12, № 11. С. 5769–5774. URL: <https://doi.org/10.1021/nl303086r>.

25. Anapole states and toroidal resonances realized in simple gold nanoplate-on-mirror structures / X. Cui та ін. *Advanced optical materials*. 2020. Т. 8, № 23. С. 2001173. URL: <https://doi.org/10.1002/adom.202001173>.

26. Triangular metal nanoprisms of Ag, Au, and Cu: modeling the influence of size, composition, and excitation wavelength on the optical properties / W. Hermoso та ін. *Chemical physics*. 2013. Т. 423. С. 142–150. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2013.07.008>.

27. Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry / J.-S. Huang та ін. *Nature communications*. 2010. Т. 1, № 1. URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms1143>.

28. Molecular tunnel junction-controlled high-order charge transfer plasmon and fano resonances / X. Cui та ін. *ACS nano*. 2018. Т. 12, № 12. С. 12541–12550. URL: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b07066>.

29. Short-range surface plasmonics: localized electron emission dynamics from a 60-nm spot on an atomically flat single-crystalline gold surface / B. Frank та ін. *Science advances*. 2017. Т. 3, № 7. С. e1700721. URL: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700721>.

30. Imaging the nonlinear plasmoemission dynamics of electrons from strong plasmonic fields / D. Podbiel та ін. *Nano letters*. 2017. Т. 17, № 11. С. 6569–6574. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02235>.

31. Ultrafast vector imaging of plasmonic skyrmion dynamics with deep subwavelength resolution / T. J. Davis та ін. *Science*. 2020. Т. 368, № 6489. С. eaba6415. URL: <https://doi.org/10.1126/science.aba6415>.

32. Dąbrowski M., Dai Y., Petek H. Ultrafast photoemission electron microscopy: imaging plasmons in space and time. *Chemical reviews*. 2020. Т. 120, № 13. С. 6247–6287. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00146>.

33. Realizing strong light-matter interactions between single-nanoparticle plasmons and molecular excitons at ambient conditions / G. Zengin та ін. *Physical review letters*. 2015. Т. 114, № 15. URL: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.114.157401>.

34. Single-Crystalline gold nanodisks on WS<sub>2</sub> mono- and multilayers for strong coupling at room temperature / M. Geisler та ін. *ACS photonics*. 2019. Т. 6, № 4. С. 994–1001. URL: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b01766>.

35. Correlative dark-field and photoluminescence spectroscopy of individual plasmon–molecule hybrid nanostructures in a strong coupling regime / M. Wersäll та ін. *ACS photonics*. 2019. Т. 6, № 10. С. 2570–2576. URL: <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.9b01079>.

36. Tunable fano resonance and plasmon-exciton coupling in single au nanotriangles on monolayer WS<sub>2</sub> at room temperature / M. Wang та ін. *Advanced materials*. 2018. Т. 30, № 22. С. 1705779. URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201705779>.

37. Molecular tunnel junction-controlled high-order charge transfer plasmon and fano resonances / X. Cui та ін. *ACS nano*. 2018. Т. 12, № 12. С. 12541–12550. URL: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b07066>.

38. Strong light–matter interactions between gap plasmons and two-dimensional excitons under ambient conditions in a deterministic way / L. Yang та ін. *Nano letters*. 2022. Т. 22, № 6. С. 2177–2186. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c03282>.

39. Correlating nanoscopic energy transfer and far-field emission to unravel lasing dynamics in plasmonic nanocavity arrays / C. Deeb та ін. *Nano letters*. 2018. Т. 18, № 2. С. 1454–1459. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b05223>.

40. Trapping particles using waveguide-coupled gold bowtie plasmonic tweezers / P.-T. Lin та ін. *Lab chip*. 2014. Т. 14, № 24. С. 4647–4652. URL: <https://doi.org/10.1039/c4lc00731j>.

41. Gap-Dependent optical coupling of single “bowtie” nanoantennas resonant in the visible / D. P. Fromm та ін. *Nano letters*. 2004. Т. 4, № 5. С. 957–961. URL: <https://doi.org/10.1021/nl049951r>.

42. Revealing strong plasmon-exciton coupling between nanogap resonators and two-dimensional semiconductors at ambient conditions / J. Qin та ін. *Physical review letters*. 2020. Т. 124, № 6. URL: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.124.063902>.

43. Sub-50-ns ultrafast upconversion luminescence of a rare-earth-doped nanoparticle / H. Chen та ін. *Nature photonics*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1038/s41566-022-01051-6>.

44. Shape- and size-dependent refractive index sensing and SERS performance of gold nanoplates / X. Luo та ін. *Langmuir*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00663>.

45. Aluminum bowties for plasmonic-enhanced infrared sensing / M. Najem та ін. *Advanced optical materials*. 2022. C. 2201025. URL: <https://doi.org/10.1002/adom.202201025>.

46. Michely T., Krug J. Islands, mounds and atoms. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2004. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-18672-1>.

47. Venables J. A., Spiller G. D. T., Hanbucken M. Nucleation and growth of thin films. *Reports on progress in physics*. 1984. T. 47, № 4. C. 399–459. URL: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/47/4/002>.

48. Decoupling mechanisms of platinum deposition on colloidal gold nanoparticle substrates / P. J. Straney та ін. *Journal of the american chemical society*. 2014. T. 136, № 22. C. 7873–7876. URL: <https://doi.org/10.1021/ja504294p>.

49. Korotun A. V., Pavlyshche N. I. Optical absorption of a composite with randomly distributed metallic inclusions of various shapes. *Functional materials*. 2022. T. 29, № 4. URL: <https://doi.org/10.15407/fm29.04.567>.