

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БУЛАВІНЕЦЬ ТЕТЯНА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 535:621.373.826:539

ДИСЕРТАЦІЯ

**ФОТОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУР В УМОВАХ
ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ ДЛЯ БІОМЕДИЧНИХ ЗАСТОСУВАНЬ**

153 «Мікро- та наносистемна техніка»
(шифр і назва спеціальності)

15 «Автоматизація та приладобудування»
(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ /Т.О. Булавінець/

Науковий керівник:
Бобицький Ярослав Васильович,
доктор технічних наук, професор

Львів – 2020

АНОТАЦІЯ

Булавінець Т.О. Фотодинамічні властивості наноструктур в умовах плазмонного резонансу для біомедичних застосувань. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка». – Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, Львів, 2020.

Дисертацію присвячено вивченню та розширенню уявлення про принципи взаємодії електромагнітного випромінювання з вибраними металевими та метал-напівпровідниковими наноструктурами в умовах плазмонного резонансу, методів їх синтезу та дослідження фотодинамічних властивостей.

В дисертації розв'язано важливе наукове завдання синтезу і вивчення фотодинамічних властивостей вибраних металевих та метал-напівпровідникових наноструктур (Ag, Ag/TiO₂:S,C) для біомедичних застосувань. Запропоновано застосування принципів взаємодії оптичного випромінювання із плазмонними наноструктурами для ефективного практичного використання у елементах і пристроях мікро- та наносистемної техніки, зокрема у сенсориці та мікроактуаторах.

Перший розділ роботи містить літературний огляд за темою дисертації щодо взаємодії оптичного випромінювання з металевими, напівпровідниковими та метал-напівпровідниковими наноструктурами. Проведено аналіз сучасного стану методів керування оптичними параметрами наночастинок благородних металів шляхом контролю їх розмірів, форми, структури та параметрів оточуючого середовища. Розглянуто принципи взаємодії оптичного випромінювання з напівпровідниковими та метал-напівпровідниковими нанофотокаталізаторами та шляхи їх сенсibiliзації до видимого діапазону. Наведено загальні уявлення про природу локалізованого поверхневого плазмонного резонансу металевих наноструктур та окреслено можливості його практичного використання у пристроях та технологіях мікро- та наносистемної техніки.

Другий розділ дисертації присвячено теоретичному дослідженню взаємодії електромагнітного випромінювання з вибраними металевими та метал-напівпровідниковими наноструктурами різної просторової конфігурації в умовах плазмонного резонансу. Моделювання оптичних параметрів плазмонних наноструктур проведено методами дипольної еквівалентності, дискретної дипольної апроксимації та теорією ефективного середовища Бругемана. Встановлено вплив геометричних розмірів, форми, структури, матеріалу та параметрів оточуючого середовища на положення і амплітуду піків поглинання та розсіювання плазмонних наночастинок, наноструктур ядро-оболонка та нанокомпозитів. Показано, що оптичний відгук наноструктур на основі Ag є найбільш чутливим до змін морфології та навколишнього середовища. Результати моделювання показують, що зміна параметрів наноструктур типу ядро TiO_2 - оболонка Ag дозволяє ефективно керувати їх оптичним відгуком та зміщувати плазмонні піки поглинання від видимого до ближнього інфрачервоного діапазону спектру. Обґрунтовано можливість налаштування оптичного відгуку плазмонних наноструктур у потрібну робочу область довжин хвиль, що є особливо важливою задачею для їх ефективного практичного використання у біомедицині.

Третій розділ містить результати дослідження впливу оптичного випромінювання на геометричні та оптичні параметри металевих та метал-напівпровідникових наноструктур. Удосконалено спосіб одержання біосумісного розчину колоїдного срібла шляхом відновлення іонів срібла лазерним випромінюванням видимого діапазону (445 нм) при кімнатній температурі, що дозволяє підвищити чистоту колоїду, а також спростити та здешевити технологічні умови його одержання. Розглянуто можливі механізми формування наноструктур срібла різної просторової конфігурації під впливом оптичного випромінювання та проведено оптимізацію умов синтезу. Розроблено та виготовлено оригінальний пристрій для модифікації просторових і оптичних параметрів плазмонних наноструктур під впливом оптичного випромінювання. Показано, що випромінювання видимого діапазону може ефективно використовуватися як для синтезу наночастинок срібла, так і для модифікації їх просторових та оптичних

параметрів. Здійснено синтез метал-напівпровідникових наноструктур фотостимульованим відновленням наносрібла безпосередньо на поверхні наночастинок діоксиду титану та діоксиду титану, легованого вуглецем та сіркою. Отримані результати показують, що наносистеми Ag/TiO₂:C,S характеризуються широким діапазоном поглинання електромагнітного випромінювання видимого спектру.

У четвертому розділі розглянуто можливості та перспективи застосування металевих та метал-напівпровідникових наносистем у окремих галузях біомедицини. Проведено вивчення фототермічних, бактерицидних та фунгіцидних властивостей наноструктур срібла різної морфології. Встановлено вплив геометричної форми та концентрації наноструктур срібла на ефективність генерації тепла під дією лазерного випромінювання видимого та ближнього ІЧ діапазону. Встановлено, що трикутні нанопризми Ag характеризуються найвищою ефективністю нагріву в умовах плазмонного резонансу як у водній дисперсії, так і в біологічних об'єктах. Проведено дослідження ефективності нагрівання наноструктур срібла в макроканалі зуба людини з метою альтернативної фізичної дезинфекції. Показано, що підбором часу експонування та концентрації наночастинок можна досягти оптимальної температури, достатньої для ефективного та безпечного для людини знищення мікроорганізмів та продуктів їх життєдіяльності у корневих каналах зуба на противагу існуючим хімічним методам. Визначено бактерицидну та фунгіцидну дію модифікованих світлом наноструктур срібла на прикладі колоній бактерій *Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus*, а також грибової інфекції *Candida albicans*. Показано, що морфологія наночастинок срібла впливає на їх фунгіцидні та бактерицидні властивості. Визначено вплив генерації тепла наноструктурами на популяцію бактерій *Staphylococcus aureus* під час їх експонування лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 445 або 880 нм. Окрім цього, досліджено фотокаталітичну дію наносистем Ag/TiO₂ та Ag/TiO₂:C,S у видимому діапазоні у порівнянні із промисловим нанофотокаталізатором P -25 TiO₂ під час процесу фотодеградації органічних сполук. Визначено, що модифікований сіркою та вуглецем діоксид

титану проявляє високу фотокаталітичну дію у видимому спектральному діапазоні та суттєво зменшує тривалість реакції, що є важливою характеристикою для широкого практичного застосування нанофотокаталізатора. Показано, що метал-напівпровідникові наносистеми можуть ефективно використовуватися в якості фотокаталізаторів в біомедицині, зокрема в сучасній стоматології, для гігієни та відбілювання зубної емалі під впливом випромінювання видимого діапазону на противагу згубному впливу ультрафіолету.

Ключові слова: наночастинки, плазмонний резонанс, нанокompозит, наноструктури ядро-оболонка, наноструктуровані функціональні матеріали, фотостимульований синтез, лазерне випромінювання, оптичні властивості, TiO_2 легований вуглецем та сіркою, біомедицина, сенсори.

Список публікацій здобувача:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Yaremchuk I., Meskinis S., Bulavinets T., Vasiliauskas A., Andrulevicius M., Fitio V., Bobitski Ya., Tamulevicius S. (2019) Effect of Oxidation of Copper Nanoparticles on Absorption Spectra of DLC:Cu nanocomposites. *Diamond & Related Materials*, 99, 107538. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107538>.

2. Булавінець Т. О., Яремчук І. Я., Бартків Л. В., Бобицький Я. В. (2019) Вплив умов синтезу на формування срібних наноструктур під дією електромагнітного випромінювання. *Мікросистеми, електроніка та акустика*, 24(3), 6-12. <https://doi.org/10.20535/2523-4455.2019.24.3.174564>.

3. Bulavinets T., Varyshchuk V., Yaremchuk I., Bobitski Y. (2018) Design and Synthesis of Silver Nanoparticles with Different Shapes Under the Influence of Photon Flows. *Nanooptics, Nanophotonics, Nanostructures, and Their Applications*, 210, 231-241. https://doi.org/10.1007/978-3-319-91083-3_16.

4. Yaremchuk I. Ya., Fitio V. M., Bulavinets T. O., Bobitski Y. V. (2018) Optical properties of nanocomposite materials based on plasmon nanoparticles. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 21(2), 195-199. <https://doi.org/10.15407/spqeo21.02.195>.

5. Булавінець Т. О., Яремчук І. Я., Бобицький Я. В. (2018) Спектральні характеристики наноструктур типу ядро-оболонка в умовах плазмонного резонансу. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія «Радіоелектроніка та телекомунікації»*, 909, 62–69. <http://science.lpnu.ua/srt/all-volumes-and-issues>.

6. Булавінець Т., Яремчук І., Бобицький Я. (2017) Синтез та фотодинамічні властивості колоїдних розчинів срібла. *Вісник Національного університету*

«Львівська політехніка». Серія “Радіоелектроніка та телекомунікації”, 885, 136-140. <http://science.lpnu.ua/srt/all-volumes-and-issues>.

7. Bulavinets T., Yaremchuk I., Bobitski Ya. (2016) Modeling Optical Characteristics of Multilayer Nanoparticles of Different Sizes for Applications in Biomedicine. *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications*, 183, 101-115. https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4_9.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

8. Т. О. Булавінець, Я. В. Бобицький, І. Я. Яремчук (2019) Спосіб одержання розчину колоїдного срібла, *Патент України на корисну модель № 131184*. <https://base.uipv.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=254464>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

9. Bulavinets T., Yaremchuk I., Barylyak A., Bobitski Ya. (2020, April) Photocatalytic Properties of Metal-Semiconductor Nanosystems. *40th International Conference In Electronics And Nanotechnology (ELNANO)* (pp. 442-445). IEEE.

10. Bulavinets T., Yaremchuk I., Kus-Lisśkiewicz M., Lesyuk R., Bobitski Ya. (2019, April) Formation of Silver Nanostructures in Different Surrounding Media via Photoreduction. *39th International Conference on IEEE In Electronics And Nanotechnology (ELNANO)* (pp. 309-312). IEEE.

11. Bulavinets T., Yaremchuk I., Fitio V., Bobitski Ya. (2019, July) Spectral Characteristics of the Titanium Dioxide-Silver Nanoshells Under Localized Surface Plasmon Resonance. *2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON)* (pp.762-765) IEEE.

12. Malynych S., Moroz I., Bobitski Ya., Bulavinets T., Cebulski J. (2019, September) Tunable color filter based on optomechanical plasmonic device. *8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL-2019)* (pp.375-378) IEEE.

13. Varyshchuk V., Bulavinets T., Yaremchuk I., Bobitski Y. (2018, February) The Shape Effect on the Optical Properties of Metallic Nanoparticles. *14th International Conference “Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering” (TCSET)* (pp. 458-461) IEEE.

14. Bulavinets T., Varyshchuk V., Malynych S., Lesyuk R., Bobitski Ya., Barylyak A. (2018, September) Formation of Silver Colloids by Photostimulated Reduction. *8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018)* (02PN11(1-4)) IEEE.

15. Bulavinets T., Yaremchuk I., Bobitski Ya. (2017, February) Spectral Properties of TiO₂-Ag Nanoshells with Different Shapes for Biomedical Applications. *14-th International Conference The Experience of Designing and Application of CAD Systems in Microelectronics (CADSM)* (pp. 441-444). IEEE.

16. Bulavinets T.O., Yaremchuk I.Y., Kotsko A.Y., Bobitski Y.V. (2016, September). Modeling absorption and scattering cross sections of the multilayer nanoshells in the near infrared spectrum region. *13th International Conference on Laser and Fiber-Optical Networks Modeling (LFNM)* (pp. 35-37). IEEE.

17. Bobitski Ya., Yaremchuk I., Bulavinets T. (2019, June) Spectral characteristics of laser-irradiated micro and nanostructures on the base of nanoshells under plasmon resonance condition. *7th International Conference "Radiation in Various Fields of Research" (RAD 2019)* (p.48). Herceg Novi, Montenegro.

18. Булавінець Т. О., Яремчук І. Я., Кусь-Ліскевич М., Бобицький Я. В. (2019, Червень) Формування срібних наноструктур у водному екстракті дріжджів фотостимульованим методом та їх характеристикація. *III Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (АПФН-2019)* (с. 24-25). Луцьк, Україна.

19. Яремчук І. Я., Булавінець Т. О., Бобицький Я. В. (2019, Червень) Вплив окиснення наночастинок міді на спектри поглинання нанокompatитів на їх основі. *III Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (АПФН-2019)* (с. 160). Луцьк, Україна.

20. Bulavinets T. (2019, July) Photoreduction of silver nanostructures with different shapes and their characterization. *Exciting nanostructures: Characterizing advanced confined systems* (p.49). Bad Honnef, Germany.

21. Bulavinets T., Yaremchuk I., Bobitski Y. (2019, August) Photocatalytic Activity of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{:C,S}$ Nanopowders Under Visible Light. *7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO)* (p.658). Lviv, Ukraine.

22. Yaremchuk I., Bulavinets T., Fitio V., Bobitski Ya. (2019, August) Core-shell nanostructures under localized plasmon resonance conditions. *7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO)* (p.169). Lviv, Ukraine.

23. Булавінець Т. О., Яремчук І. Я., Дністрян І. В., Бобицький Я. В. (2018, Червень) Отримання колоїдів наночастинок срібла фотостимульованим методом та їх характеристикація. *IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали» (РНАОПМ)* (с. 49). Луцьк, Україна.

24. Яремчук І. Я., Булавінець Т. О., Фітьо В. М., Бобицький Я. В. (2018, Червень) Діелектричні властивості нанокompatитних матеріалів на основі плазмонних наночастинок. *IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали» (РНАОПМ)* (с. 113). Луцьк, Україна.

25. Yaremchuk I., Bulavinets T., Fitio V., Bobitski Ya. (2018, August) Dielectric properties of nanocomposite materials based on plasmon nanoparticles. *20-th International Conference-School "Advanced Materials and Technologies" (AMT)* (p.117). Lithuania, Palanga.

26. Yaremchuk I., Bulavinets T., Fitio V., Bobitski Y. (2018, August) Absorption and Scattering Cross-Sections of the Spheroid Plasmon Nanoparticles. *Xth International Scientific and Practical Conference Electronics and Information Technologies (ELIT-2018)* (pp. B-27 – B-30). Lviv, Ukraine.

27. Булавінець Т. О., Яремчук І. Я., Гримак В. А., Бобицький Я. В. (2018, Жовтень) Моделювання оптичних властивостей гібридних напівпровідникових наноструктур. *VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-8-2018)* (с. 247-248). Ужгород, Україна.

28. Bulavinets T., Bobitski Ya., Yaremchuk I., Todorovich Ye. (2017, August) Synthesis and photodynamic properties of silver nanoparticles. *5th International research*

and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO 2017) (p.153). Chernivtsi, Ukraine.

29. Bulavinets T., Todorovich Ye. (2017, August) Photostimulated Synthesis of Biocompatible Colloidal Silver Nanoparticles. *9th Ukrainian-Polish Scientific and Practical Conference "Electronics and Information Technologies" (ELIT-2017)* (pp.28–31). Lviv, Ukraine.

ABSTRACT

Bulavinets T.O. Photodynamic properties of nanostructures under plasmon resonance conditions for biomedical applications. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for a scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 153 "Micro- and nanosystem technologies". - Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2020.

The thesis is devoted to the study and expanding understanding of the principles of interaction of electromagnetic radiation with selected metal and metal-semiconductor nanostructures in the plasmon resonance conditions, their synthesis methods and research of photodynamic properties.

In the thesis an important scientific problem of synthesis and studying the photodynamic properties of selected metal and metal-semiconductor nanostructures (Ag, Ag/TiO₂:S,C) for biomedical applications have been solved. The application of the principles of interaction of optical radiation with plasmon nanostructures for effective practical use in elements and devices of micro- and nanosystem technology, in particular in sensors and microactuators is proposed.

The first chapter contains a literature review on the thesis topic on the interaction of optical radiation with metal, semiconductor and metal-semiconductor nanostructures. The current state of methods of control of optical parameters of noble metal nanoparticles by controlling their sizes, shapes, structures and parameters of surrounding medium was analysed. The principles of interaction of optical radiation with semiconductor and metal-semiconductor nanophotocatalysts and ways of their sensitization to the visible range were considered. The general ideas about the nature of localized surface plasmon

resonance of metal nanostructures are given and the possibilities of its practical use in devices and technologies of micro- and nanosystem technology were outlined.

The second chapter of the thesis is devoted to the theoretical study of the interaction of electromagnetic radiation with selected metal and metal-semiconductor nanostructures with different spatial parameters under plasmon resonance conditions. Modeling of optical parameters of plasmon nanostructures was performed by methods of dipole equivalence, discrete dipole approximation and Bruggeman's theory of effective medium. The influence of geometric dimensions, shape, structure, material and properties of the surrounding medium on the position and amplitude of the plasmon absorption and scattering peaks of nanostructures, multilayer core-shell nanostructures and nanocomposites has been established. It is shown that the optical response of Ag-based nanostructures is the most sensitive to changes in morphology and the surrounding medium. The simulation results show that the parameter changes of nanostructures of TiO₂-core/Ag-shell type, allows controlling effectively their optical response and shift the plasmon absorption peaks from the visible to the near-infrared spectral range. The possibility of controlling the optical response of plasmon nanostructures to the desired working range of wavelengths is substantiated. This is a particularly important task for effective practical use of the nanostructures in biomedicine.

The third chapter contains the results of the study of the influence of optical radiation on the geometric and optical parameters of metal and metal-semiconductor nanostructures. The method of obtaining a biocompatible solution of colloidal silver by reducing silver ions with laser radiation of the visible range (445 nm) at room temperature was improved, which allows increasing the purity of the colloid, as well as simplifying and reducing the cost of technological conditions of production. Possible mechanisms of formation of silver nanostructures with different spatial configuration under the influence of optical radiation are considered and optimization of synthesis conditions is carried out. An original device for modification of spatial and optical parameters of plasmon nanostructures under the influence of optical radiation has been developed and manufactured. It is shown that visible range radiation can be effectively used both for the silver nanoparticles synthesis and for the modification of their spatial

and optical parameters. The synthesis of metal-semiconductor nanostructures by the photostimulated reduction of nanosilver directly on the surface of titanium dioxide nanoparticles and on titanium dioxide doped with carbon and sulfur were performed. The obtained results show that Ag/TiO₂:C,S nanosystems are characterized by a wide absorption range of the visible electromagnetic radiation.

The fourth chapter considers the possibilities and prospects of the metal and metal-semiconductor nanosystems application in some branches of biomedicine. The study of photothermal, bactericidal and fungicidal properties of silver nanostructures of different morphology was carried out. The influence of the geometric shape and concentration of silver nanostructures on the efficiency of heat generation under the action of visible and near-infrared laser radiation has been established. It was found that triangular Ag nanoprisms are characterized by the highest heating efficiency under plasmon resonance conditions both in aqueous dispersion and in biological objects. A study of the effectiveness of heating silver nanostructures in the macrochannel of a human tooth for the purpose of alternative physical disinfection has been conducted. It is shown that by selecting the exposure time and nanoparticles concentration it is possible to achieve an optimal temperature sufficient for effective and safe for humans destruction of microorganisms and products of their activity in the root tooth canals as opposed to existing chemical methods. The bactericidal and fungicidal action of light-modified silver nanostructures on the example of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* colonies, as well as fungal infection *Candida albicans* has been determined. It is shown that the morphology of silver nanoparticles affects their fungicidal and bactericidal properties. The influence of heat generation by nanostructures on the population of *Staphylococcus aureus* bacteria during their exposure by laser radiation with a wavelength of 445 or 880 nm was determined. In addition, the photocatalytic action of Ag/TiO₂ and Ag/TiO₂:C,S nanosystems in the visible range in comparison with the industrial nanophotocatalyst P-25 TiO₂ during the photodegradation process of organic compounds was studied. It was determined that sulfur and carbon modified titanium dioxide exhibits a high photocatalytic activity in the visible spectral range and significantly reduces the reaction time, which is an important characteristic for the wide practical application of

the nanophotocatalyst. It is shown that metal-semiconductor nanosystems can be effectively used as photocatalysts in biomedicine, in particular in modern dentistry, for hygiene and whitening of tooth enamel under the influence of visible radiation in contrast to the harmful effects of ultraviolet light.

Key words: nanoparticles, plasmon resonance, nanocomposite, core-shell nanostructures, nanostructured functional materials, photostimulated synthesis, laser radiation, optical properties, TiO₂ doped by carbon and sulfur, biomedicine, sensors.

The list of author's publication:

Papers where basic scientific results of thesis were published:

1. Yaremchuk I., Meskinis S., Bulavinets T., Vasiliauskas A., Andrulevicius M., Fitio V., Bobitski Ya., Tamulevicius S. (2019) Effect of Oxidation of Copper Nanoparticles on Absorption Spectra of DLC:Cu nanocomposites. *Diamond & Related Materials*, 99, 107538. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107538>.

2. Bulavinets T.O., Yaremchuk I.Ya., Bartkiv L. V., Bobitski Ya. V. (2019) The synthesis conditions influence on silver nanostructures formation under the effect of electromagnetic radiation. *Microsystems, Electronics and Acoustics*, 24(3), 6-12. <https://doi.org/10.20535/2523-4455.2019.24.3.174564>.

3. Bulavinets T., Varyshchuk V., Yaremchuk I., Bobitski Y. (2018) Design and Synthesis of Silver Nanoparticles with Different Shapes Under the Influence of Photon Flows. *Nanooptics, Nanophotonics, Nanostructures, and Their Applications*, 210, 231-241. https://doi.org/10.1007/978-3-319-91083-3_16.

4. Yaremchuk I. Ya., Fitio V. M., Bulavinets T. O., Bobitski Y. V. (2018) Optical properties of nanocomposite materials based on plasmon nanoparticles. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 21(2), 195-199. <https://doi.org/10.15407/spqeo21.02.195>.

5. Bulavinets T.O., Yaremchuk I.Ya., Bobitski Ya. V. (2018) Spectral characteristics of the core-shell type nanostructures under plasmon resonance conditions. *Journal of Lviv Polytechnic National University, Series of Radio Electronics and Telecommunication*, 909, 62–69. <http://science.lpnu.ua/srt/all-volumes-and-issues>.

6. Bulavinets T., Yaremchuk I., Bobitski Ya. (2017) Synthesis and photodynamic properties of colloidal silver solutions. *Journal of Lviv Polytechnic National University, Series of Radio Electronics and Telecommunication*, 885, 136-140. <http://science.lpnu.ua/srt/all-volumes-and-issues>.

7. Bulavinets T., Yaremchuk I., Bobitski Ya. (2016) Modeling Optical Characteristics of Multilayer Nanoparticles of Different Sizes for Applications in Biomedicine. *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications*, 183, 101-115. https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4_9.

Scientific works that additionally reflect the scientific results of the thesis:

8. Bulavinets T.O., Bobitski Ya. V., Yaremchuk I.Ya. (2019) Method of obtaining colloidal silver solution, Patent of Ukraine for utility model № 131184. <https://base.uipv.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=254464>

Proceedings that certify an improvement of thesis materials:

9. Bulavinets T., Yaremchuk I., Barylyak A., Bobitski Ya. (2020, April) Photocatalytic Properties of Metal-Semiconductor Nanosystems. *40th International Conference In Electronics And Nanotechnology (ELNANO)* (pp. 442-445). IEEE.

10. Bulavinets T., Yaremchuk I., Kus-Lisóskiewicz M., Lesyuk R., Bobitski Ya. (2019, April) Formation of Silver Nanostructures in Different Surrounding Media via Photoreduction. *39th International Conference on IEEE In Electronics And Nanotechnology (ELNANO)* (pp. 309-312). IEEE.

11. Bulavinets T., Yaremchuk I., Fitio V., Bobitski Ya. (2019, July) Spectral Characteristics of the Titanium Dioxide-Silver Nanoshells Under Localized Surface Plasmon Resonance. *2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON)* (pp.762-765) IEEE.

12. Malynych S., Moroz I., Bobitski Ya., Bulavinets T., Cebulski J. (2019, September) Tunable color filter based on optomechanical plasmonic device. *8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL-2019)* (pp.375-378) IEEE.

13. Varyshchuk V., Bulavinets T., Yaremchuk I., Bobitski Y. (2018, February) The Shape Effect on the Optical Properties of Metallic Nanoparticles. *14th International Conference "Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering" (TCSET)* (pp. 458-461) IEEE.

14. Bulavinets T., Varyshchuk V., Malynych S., Lesyuk R., Bobitski Ya., Barylyak A. (2018, September) Formation of Silver Colloids by Photostimulated Reduction. *8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018)* (02PN11(1-4)) IEEE.

15. Bulavinets T., Yaremchuk I., Bobitski Ya. (2017, February) Spectral Properties of TiO₂-Ag Nanoshells with Different Shapes for Biomedical Applications. *14-th International Conference The Experience of Designing and Application of CAD Systems in Microelectronics (CADSM)* (pp. 441-444). IEEE.

16. Bulavinets T.O., Yaremchuk I.Y., Kotsko A.Y., Bobitski Y.V. (2016, September). Modeling absorption and scattering cross sections of the multilayer nanoshells in the near infrared spectrum region. *13th International Conference on Laser and Fiber-Optical Networks Modeling (LFNM)* (pp. 35-37). IEEE.

17. Bobitski Ya., Yaremchuk I., Bulavinets T. (2019, June) Spectral characteristics of laser-irradiated micro and nanostructures on the base of nanoshells under plasmon resonance condition. *7th International Conference "Radiation in Various Fields of Research" (RAD 2019)* (p.48). Herceg Novi, Montenegro.

18. Bulavinets T., Yaremchuk I., Kus-Lisóskiewicz M., Bobitski Ya. (2019, June) Formation of silver nanostructures in aqueous yeast extract by photostimulated method and their characterization. *3d International Scientific Conference "Actual Problems of Basic Sciences" (APBS-2019)* (p. 24-25). Lutsk, Ukraine.

19. Yaremchuk I., Bulavinets T., Bobitski Ya. (2019, June) Influence of oxidation of copper nanoparticles on absorption spectra of nanocomposites based on them. *3d*

International Scientific Conference "Actual Problems of Basic Sciences" (APBS-2019) (p. 160). Lutsk, Ukraine.

20. Bulavinets T. (2019, July) Photoreduction of silver nanostructures with different shapes and their characterization. *Exciting nanostructures: Characterizing advanced confined systems* (p.49). Bad Honnef, Germany.

21. Bulavinets T., Yaremchuk I., Bobitski Y. (2019, August) Photocatalytic Activity of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{:C,S}$ Nanopowders Under Visible Light. *7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2019)* (p.658). Lviv, Ukraine.

22. Yaremchuk I., Bulavinets T., Fitio V., Bobitski Ya. (2019, August) Core-shell nanostructures under localized plasmon resonance conditions. *7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2019)* (p.169). Lviv, Ukraine.

23. Bulavinets T., Yaremchuk I., Dnistrian I., Bobitski Ya. (2018, June) Отримання колоїдів наночастинок срібла фотостимульованим методом та їх характеристика. *IX International Scientific Conference "Relaxation, nonlinear, acousto-optical processes and materials" (RNAOPM -2018)* (p. 49). Lutsk, Ukraine.

24. Yaremchuk I., Bulavinets T., Fitio V., Bobitski Ya. (2018, June) Dielectric properties of nanocomposite materials based on plasmon nanoparticles. *IX International Scientific Conference "Relaxation, nonlinear, acousto-optical processes and materials" (RNAOPM -2018)* (p. 113). Lutsk, Ukraine.

25. Yaremchuk I., Bulavinets T., Fitio V., Bobitski Ya. (2018, August) Dielectric properties of nanocomposite materials based on plasmon nanoparticles. *20-th International Conference-School "Advanced Materials and Technologies" (AMT)* (p.117). Lithuania, Palanga.

26. Yaremchuk I., Bulavinets T., Fitio V., Bobitski Y. (2018, August) Absorption and Scattering Cross-Sections of the Spheroid Plasmon Nanoparticles. *Xth International Scientific and Practical Conference Electronics and Information Technologies (ELIT-2018)* (pp. B-27 – B-30). Lviv, Ukraine.

27. Bulavinets T., Yaremchuk I., Hrymak V., Bobitski Ya. (2018, October) Modeling of optical properties of hybrid semiconductor nanostructures. *VIII Ukrainian Scientific Conference on Semiconductor Physics (USCSP-8-2018)* (p. 247-248). Uzhhorod, Ukraine.

28. Bulavinets T., Bobitski Ya., Yaremchuk I., Todorovich Ye. (2017, August) Synthesis and photodynamic properties of silver nanoparticles. *5th International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO 2017)* (p.153). Chernivtsi, Ukraine.

29. Bulavinets T., Todorovich Ye. (2017, August) Photostimulated Synthesis of Biocompatible Colloidal Silver Nanoparticles. *9th Ukrainian-Polish Scientific and Practical Conference "Electronics and Information Technologies" (ELIT-2017)* (pp.28–31). Lviv, Ukraine.

ЗМІСТ

| | |
|---|-----------|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ | 17 |
| ВСТУП..... | 18 |
| Розділ 1. Вплив оптичного випромінювання на властивості металевих та метал-напівпровідникових наноструктур..... | 26 |
| 1.1. Локалізований поверхневий плазмонний резонанс..... | 27 |
| 1.2. Вплив морфології металевих наноструктур на їх оптичний відгук..... | 29 |
| 1.3. Взаємодія оптичного випромінювання з напівпровідниковими та метал-напівпровідниковими наносистемами | 35 |
| 1.3.1. Сенсибілізація TiO_2 до видимого діапазону методом легування..... | 37 |
| 1.3.2. Сенсибілізація TiO_2 до видимого діапазону плазмонними металевими наночастинками | 39 |
| 1.4. Висновки до першого розділу..... | 41 |
| Розділ 2. Моделювання взаємодії електромагнітного випромінювання з металевими та метал-напівпровідниковими наноструктурами | 42 |
| 2.1. Моделювання оптичних параметрів плазмонних наноструктур різної просторової конфігурації..... | 42 |
| 2.1.1. Розрахунок перерізів поглинання і розсіювання сферичних наночастинок | 43 |
| 2.1.2. Розрахунок перерізів поглинання і розсіювання наноеліпсоїдів обертання | 48 |
| 2.1.3. Моделювання перерізів поглинання і розсіювання нанопризм та нанодекаедрів | 50 |
| 2.2. Моделювання оптичних параметрів наноструктур ядро-оболонка..... | 54 |
| 2.2.1. Оптичні властивості метал-напівпровідникових нанооболонок різної геометрії | 56 |
| 2.2.2. Оптичні характеристики біметалевих сферичних нанооболонок..... | 68 |
| 2.3. Моделювання оптичних властивостей нанокompозитних матеріалів | 69 |
| 2.4. Висновки до другого розділу | 77 |

| | |
|---|------------|
| Розділ 3. Вплив випромінювання оптичного діапазону на геометричні та оптичні параметри металевих та метал-напівпровідникових наноструктур... | 78 |
| 3.1. Вимірювальне обладнання | 78 |
| 3.2. Фотостимульоване відновлення наночастинок срібла | 79 |
| 3.3. Механізм формування наноструктур срібла різної просторової конфігурації | 82 |
| 3.3.1. Конструкція радіального опромінювача для модифікації геометричних параметрів наночастинок | 83 |
| 3.4. Дослідження процесу модифікації оптичних параметрів наноструктур срібла випромінюванням оптичного діапазону та їх характеристика | 89 |
| 3.4.1. Синтез наночастинок срібла у водній дисперсії | 89 |
| 3.4.2. Визначення оптимального компонентного складу колоїду срібла | 91 |
| 3.4.3. Характеристика модифікованих наноструктур срібла | 99 |
| 3.4.4. Вплив стабілізуючого середовища на оптичні параметри наноструктур срібла | 106 |
| 3.4.4.1. Синтез наночастинок Ag у водному розчині екстракту дріжджів « <i>Saccharomyces cerevisiae</i> » | 107 |
| 3.4.4.2. Синтез наночастинок срібла у водному розчині натрій-ацетиламінобензен сульфінної кислоти | 110 |
| 3.5. Синтез метал-напівпровідникових наноструктур методом фотостимульованого відновлення та їх характеристика | 114 |
| 3.6. Висновки до третього розділу | 118 |
| Розділ 4. Перспективи прикладного застосування металевих та метал-напівпровідникових наноструктур у біомедицині | 120 |
| 4.1. Вимірювальне обладнання | 120 |
| 4.2. Фототермічні властивості модифікованих наноструктур срібла | 121 |
| 4.2.1. Ефективність генерації теплової енергії наноструктурами срібла | 122 |
| 4.2.2. Генерація теплової енергії наноструктурами срібла у біологічних об'єктах | 127 |
| 4.3. Бактерицидна та фунгіцидна дія наноструктур срібла | 130 |

| | |
|--|-----|
| 4.4. Фотокаталітична активність напівпровідникових та метал- напівпровідникових каталізаторів у видимому діапазоні..... | 137 |
| 4.4.1. Фотокаталітична активність каталізаторів TiO_2 та $TiO_2:C,S$ у видимому діапазоні..... | 137 |
| 4.4.2. Фотодеградація барвника Родамін 6Ж метал- напівпровідниковими наноструктурами..... | 143 |
| 4.5. Застосування напівпровідникових та метал-напівпровідникових наносистем у біомедицині..... | 144 |
| 4.6. Висновки до четвертого розділу..... | 147 |
| ВИСНОВКИ..... | 149 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 152 |
| ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації..... | 168 |
| ДОДАТОК Б. Акти впровадження результатів дисертації..... | 172 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ЛППР – локалізований поверхневий плазмонний резонанс;
НЧ – наночастинка;
ПР – плазмонний резонанс;
ДДА – метод дискретної дипольної апроксимації;
DLC – алмазоподібна вуглецева плівка;
LED (light-emitting diode) – світловипромінюючий діод;
EDX - енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія;
DLS (dynamic light scattering) – динамічне розсіювання світла;
TEM – трансмісійна електронна мікроскопія;
SAED – (selective area diffraction) вибрана область дифракції;
SEM – скануюча електронна мікроскопія;
EDS - енергодисперсна рентгенівська спектроскопія;
ПВС – полівініловий спирт;
SAR – питома швидкість поглинання;
ПП – питома потужність випромінювання;
F0 – колоїд срібла, отриманий фотостимульованим відновленням;
FR – колоїд срібла, модифікований LED з довжиною хвилі 633 нм;
FG – колоїд срібла, модифікований LED з довжиною хвилі 525 нм;
FB – колоїд срібла, модифікований LED з довжиною хвилі 465 нм;

ВСТУП

Атуальність теми. Впродовж останніх років нанотехнології стрімко розвиваються, йде пошук та удосконалення технологічних процесів отримання наноструктурованих об'єктів. Сучасні досягнення у синтезі металевих та метал-напівпровідникових наносистем з унікальними фізико-хімічними, біологічними та бактерицидними властивостями відкривають нові перспективи їх застосування у різних галузях науки та виробництва, зокрема для вирішення завдань оптоелектроніки, плазмоніки, енергетики, екології, біомедицини, пристроїв та технологій мікро- та наносистемної техніки.

Особливістю оптичних властивостей металевих та метал-напівпровідникових наноструктур є локалізований поверхневий плазмонний резонанс (ЛППР), який проявляється у різкому зростанні поглинання та розсіювання електромагнітного випромінювання нанооб'єктами при певній довжині хвилі падаючого світла, що потрапляє в резонанс із власною частотою коливань електронного газу на поверхні наноструктури. Відомо, що інтенсивність, півширина піку та положення на спектральній шкалі плазмонного резонансу наноструктур, в основному, залежать від матеріалу, геометричних параметрів (форми, розміру, структури) та навколишнього середовища.

Для ефективного використання плазмонних наноструктур в біомедицині (Ag, Au), ЛППР повинен збуджуватися у ближньому інфрачервоному діапазоні - так званому вікні прозорості біологічних тканин (800-1200 нм). Корегувати оптичний відгук нанооб'єктів та налаштовувати резонанс поверхневих плазмонів, зміщуючи його у потрібну область спектру, можна змінюючи просторові параметри наноструктур. Іншим ефективним способом керування оптичними параметрами плазмонних нанооб'єктів є утворення наноструктур напівпровідникове ядро/металева оболонка. Використання метал-напівпровідникових наноструктур дозволяє також покращити їх каталітичні властивості та значно розширити робочий спектральний діапазон та змістити максимум поглинання плазмонних наносистем у видиму та ближню інфрачервону область спектру.

Таким чином, визначення і керування умовами резонансу металевих та метал-напівпровідникових структур та реалізація його у вибраній області спектру особливо приваблива для вирішення практичних задач і дозволяє значно розширити перспективи та діапазон можливих застосувань плазмонних наноб'єктів.

Тому, враховуючи науково-практичні результати попередніх досліджень і сучасні інтердисциплінарні очікування актуальність тематики є своєчасною і не викликає сумнівів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертацію виконано на кафедрі фотоніки Національного університету «Львівська політехніка». Тема дисертації відповідає науковому напрямку кафедри «Дослідження взаємодії фотонних потоків з гетерогенними системами, розробка лазерних технологій та фотонних систем». Дисертаційні дослідження виконувалися в межах науково-дослідних робіт: «Архітектоніка мікро- та наноструктур в умовах оптичної дифракції та плазмонного резонансу для потреб сучасної фотоніки» (ДБ/ТЕКТОН) у 2016-2017рр., № державної реєстрації 0115U000427; «Моделювання і експериментальна верифікація плазмонно-резонансних наноструктур для ефективного керування електромагнітним випромінюванням широкого спектрального діапазону» (ДБ/МЕВ) у 2018-2020рр., № державної реєстрації 0118U000267, де дисертант була виконавцем; «Резонансні процеси трансформації енергії електронного збудження плазмонними наноструктурами в задачах та пристроях фотоніки» (ДБ/ФОТОНІКА) у 2017-2019рр., № державної реєстрації 0117U007176 та «Наноструктуровані інтерфейси на основі нетоксичних матеріалів для прикладних застосувань» (ДБ/ІНТЕРФЕЙС) у 2020-2023 рр., № державної реєстрації 0120U100675 де автор дисертації була відповідальним виконавцем. Деякі експериментальні дослідження проведені у лабораторії Жешовського університету (Польща) в рамках міжнародного стипендійного гранту «PROM-Program» (NAWA) у 2020 р.

Мета та завдання досліджень. Метою дисертаційної роботи є визначення та керування умовами резонансу металевих та метал-напівпровідникових структур

(Ag, Ag/TiO₂:S,C), реалізацію його у видимій та ближній ІЧ області спектру та розроблення методів синтезу таких наноструктур для біомедичних застосувань.

Для досягнення поставленої мети в дисертаційній роботі необхідно вирішити такі завдання:

- Проаналізувати основні властивості плазмонних металевих та метал-напівпровідникових наноструктур.

- Провести моделювання перерізів поглинання та розсіювання випромінювання металевими та метал-напівпровідниковими наноструктурами різної морфології для оптимізації їх параметрів для ефективного практичного застосування.

- Провести синтез наночастинок срібла та метал-напівпровідникових (Ag/TiO₂) наноструктур методом фотостимульованого відновлення та їх характеристикацію.

- Дослідити фотодинамічні властивості вибраних металевих та метал-напівпровідникових наносистем та зміну їх оптичних параметрів під впливом електромагнітного випромінювання.

- Дослідити фототермічні, бактерицидні та фотокаталітичні властивості вибраних металевих та метал-напівпровідникових наносистем.

Об'єкт дослідження – взаємодія електромагнітного випромінювання з металевими та метал-напівпровідниковими наноструктурами.

Предмет дослідження – фотодинамічні властивості металевих та метал-напівпровідникових нанооб'єктів (Ag, Ag/TiO₂:S,C) в умовах плазмонного резонансу.

Методи дослідження – моделювання взаємодії електромагнітного випромінювання з плазмонними наноструктурами проведено за допомогою методів дипольної еквівалентності та дискретної дипольної апроксимації (ДДА). Характеризацію синтезованих наноструктур срібла та наносистем Ag/TiO₂ та їх властивостей проведено за допомогою сучасних методів досліджень: спектрофотометрії; трансмісійної (ТЕМ) та скануючої (SEM) електронної мікроскопії; динамічного розсіювання світла (DLS); електрофоретичного

розсіювання світла (ELS); термографії; а також, комплексу біохімічних методів згідно стандартних процедур дослідження.

Наукова новизна отриманих результатів. На основі виконаних теоретичних та експериментальних досліджень отримано наступні нові результати:

1. Розширено наукові уявлення та знання про залежність оптичних параметрів металевих та метал-напівпровідникових наноструктур від їх морфології, форми та геометричних розмірів. Показано, що оптичний відгук наноструктур на основі Ag є найбільш чутливим до змін морфології та параметрів середовища, що дозволяє керувати їх оптичними параметрами та налаштовувати плазмонний резонанс на потрібний спектральний діапазон. Вперше визначено геометричні параметри наноструктур для ефективного використання для вибраних практичних застосувань.

2. Удосконалено метод отримання стабільного біосумісного колоїду срібла за допомогою фотоіндукованого відновлення іонів срібла з водного розчину AgNO_3 при кімнатній температурі при опроміненні лазером з довжиною хвилі 445 нм, причому в якості стабілізатора наночастинок використано цитрат натрію. Цей метод синтезу дозволяє отримувати наночастинки срібла як у вигляді колоїдного розчину, так і на поверхні напівпровідникових наноструктур у вигляді оболонки срібла керованої товщини.

3. Вперше розроблено та виготовлено оригінальну установку радіального опромінення для модифікування просторових та оптичних параметрів наночастинок срібла під впливом світлових потоків потужних світлодіодів. Установка має систему тепловідведення та три ізольовані камери для опромінювання колоїдних розчинів наночастинок синім, зеленим та червоним випромінюванням. Показано, що тривале опромінювання колоїдів срібла призводить до модифікації геометричної форми і розмірів наночастинок та зміщення піків їх плазмонного поглинання по спектральній шкалі до ближнього ІЧ діапазону.

4. Уточнено вплив геометричної форми та концентрації на ефективність генерації тепла наноструктурами срібла під дією лазерного випромінювання з

довжинами хвиль 445 та 880 нм. Показано, що синтезовані трикутні нанопризми зі зміщеним оптичним поглинанням у ближню ІЧ область, порівняно зі сферичними наночастинками срібла, мають найбільшу ефективність генерації тепла як у повітрі, так і в біологічних середовищах.

5. Встановлено, що наносистеми $\text{Ag/TiO}_2\text{:C,S}$ інтенсивно поглинають випромінювання всього видимого діапазону, проявляють високу фотокаталітичну дію та суттєво зменшують тривалість реакції фотодеградації органічних сполук під дією видимого світла.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані в роботі результати мають важливе значення для ряду прикладних застосувань у технологіях та засобах мікро- та наносистемної техніки.

Вдосконалено спосіб отримання колоїду срібла за допомогою лазерного випромінювання видимого діапазону (445 нм) із водного розчину солі срібла та цитрату натрію, як стабілізуючого агента. Отримані наноструктури характеризуються високою стабільністю та чистотою. Новизну використаної технології підтверджено деклараційним патентом України на корисну модель № 131184 «Спосіб одержання розчину колоїдного срібла».

Розроблений пристрій для простої модифікації морфології плазмонних наноструктур, на основі LED з різними довжинами хвиль випромінювання. Пристрій дозволяє модифікувати просторові параметри наночастинок срібла та змістити піки їх плазмонного поглинання до ближньої ІЧ області.

Наноструктури срібла з модифікованими оптичними параметрами можуть активно використовуватися у окремих галузях біомедицини як бактерицидні та фунгіцидні агенти. Ефективність використання модифікованих наноструктур срібла в ендодонтії підтверджена відповідним актом впровадження.

Отримані результати досліджень можуть бути використанні при вдосконаленні та виготовленні елементів та пристроїв мікро- та наносистемної техніки, зокрема сенсорної електроніки та мікроактуаторів.

Окремі результати дисертаційних досліджень використовуються при виконанні науково-дослідної роботи «Наноструктуровані інтерфейси на основі

нетоксичних матеріалів для прикладних застосувань» (ДБ/ІНТЕРФЕЙС № 0120U100675); у навчальному процесі для підготовки студентів спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка» та при виконанні бакалаврських та магістерських кваліфікаційних робіт студентів кафедри Фотоніки Національного університету «Львівська політехніка», що підтверджено відповідними актами.

Особистий внесок здобувача. Вибір напрямку та методів досліджень, формулювання мети та завдань роботи проведено разом із науковим керівником. Пошук та аналіз літературних джерел за темою роботи, проведення теоретичних та експериментальних досліджень здійснено автором особисто. Аналіз та інтерпретація отриманих результатів, формулювання висновків проведено спільно з науковим керівником.

В наукових публікаціях, виконаних у співавторстві, автору дисертації належить: у роботах [65, 67, 70, 71, 76, 78, 79, 81, 82, 83, 84, 88, 89, 91, 126] – чисельне моделювання оптичних параметрів плазмонних наноструктур та оформлення отриманих результатів; у роботах [93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102] – проведення експериментальних досліджень щодо синтезу і модифікації морфології наночастинок срібла та їх характеристикації; у роботах [124, 127] – проведення експериментальних досліджень щодо визначення фототермічної, бактерицидної та фунгіцидної дії наночастинок срібла різної морфології; у роботах [123, 125] – планування та проведення експериментальних досліджень фотокаталітичної активності напівпровідникових та метал-напівпровідникових наносистем.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи було представлено та обговорено на міжнародних та всеукраїнських конференціях, семінарах та школах як в Україні, так і за кордоном: IEEE 13th International Conference on Laser and Fiber-Optical Networks Modeling, LFNМ-2016 (Lviv, Ukraine 13.09 – 15.09. 2016); IEEE 14-th International Conference The Experience of Designing and Application of CAD Systems in Microelectronics, CADSM-2017 (Polyana, Ukraine 21.02 – 25.02. 2017); 5th International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials, NANO-2017 (Chernivtsi, Ukraine, 23.08 – 26.08.2017); 9th

Ukrainian-Polish Scientific and Practical Conference "Electronics and Information Technologies", ELIT-2017 (Lviv, Ukraine, 28.08 – 31.08.2017); IEEE 14th International Conference “Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering” TCSET-2018 (Lviv - Slavske, Ukraine, 20.02. – 24.02. 2018); IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, NAP-2018 (Zatoka, Ukraine, 09.09. –14.09.2018); 20-th International Conference-School "Advanced Materials and Technologies", AMT-2018 (Palanga, Lithuania, 27.08. – 31.08. 2018); IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали», РНАОПМ-2018 (Луцьк – Світязь, Україна, 01.06. – 05.06.2018); Xth International Scientific and Practical Conference Electronics and Information Technologies, ELIT-2018 (Lviv, Ukraine, 30.08 – 02.09.2018); VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, УНКФН-8-2018 (Ужгород, Україна, 02.10. – 04.10.2018); IEEE 39th International Conference on Electronics And Nanotechnology, ELNANO-2019 (16.04. – 18.04.2019); IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, UKRCON-2019 (Lviv, Ukraine, 02.07 – 06.07.2019); IEEE 8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers, CAOL-2019 (Sozopol, Bulgaria, 06.09. – 08.09.2019); 7th International Conference “Radiation in Various Fields of Research”, RAD-2019 (Herceg Novi, Montenegro, 10.06 -14.06.2019); III Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук», АПФН-2019 (Луцьк - Світязь, Україна, 01.06 – 05.06.2019); 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials", NANO-2019 (Lviv, Ukraine, 27.08 – 30.08.2019); Summer School “Exciting nanostructures: Characterizing advanced confined systems” (Bad Honnef, Germany, 20.07. – 27.07.2019); IEEE 40th International Conference on IEEE In Electronics And Nanotechnology, ELNANO-2020 (22.04. – 24.04.2020).

Публікації. Основні результати досліджень опубліковано у 29 наукових працях, зокрема у 7 статтях, серед яких 3 – у фахових виданнях України, 1 – у виданнях України, що включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science, 3 – у наукових періодичних виданнях інших держав, які включено в наукометричні бази Scopus та Web of Science та виданих за кордоном; 1 патент

України на корисну модель; 8 статтях в матеріалах конференцій, індексованих у наукометричних базах Scopus та Web of Science, 13 матеріалів та тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (133 найменування) та 2 додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 175 сторінок, з яких 134 сторінок основного тексту та містить 121 рисунок і 7 таблиць. Анотація, зміст, перелік умовних позначень, список використаних джерел та додатки викладено в роботі на 40 сторінках.

РОЗДІЛ 1

ВПЛИВ ОПТИЧНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛЕВИХ ТА МЕТАЛ-НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НАНОСТРУКТУР

Протягом останнього десятиліття було досягнуто значних успіхів у розробленні та вдосконаленні методів контрольованого синтезу нанокристалів. Виготовлення наноструктур із наперед визначеними просторовими та оптичними параметрами дозволяє використовувати їх у багатьох важливих галузях діяльності, зокрема оптики [1] каталізу [2] та біологічної діагностики [3]. Змінюючи морфологію наноструктур або властивості середовища, в якому вони знаходяться, можна керувати оптичними параметрами нанооб'єктів зміщуючи їх оптичний відгук у потрібну область спектру [4].

Особливу зацікавленість дослідників протягом останніх десятиліть викликають наночастинки благородних металів та гібридні метал-напівпровідникові наноструктури. Однією із найбільш привабливих властивостей таких наноструктур є локалізований поверхневий плазмонний резонанс (ЛППР). В умовах локалізованого резонансу поверхневих плазмонів проявляється значне підсилення унікальних фізико-хімічних властивостей благородних металів та наносистем на їх основі, що може стати важливим підґрунтям для нових перспектив їх прикладного застосування. Зокрема наноструктурні металеві та метал-напівпровідникові системи можуть бути використані для удосконалення оптоелектронних пристроїв [5], розвитку широкосмугового фотокаталізу [6], розробки нанорозмірних джерел магнітних та електричних полів [7], хвилеводів [8], створення різного роду сенсорних елементів [9], покращення методів діагностики, гігієни, візуалізації та лікування [10] та інших майбутніх технологій мікро- та наносистемної техніки.

У цьому розділі представлено огляд сучасних наукових досліджень плазмонних оптичних параметрів металевих та метал-напівпровідникових наноструктур з акцентом на розумінні фізичних явищ та процесів взаємодії електромагнітних хвиль із нанооб'єктами.

1.1. Локалізований поверхневий плазмонний резонанс

Одним з найбільш вагомих та досліджуваних параметрів нанооб'єктів є їх плазмонні властивості. Порівняно з об'ємними аналогами, наноструктури металів характеризуються унікальними фізико-хімічними властивостями та функціональними можливостями, які найсильніше проявляються в умовах локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) [11].

Взаємодія світла з наночастинками металів призводить до колективного коливання електронів провідності, відомого як локалізований поверхневий плазмонний резонанс (ЛППР). Тільки матеріали з негативною дійсною і позитивною уявною діелектричною постійною здатні утворювати поверхневі плазмони. При взаємодії електромагнітного випромінювання з металевими наночастинками вільні електрони провідності частинок зміщуються щодо позитивно заряджених іонів (рис. 1.1). Ці заряди коливаються колективно а рух електронів узгоджений по фазі. Якщо розмір металевої частинки значно менший за довжину хвилі падаючого світла, то зміщення електронів призводить до виникнення диполя. В результаті виникає сила, пропорційна величині зсуву, яка прагне повернути електрони в положення рівноваги породжуючи один власний резонанс електронів у частинці. Якщо частота коливань падаючого світла збігається з власною частотою коливань вільних електронів поблизу поверхні металевої наночастинки то дотримується резонансна умова (Рис.1.1, *a*) та спостерігається різке збільшення амплітуди коливання «електронної плазми» [12]. Це резонансне коливання створює великі, селективні по довжині хвилі, збільшення поглинання та розсіювання електромагнітного поля наночастинками.

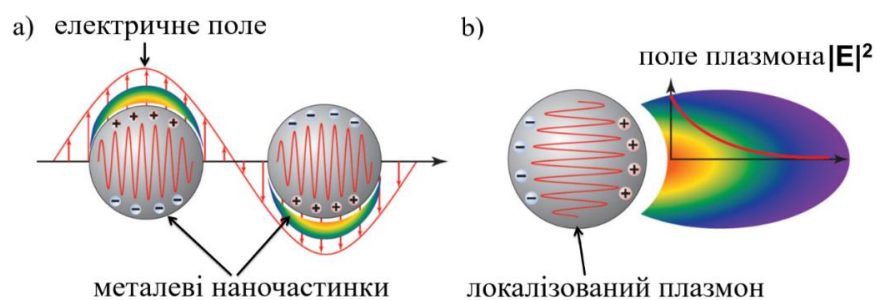


Рис.1.1. Збудження ЛППР електричним полем (*a*) та розподіл інтенсивності поля навколо наночастинки зі збудженим плазмоном (*b*) [13]

ЛППР проявляється у виникненні інтенсивного піку на спектрі поглинання наночастинок благородних металів (срібло, золото, мідь) з розміром порядку 10-100 нм у видимому та ближньому інфрачервоному діапазоні. Наприклад, наночастинки золота сферичної форми з діаметром 10-25 нм мають пік поглинання поблизу 520 нм та насичений бордовий колір колоїду, аналогічні наночастинки срібла характеризуються жовтим кольором колоїду та максимумом поглинання поблизу 400 нм [14, 15]. Причому, положення та інтенсивність цього піку залежить в основному від розміру, форми наночастинок та параметрів діелектричного середовища, в яке поміщені частинки [16].

Збудження смуг ЛППР дозволяє посилювати та налаштовувати електромагнітні поля, поглинання та розсіювання світла змінюючи фізичні та елементні параметри наночастинок. Це відкриває нові перспективи застосування плазмонних наноструктур у різних галузях науки та промисловості.

Для пояснення факторів, що впливають на різке збільшення поглинання та розсіювання, в умовах плазмонного резонансу, часто використовується класична теорія Мі [17]. Мі був першим, хто вирішив питання, як залежить оптичний відгук від форми та розміру наночастинок. У 1908 році Мі знайшов розв'язок рівняння Максвелла для сфери радіусу r , що знаходиться в ізотропному однорідному середовищі. Згідно цього розрахунку, загальний переріз сферичної частинки визначається як:

$$\sigma = \frac{\lambda_m^2}{2\pi} \sum_{l=1}^{l=\infty} (2l + 1) [Im\{t_l^E\} + Im\{t_l^M\}], \dots\dots\dots (1.1)$$

де l - дипольна мода, t_l^E та t_l^M - коефіцієнти електричного та магнітного розсіювання, які допускають аналітичні вирази щодо сферичних функцій Бесселя та Хенкеля для однорідної сфери [2].

Вперше точні вирази для розрахунку коефіцієнтів екстинкції Q_{ext} , поглинання Q_{abs} та розсіяння Q_{sca} із теорії Мі для сферичної частинки із радіусом r отримали К. Борен та Д. Хафмен у 1986 році [18], що визначаються як:

$$Q_{ext} = \frac{1}{\pi r^2} \frac{2\pi}{\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n), \quad (1.2)$$

$$Q_{sca} = \frac{1}{\pi r^2} \frac{2\pi}{\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (1.3)$$

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca}, \quad (1.4)$$

де коефіцієнти a_n та b_n визначаються із рівнянь (1.5) та (1.6):

$$a_n = \frac{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} j_n(x) [x j_n(x)]' - j_n(x) \left[\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m}} x j_n \left(\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m}} x \right) \right]'}{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} j_n \left(\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m}} x \right) [x h_n^{(1)}(x)]' - h_n^{(1)}(x) \left[\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m}} x j_n \left(\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m}} x \right) \right]'}, \quad (1.5)$$

$$b_n = \frac{j_n(x) [x j_n(x)]' - j_n(x) \left[\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m}} x j_n \left(\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m}} x \right) \right]'}{j_n \left(\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m}} x \right) [x h_n^{(1)}(x)]' - h_n^{(1)}(x) \left[\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m}} x j_n \left(\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m}} x \right) \right]'}, \quad (1.6)$$

де ε - діелектрична проникність матеріалу наночастинки, ε_m - діелектрична проникність оточуючого середовища, $j_n(x)$ та $h_n^{(1)}(x)$ - сферичні функції Бесселя та Хенкеля, дифракційний параметр x визначається як добуток модуля хвильового вектора $k = 2\pi/\lambda$ та радіуса наночастинки r .

Однак, при обчисленні оптичних параметрів нанооб'єктів більш складної, відмінної від сферичної, геометричної форми виникає проблема розв'язання системи рівнянь Максвелла із заданими граничними умовами. Це зумовлює необхідність використання приблизних методів розрахунку, найбільш поширеними з яких є дискретна дипольна апроксимація (DDA) [19], метод скінчених елементів в часовій області (FDTD) [20], метод скінчених елементів [21] та ін.

1.2. Вплив морфології металевих наноструктур на їх оптичний відгук

Як експериментальні результати [22, 23], так і теоретичне моделювання [24, 25] показують, що плазмонні оптичні параметри дуже чутливі до змін геометричного та елементного складу наноматеріалів.

Властивості середовища, розмір та форма нанокристалів є надзвичайно важливими параметрами, оскільки вони мають вагомий вплив на фізичні та хімічні властивості наноструктур.

Сферичні частинки з мінімальною поверхнею у певному об'ємі є більш термодинамічно стійкими, і якщо відновлення іонів металу проводиться в контрольованих термодинамічних умовах, основним продуктом будуть сферичні наночастинки [26]. Згідно з [27], форма наночастинок залежать від їх взаємодії зі стабілізаторами та різними домішками навколо них, а також від способу їх отримання. Останніми роками широке застосування знаходять несферичні наноструктури, включаючи стержні [28], нанооболонки [29], тетраедри [30], куби [31] та призми [32, 33]. Кожна з цих структур виявляє унікальні плазмонні властивості, які залежать від їх морфології.

Зокрема в праці [34] представлено результати синтезу сферичних наночастинок срібла шляхом додавання AgNO_3 (25 мМ, 1 мл) до водного розчину, що містить тринатрієвий цитрат (10 мМ, та 50 мл) та боргідрид натрію NaBH_4 (1 мМ, 50 мл) в умовах неперервного перемішування при 100°C . На рис.1.2. приведено спектри поглинання отриманих колоїдів срібла із розмірами наночастинок в межах 57-105 нм.

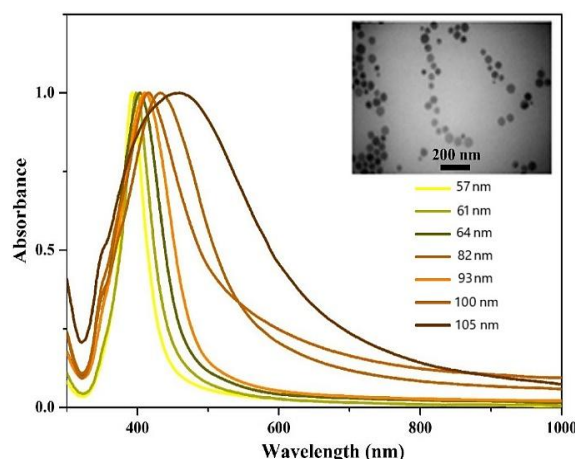


Рис.1.2. Спектри поглинання сферичних наночастинок Ag різного діаметру [34]

В цьому випадку спостерігається не лише зміщення піку поглинання у довгохвильову область спектру із збільшенням розміру наночастинок, а й зміна його

форми. Наночастинки срібла розміром 57 нм характеризуються вузьким піком поглинання на довжині хвилі 395 нм. Зі збільшенням діаметру наносфер срібла до 105 нм пік поглинання помітно розширюється а його максимум знаходиться на довжині хвилі 450 нм. Крім цього, спостерігаємо утворення додаткового слабкого максимуму поглинання близько 350 нм. Слід зазначити, що автори Amirjani та ін. пояснюють утворення додаткового максимуму поглинання за рахунок виникнення квадрупольного плазмонного резонансу зі збільшенням розміру наносфер срібла.

Залежність оптичних параметрів трикутних нанопризм від зміни їх розміру досліджено у праці [35]. Плазмонні піки нанотрикутників срібла, золота та міді сталої товщини (10 нм) з довжинами ребер від 40 до 100 нм показано на рис.1.3. 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 ЛППР зміщуються у довгохвильову область спектру. W. Hermoso та ін. припускають, що такий зсув плазмонного піку спричинений збільшенням поділу зарядів під час плазмонних коливань за рахунок збільшення розміру наноструктур.

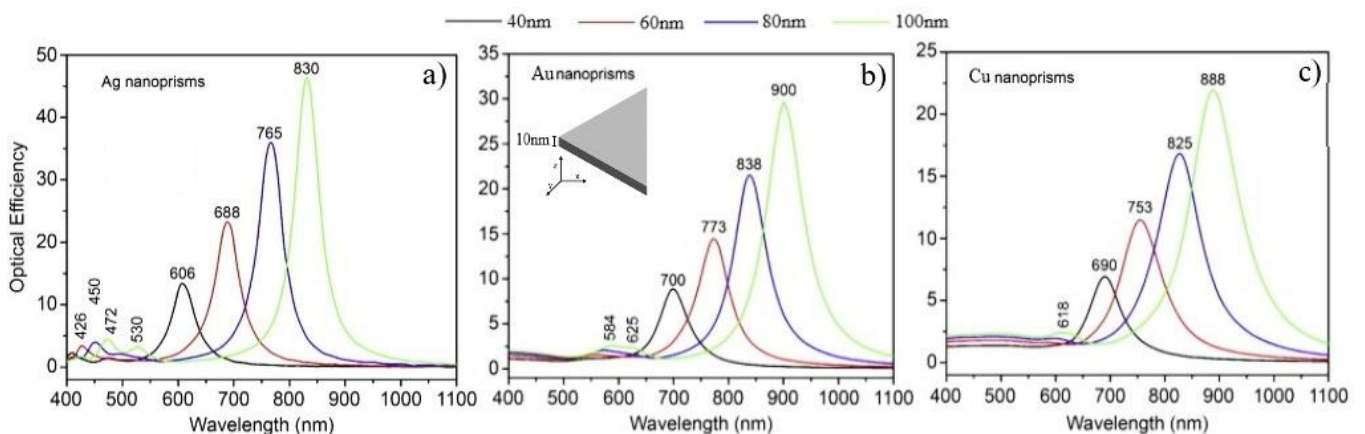


Рис.1.3. Спектри поглинання нанотрикутників срібла (a), золота (b) та міді (c) з товщиною 10 нм та довжинами ребер 40, 60, 80 та 100 нм [35]

Більш комплексне дослідження залежності оптичних параметрів плазмонних наночастинок від їх просторової геометрії проведено у праці [36]. Представлено порівняння зміни оптичного відгуку сферичних наночастинок золота та срібла (рис.1.4, a, d) від зміни їх розміру. Показано, що зі збільшенням розміру наносфер

Au пік екстинкції зміщується у довгохвильову область спектру, коли для наносфер Ag таке зміщення мінімальне. Збільшення співвідношення сторін наночиліндрів Au та Ag (рис.1.4, *b, e* відповідно) призводить до зсуву піку екстинкції до ближньої ІЧ області в обох випадках. Однак, на спектрах екстинкції наночиліндрів срібла спостерігається також зміна амплітуди другого піку. Кубічні наноструктури Ag (рис.1.4, *f*) характеризуються зменшенням амплітуди піку екстинкції та його зміщенням у довгохвильовий спектральний діапазон при збільшенні розміру наноб'єктів. Такі кубічні наноструктури Ag були використані як основа для утворення на їх поверхні зародків золота та їх подальшого росту. Залежність положення плазмонного піку нанокубів срібла покритих нанозолотом від кількості золота показано на рис.1.4, *c*. При цьому, зростання маси Au також призводить до зміщення піку екстинкції у ближню ІЧ область.

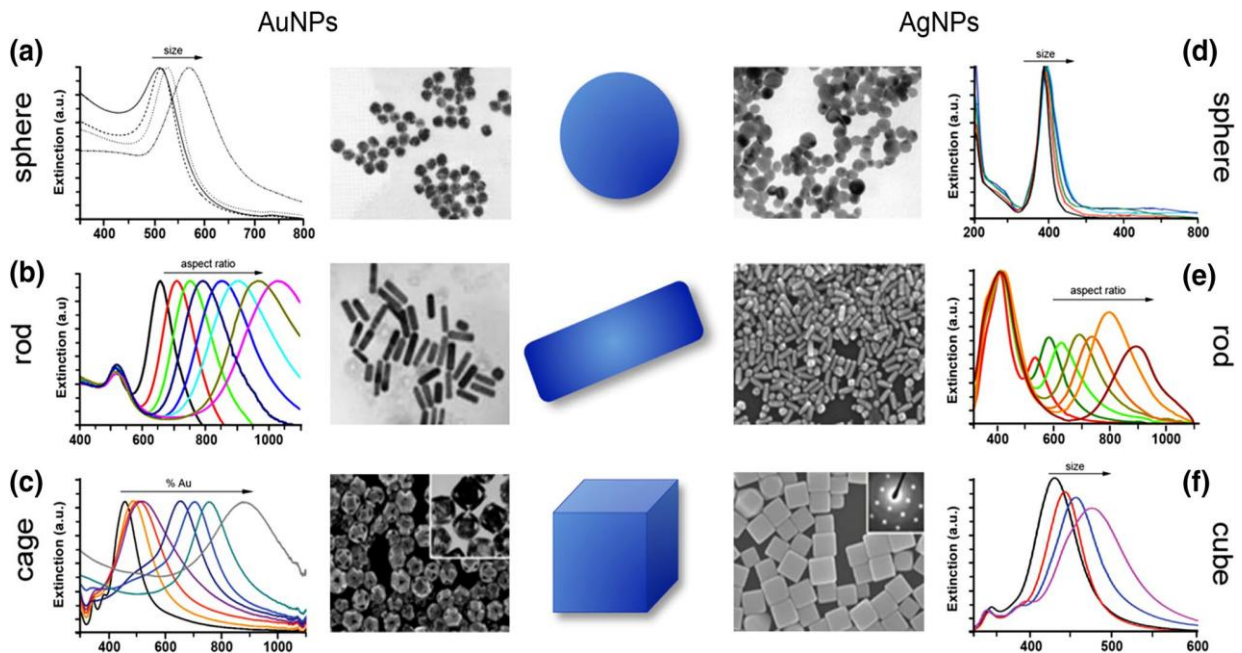


Рис.1.4. ТЕМ-зображення та спектри екстинкції сферичних наночастинок Au (*a*) та Ag (*d*), наночиліндрів Au (*b*) та Ag(*e*), а також нанокубів Au (*c*) та Ag (*f*) з різними розмірами [36]

Окрім вивчення залежності оптичних параметрів наноструктур від їх розмірів, властивостей середовища та морфології, у науковій літературі також приведено ряд досліджень проміжних перехідних геометрій наноструктур від сфер до багатогранників [37, 38]. Наноструктури неправильної геометрії можуть

утворюватися на практиці як при плановому процесі модифікації форми, так і в результаті кристалізації чи плавлення наноструктур [39]. Таким чином, відслідковування динаміки оптичних спектрів при таких процесах дозволяє вдосконалити кероване виготовлення наноструктур.

У праці [40] представлено результати моделювання оптичних параметрів наноб'єктів срібла у формі куба та декаедра, а також, їх проміжних модифікацій при переході до сферичної форми. Такими модифікаціями вважаються відсікання вершин фігури площиною, що перпендикулярна лінії, яка проведена від центру наноб'єкта до цієї вершини. На рис.1.5 показано результати розрахунку нормованих перерізів екстинкції куба, сфери та їх проміжних модифікацій. При чому, розрахунки проведені для наноструктур у середовищі з показником заломлення 1.47, а їх об'єм рівний сфері з радіусом 2.2 нм.

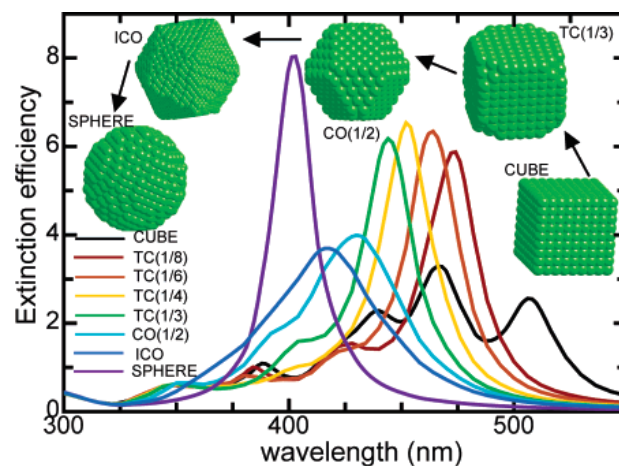


Рис.1.5. Спектри екстинкції правильного нанокуба Ag та його усічених морфологій [40]

З рис.1.5 видно, що навіть найменше відхилення від правильної форми куба призводить до суттєвого зміщення його піку екстинкції у короткохвильову область спектру. Окрім цього, по мірі відсікання вершин куба амплітуда та ширина основних піків екстинкції збільшується. Так, ширина на половині максимуму для модифікації TC(1/8) становить близько 70 нм, тоді як для CO(1/2) становить 115 нм. Це означає, що вторинні резонанси не зникають, а наближаються до основного піку, утворюючи більш широкі спектри екстинкції.

Результати моделювання модифікацій нанодекаедра, що складається з 10 плоских трикутних граней, приведено на рис.1.6. Автори стверджують, що існує два можливі напрямки зміни морфології нанодекаедра [40]. У першому випадку, коли відсікання вершин нанодекаедра досягає максимального значення, формується морфологія з формою зірки. Інший можливий варіант, який часто спостерігається, відповідає формуванню округлого п'ятикутного нанодекаедра з мінімальною кількістю варіантів відсікання вершин. Це призводить до зменшення кількості граней нанодекаедра і спричиняє формування сфери. В цьому випадку видно, що зміна декаедричної форми до сферичної призводить до зміщення піку екстинкції у короткохвильову область до 400 нм, що характерно для сферичних наночастинок срібла (рис.1.6). При зміні форми нанодекаедра до зірки, пік екстинкції зміщується у протилежну, довгохвильову область (775 нм), а його амплітуда зменшується.

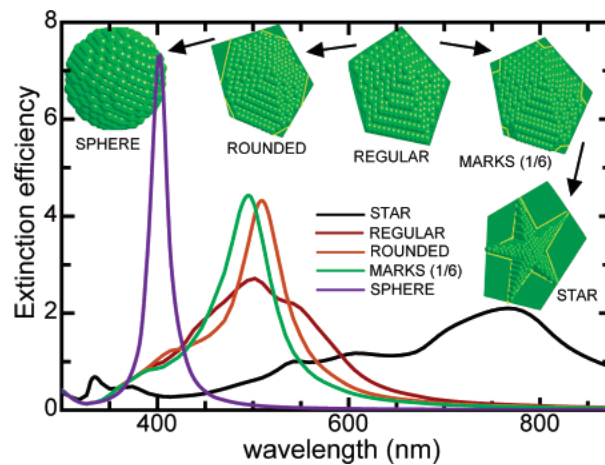


Рис.1.6. Спектри екстинкції правильного декаедра Ag та його усічених морфологій [40]

Отже, визначення методів та умов виготовлення плазмонних наноструктур, що дозволяють контролювати їх розміри, форму, концентрацію та властивості середовища є надзвичайно важливим завданням. Адже завдяки контролю цих параметрів можна налаштовувати робочий діапазон довжин хвиль наноструктур та забезпечити їх максимально ефективне використання у будь-яких галузях діяльності людини як самостійних об'єктів, так і у складі гібридних метал-напівпровідникових наносистем.

1.3. Взаємодія оптичного випромінювання з напівпровідниковими та метал-напівпровідниковими наносистемами

За останні десятиліття фотокаталітичні перетворення за участю напівпровідникових нанокаталізаторів привернули увагу дослідників із області фотоніки, хімії та біомедицини [41]. Використання перспективних матеріалів, таких як функціональні наночастинки в якості каталізаторів дає можливість застосовувати їх в різних областях науки та виробництва, зокрема для виготовлення самоочисних поверхонь (вікна, посуд, стіни), очищення навколишнього середовища, для знешкодження ракових клітин [42], виготовлення сонячних батарей, фотонних функціональних матеріалів для сучасних оптичних приладів, газових сенсорів, абсорбентів для накопичення та зберігання водню, тощо. Значний інтерес до гетерогенних фотокаталітичних процесів викликаний декількома факторами. По-перше, фотокаталізатори під впливом світлового випромінювання здатні ефективно функціонувати, що дає можливість використовувати сонячне випромінювання для проведення різних хімічних реакцій. По-друге, фотокаталітичні реакції можуть протікати з високою швидкістю навіть при порівняно низьких значеннях температури. І, нарешті, встановлено, що фотокаталітичне окислення здатне зруйнувати будь-які органічні сполуки до неорганічних, що може бути досить ефективно використано для очищення навколишнього середовища від шкідливих речовин [43].

Світовий досвід досліджень в області фотокаталізу показує, що у вказаному переліку застосувань домінуючим каталізатором фотопроесів є діоксид титану, завдяки своїй високій хімічній та біологічній стабільності, високій ефективності і відносно низькій вартості [44]. Унікальні властивості діоксиду титану та його здатність до фотокаталітичного розкладу токсичних сполук здобули світове визнання [45]. Фотокаталітична та бактерицидна активність діоксиду титану відрізняється в залежності від методу виготовлення та фази TiO_2 (анатаз, рутил, брукіт). Фаза анатазу, порівняно з іншими фази TiO_2 , характеризується кращою стабільністю, фотокаталітичною та антибактеріальною дією через високу

кристалічність та велику питому поверхню. Ці параметри є визначальними у фотокаталітичних реакціях [46].

Механізм дії діоксиду титану як фотокаталізатора показано на рис. 1.7. Напівпровідник TiO_2 бомбардується фотонами ($h\nu$) з довжиною хвилі 320-400 нм (УФ-діапазон), які спричиняють перехід електронів (e^-) на поверхні фотокаталізатора у збуджений стан.

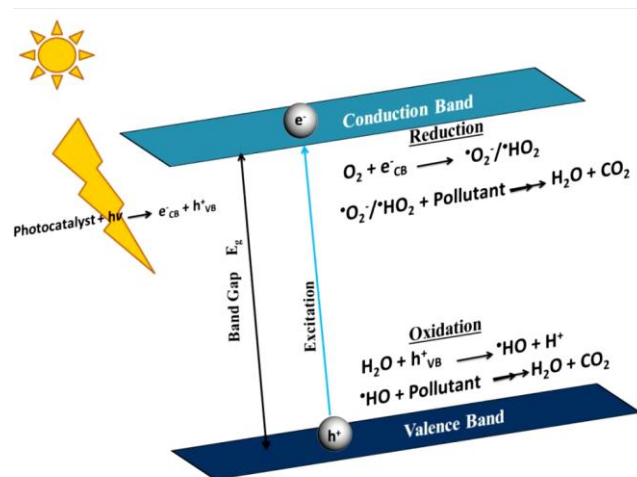


Рис.1.7. Механізм фотокаталізу [47]

Якщо енергія фотонів більша ширини забороненої зони BG (3.2 eV для анатазу TiO_2), то e^- переходить із валентної зони (VB) в зону провідності CB, а у валентній зоні залишається позитивно заряджена «дірка» h^+ [47]:



Збуджені електрони реагують з адсорбованим на поверхні TiO_2 киснем (O_2), та утворюють супероксидні радикали $\cdot\text{O}_2^-$ (рівняння (1.8)), або гідропероксидні радикали $\cdot\text{HO}_2$ (рис.1.7). Ці реакційноздатні види кисню використовуються для деградації забруднюючих речовин у воді (H_2O) та вуглекислого газу (CO_2). Супероксидні радикали також можуть використовуватися для вторинних етапів деградації, коли «дірка» реагує з водою (окислення води), або з будь-якою адсорбованою органічною речовиною [48]. Ця реакція генерує гідроксильні

радикали $\bullet\text{OH}$, які здатні окислювати будь-яку органічну сполуку утворюючи H_2O , CO_2 та іони водню H^+ (рівняння (1.9)).



Хоча точний механізм фотокаталізу може дещо відрізнятись в залежності від використовуваних матеріалів, однак технологія, як правило, відповідає окислювально-відновній реакції електронів та дірок.

Однак, одними із недоліків TiO_2 як фотокаталізатора є те, що поглинання світла, як і фотохімічна активність, знаходиться в УФ - області спектру ($\lambda < 400$ нм). Це призводить до його низької ефективності під впливом видимого випромінювання, оскільки УФ-частина спектру складає лише 7 % сонячної енергії, в той час як на видимий діапазон припадає 48 % енергії. Для вирішення багатьох прикладних завдань використання ультрафіолетового світла стає проблемою. Тому, практичне використання вимагає покращення фотокаталітичної активності TiO_2 у видимому спектральному діапазоні.

Підвищити фотокаталітичну дію діоксиду титану у видимому діапазоні та розширити робочий діапазон довжин хвиль можна за рахунок його легування домішками, або утворенням гібридних наносистем, що базуються на взаємодії TiO_2 із чутливими у видимій області наночастинками благородних металів.

1.3.1. Сенсibilізація TiO_2 до видимого діапазону методом легування

Перспективними є результати ряду робіт пов'язаних із розробкою технологічних умов одержання нанодисперсних порошоків TiO_2 для фотокаталізу, легуваних неметалами, зокрема вуглецем [49], сульфуром [50], фтором [51], нітрогеном [52] та ін. Леговані матеріали можуть змінювати структуру та властивості діоксиду титану та покращити його фотокаталітичну дію шляхом звуження енергетичної щілини між валентною зоною та зоною провідності (рис. 1.8).

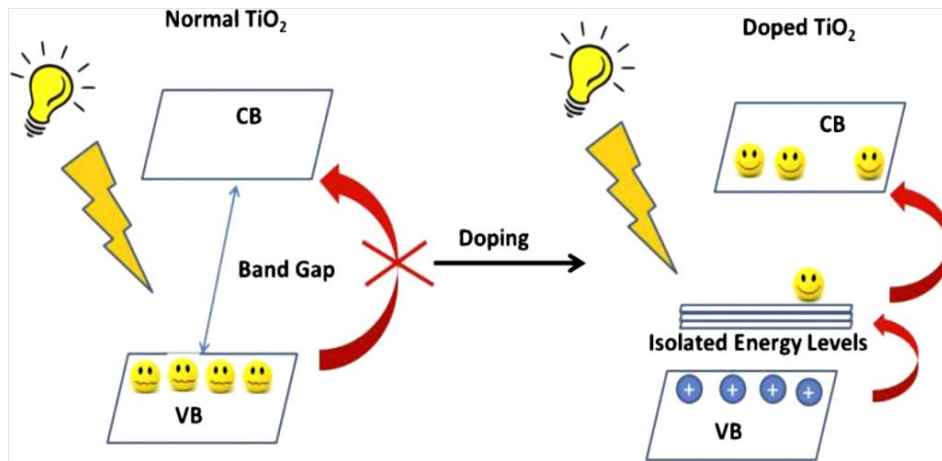


Рис.1.8. Загальний принцип звуження забороненої зони напівпровідника за допомогою його легування домішками [53]

Зокрема, легування діоксиду титану сіркою значно підвищує його фотокаталітичну активність, звужує ширину забороненої зони і забезпечує сенсibilізацію його світлопоглинання у видимий діапазон спектру (500 – 550 нм). Фізико-хімічні властивості та активність легованих фотокаталізаторів залежать від фазового складу TiO_2 питомої поверхні, валентного стану атомів S (S^{4+} чи S^{6+}) та рН середовища. Поглинання видимого світла S-легованим TiO_2 пояснюється змішуванням станів O 2p та S 3p [54, 55]. З іншого боку, недавні дослідження пояснили звуження забороненої зони утворенням домішкових станів S 3p над валентною зоною [56]. Утворення рівня S 3p на 0.38 eV над валентною зоною було визначено у випадку катіонного S-легованого TiO_2 [57].

В порівнянні з нелегованим TiO_2 , легований сіркою діоксид титану характеризується значно вищою каталітичною активністю та здатністю впливати на молекулярну структуру органічних речовин під впливом видимого світла. Легування домішкою S діоксиду титану ефективно впливає на поверхневі реакції, адсорбуючи катіони органічних барвників на поверхні легованого TiO_2 та утворюючи делокалізований стан в забороненій зоні, що призводить до посиленої об'ємної реакції розчину за рахунок збільшення поглинання видимого світла.

Зокрема, використання діоксиду титану легованого сіркою в якості фотокаталітичних матеріалів є досить перспективним напрямком в області охорони навколишнього середовища та має велику перевагу у його використанні в медицині, оскільки ці речовини мають високу біосумісність з біологічними

об'єктами та не є токсичними. Також перспективним є використання фотокаталізатора $\text{TiO}_2\text{:S}$ в галузі будівництва для самоочисних поверхонь внутрішніх стін будівель, де фактично не попадає пряме сонячне світло і відповідно немає ультрафіолетового випромінювання [57]. Застосування $\text{TiO}_2\text{:S}$ у кисневих чи водних середовищах дозволяє утворювати високоефективні радикали $\text{OH}\cdot$, які окиснюють шкідливі речовини та суттєво зменшують час напівреакції, що є важливою характеристикою для широкого практичного застосування нанофотокаталізаторів.

1.3.2. Сенсibilізація TiO_2 до видимого діапазону плазмонними металевими наночастинками

Останніми роками активно зростає кількість досліджень, спрямованих на вивчення гібридних (метал-напівпровідникових) наноструктур з контрольованими параметрами та усвідомлення складних взаємодій між їх металевою і напівпровідниковою складовою [6]. Зазвичай для підвищення фотокаталітичних властивостей фотокаталізаторів TiO_2 використовуються наночастинки благородних металів, наприклад Au, Ag, Pt чи Pd [58]. Додавання металевої складової, що характеризується резонансним поглинанням випромінювання видимого спектру, дозволяє ефективно маніпулювати властивостями фотокаталізатора та зміщувати максимум його поглинання у видиму область спектру.

ЛППР може покращувати фотокаталітичну активність TiO_2 трьома способами:

- розширення діапазону світлопоглинання TiO_2 у видимій області спектру;
- збільшення розсіювання видимого світла;
- створення електронно-діркових пар шляхом перенесення електронів з металевих наночастинок до зони провідності напівпровідників.

Як було сказано, окрім електронно-діркової рекомбінації, частина електронів у приповерхневому шарі TiO_2 взаємодіють з молекулами кисню, утворюючи кисневі радикали, а дірки у зоні провідності утворюють поверхнево зв'язані $\cdot\text{OH}$ радикали. Отже, процес розділення зарядів у TiO_2 є визначальним фактором ефективності каталітичної дії напівпровідника. Наночастинки металів на поверхні діоксиду

титану можуть виступати центрами розділення зарядів [59]. При опромінюванні напівпровідника, що знаходиться в прямому контакті з плазмонними наночастинками металів, відбувається пряме перенесення електронів від зони провідності напівпровідника до металу [60, 61].

Критичним фактором, що визначає можливість прямого перенесення електронів, є розташування рівнів Фермі металу та напівпровідника. Якщо рівні електронної енергії співпадають, то перенесення носіїв енергії з металу до напівпровідника може відбуватися навіть при енергіях, менших забороненої зони. Рівень Фермі благородних металів вищий, ніж у діоксиду титану, що призводить до ефективного перенесення фотогенерованих електронів між напівпровідником TiO_2 та частинками металу (рис. 1.9). Цей процес затримки електронів значно знижує швидкість рекомбінації пари електрон-дірка, що призводить до більш сильних фотокаталітичних реакцій [62].

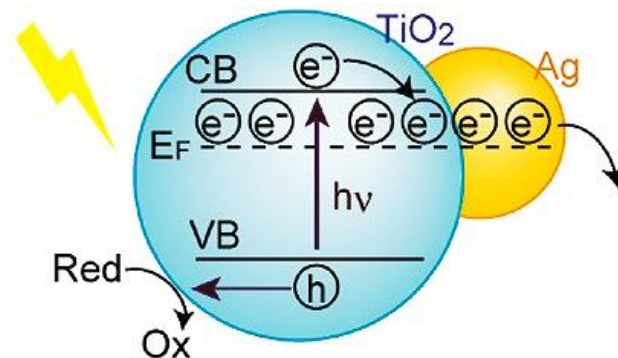


Рис.1.9. Механізм передачі електронів у TiO_2 покритому сріблом [62]

Зокрема, дослідження, представлені у праці [60] показали, що підвищення фотокаталітичної активності TiO_2 було незмінним навіть після додавання ізолюючого шару між напівпровідником та металом. Seery та ін. [63] досліджували фотокаталітичну активність модифікованого сріблом TiO_2 . Вони спостерігали активне поглинання як УФ, так і видимого світла завдяки плазмонному резонансу наносрібла. В результаті цих досліджень було зроблено висновок, що пари електрон-дірка створюються в напівпровіднику за рахунок внеску локального електромагнітного поля, опосередкованого ЛППР металевих наночастинок [64].

1.4. Висновки до першого розділу

Розглянуто сучасний стан розвитку методів керування оптичними параметрами наночастинок благородних металів шляхом контролю їх розмірів, форми, структури та параметрів оточуючого середовища. Наведено загальні уявлення про природу локалізованого поверхневого плазмонного резонансу металевих наноструктур та окреслено можливості його практичного використання у пристроях та технологіях мікро- та наносистемної техніки.

Розглянуто принципи взаємодії оптичного випромінювання з напівпровідниковими та метал-напівпровідниковими наносистемами. Проаналізовано шляхи підвищення фотокаталітичної дії напівпровідника TiO_2 . Показано, що найбільш перспективними методами сенсibilізації напівпровідникових матеріалів до видимої області спектру є його легування різного роду домішками. Також підвищення фотокаталітичної активності TiO_2 спостерігається при утворенні метал-напівпровідникових наносистем завдяки розділенню фотогенерованих пар електрон-дірка та міжфазного переносу носіїв заряду.

Показано, що незважаючи на ряд проведених досліджень шляхів керування оптичними параметрами наночастинок благородних металів, підвищення фотокаталітичної дії напівпровідників та велику кількість запропонованих методів синтезу та контролю параметрів метал-напівпровідникових наносистем, багато питань залишаються вивченими не достатньо, а практичне використання металевих та метал-напівпровідникових наноструктур у видимому діапазоні потребує подальшого вдосконалення.

РОЗДІЛ 2

МОДЕЛЮВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ З МЕТАЛЕВИМИ ТА МЕТАЛ- НАПІВПРОВІДНИКОВИМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Розуміння принципів взаємодії електромагнітного випромінювання із плазмонними наноструктурами є важливим для їх ефективного практичного використання у елементах і пристроях мікро- та наносистемної техніки, оскільки дає знання про вплив світлової хвилі на оптичні та структурні параметри наноб'єктів.

Особливістю такої взаємодії є можливість утворення поверхневих зарядових збуджень хвиль (поверхневих плазмонів чи поляритонів), властивості яких істотно відрізняються від властивостей хвиль, що поширюються у вільному просторі. Умови збудження локалізованих поверхневих плазмонних резонансів (ЛППР) визначають оптичні властивості плазмонних наноструктур. Зокрема, виникнення плазмонного резонансу призводить до значного підсилення поглинання та розсіювання електромагнітного випромінювання наноструктурами, а також до локального збільшення амплітуди поля електромагнітної хвилі поблизу поверхні та в поверхневих шарах наноструктур [11].

На інтенсивність плазмонних резонансів та їх положення на спектральній шкалі впливає ряд факторів, таких як геометрія та розмір наночастинок, ефективна маса та концентрація електронів провідності чи вплив навколишнього середовища. Отже, змінюючи ці параметри наноструктур, можна керувати плазмонними резонансами та зміщувати їх положення у задану спектральну область [65].

2.1. Моделювання оптичних параметрів плазмонних наноструктур різної просторової конфігурації.

Для дослідження впливу геометричної форми наночастинок благородних металів на їх оптичні параметри проведено моделювання поперечних перерізів оптичного поглинання та розсіювання для наноструктур сферичної форми,

наноеліпсоїдів обертання, трикутних нанопризм та нанодекаедрів, а також їх порівняння.

2.1.1. Розрахунок перерізів поглинання і розсіювання сферичних наночастинок.

Існує ряд методів отримання якісної оцінки оптичних властивостей наночастинок, зокрема є метод дискретної дипольної апроксимації (DDA), метод кінцевих різниць (FDTD), метод скінченних елементів та ін. Алгоритми розрахунку властивостей наночастинок, що покладені в основу цих методів, засновані на класичних теоріях Мі та Друде [17, 18] вимагають складного масивного апарату. Це є не зручним при використанні для складних багат шарових наноструктур. Тому, для моделювання оптичних відгуків наночастинок з оболонками використано підхід, що базується на принципі еквівалентності диполів [66], оскільки малий відносно довжин хвиль видимого діапазону розмір наноструктур часто дозволяє обмежитися дипольним наближенням [67]. У цих розрахунках поглинання та розсіювання світла частинками нанометрового масштабу визначаються величиною електростатичної поляризованості α_0 . Електростатична поляризованість в свою чергу визначається оптичною діелектричною проникністю $\varepsilon(\lambda)$, де λ – довжина хвилі у вакуумі. Отже, для малих сфер із радіусом r , які знаходяться у однорідному діелектричному середовищі (ε_m), маємо:

$$\alpha_0 = \frac{3V}{4\pi} \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = r^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (2.1)$$

де V – об'єм наночастинок, ε - діелектрична проникність матеріалу наночастинок, ε_m - діелектрична проникність середовища.

Переріз екстинкції сферичних наночастинок рівний сумі перерізів розсіювання і поглинання та розраховується за співвідношенням:

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca} , \quad (2.2)$$

де переріз поглинання C_{abs} описує поглинуту наночастинкою енергію і виражається через відношення поглинутої потужності до потоку енергії в падаючій світловій хвилі [66]:

$$C_{abs} = \frac{12\pi k \varepsilon_m \text{Im}(\varepsilon_m)}{r^3 |\varepsilon - \varepsilon_m|^2} |\alpha|^2, \quad (2.3)$$

де $k = 2\pi\sqrt{\varepsilon_h}/\lambda$ - це хвильове число навколишнього середовища, у якому перебуває наночастинка.

Переріз розсіяння C_{sca} дозволяє охарактеризувати ту частину потоку енергії, яка падає на сферу і яка після взаємодії з сферою розсіюється в різних напрямках. Тобто, C_{sca} визначається відношенням потужності розсіяного випромінювання до густини потоку падаючої хвилі:

$$C_{sca} = \frac{8\pi}{3} k^4 |\alpha|^2, \quad (2.4)$$

Перенормована поляризованість, що входить у формули для розрахунку перерізів, визначається за формулою:

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \varphi(ka) a^{-3} \alpha_0} \quad (2.5)$$

де $\varphi(ka) = 2 + 2(ika - 1) \exp(ika) \cong -(ka)^2 - i\frac{2}{3}(ka)$ - це функція, що описує радіаційне згасання.

За приведеним алгоритмом розрахунку проведено моделювання перерізів поглинання та розсіювання сферичних наночастинок благородних металів, зокрема Ag, Au та Cu, значення діелектричної проникності яких використано з роботи [68].

На першому етапі досліджень проведено вивчення впливу зміни радіуса сферичної наночастинок срібла на спектральне положення плазмонного резонансу та його амплітуду. Результати моделювання представлено на рис. 2.1 [67].

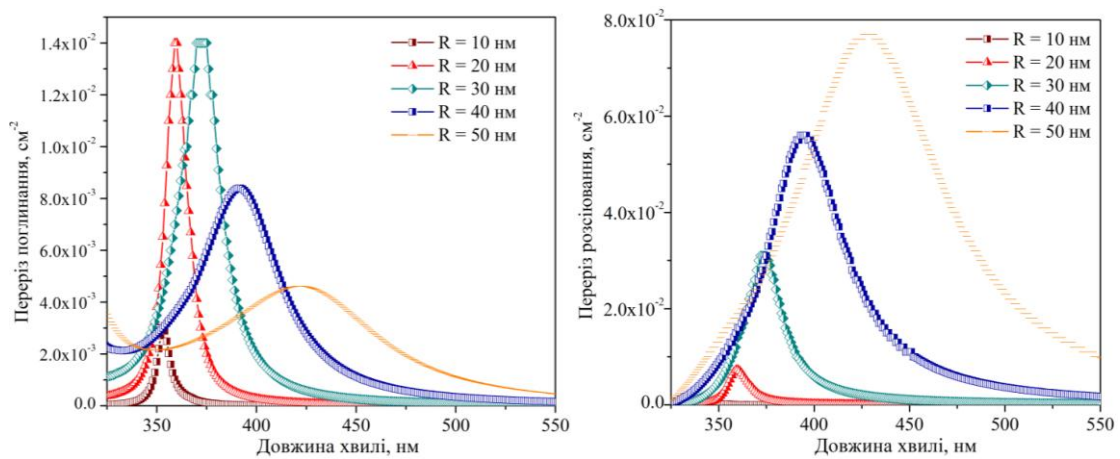


Рис.2.1. Перерізи поглинання та розсіювання сферичних наночастинок Ag різного радіуса, що знаходиться у середовищі з показником заломлення 1,0027

Як видно з рис. 2.1, положення піків поглинання та розсіювання на спектральній шкалі практично не змінюється для наночастинок менших за 20 нм. При збільшенні розміру наночастинок положення плазмонного піку зміщується в область більших довжин хвиль. Крім того, спектральна крива значно розширюється.

Результати дослідження впливу показника заломлення середовища на спектральне положення та амплітуду плазмонного резонансу сферичних наночастинок срібла показано на рис. 2.2.

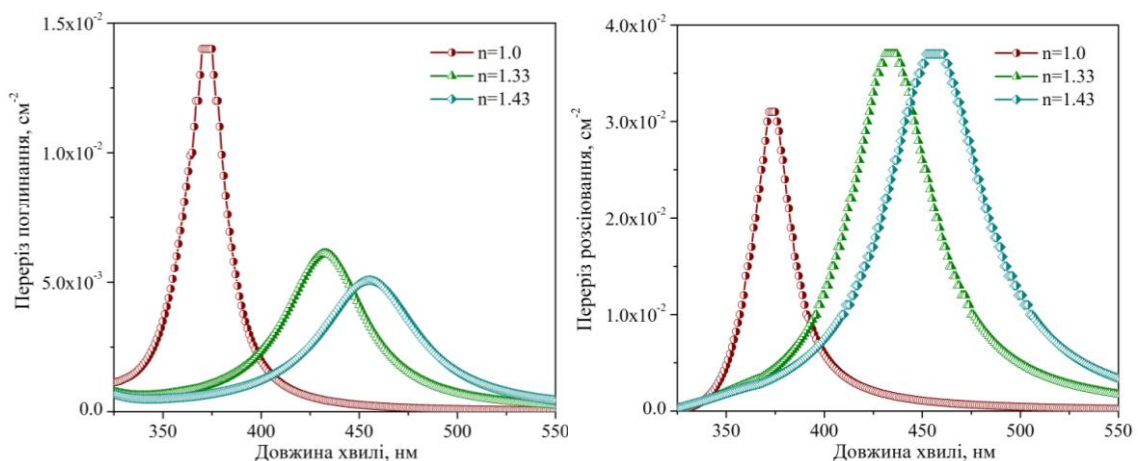


Рис.2.2. Перерізи поглинання та розсіювання сферичних наночастинок Ag з радіусом 30 нм, що знаходиться у різних середовищах

Пік поглинання наночастинок срібла з радіусом 30 нм, що знаходяться в повітрі, відповідає довжині хвилі 370 нм, у водному середовищі ($n = 1.33$) цей пік

знаходиться на довжині хвилі 430 нм, а у середовищі з показником заломлення 1,43 пік знаходиться на довжині хвилі 460 нм. Отже, з отриманих результатів видно, що оптичні параметри наночастинок срібла чутливі до змін навколишнього середовища.

Наступним етапом роботи є дослідження оптичних відгуків сферичних наночастинок золота та міді. Як і для наночастинок срібла, амплітуда, півширина плазмонних піків поглинання та розсіювання випромінювання сферичними наночастинами золота та їх положення на спектральній шкалі змінюється із зміною розміру наночастинок (рис. 2.3). Однак, у випадку наночастинок золота, зі збільшенням радіусів піки поглинання та розсіювання зсуваються в область більших довжин хвиль значно менше. З рис. 2.3 видно, що збільшення радіуса наночастинок Au від 10 до 50 нм призводить до зсуву піку плазмонного поглинання на 55 нм, коли аналогічні зміни розміну наночастинок Ag спричинили зсув піку поглинання на 70 нм (рис. 2.1).

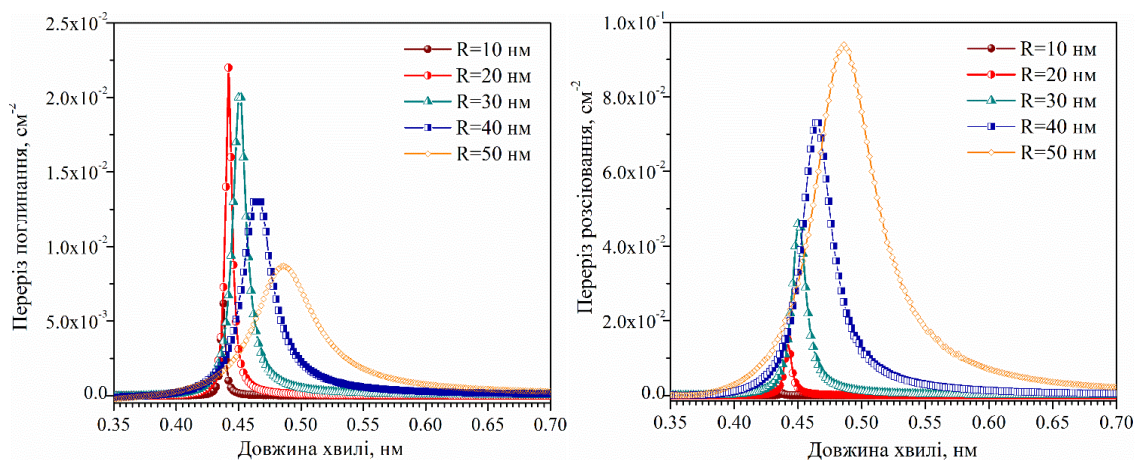


Рис. 2.3. Перерізи поглинання та розсіювання сферичних наночастинок Au різного розміру, що знаходиться у середовищі з показником заломлення 1,0027

Знайдемо чутливість оптичних відгуків наночастинок Au до змін навколишнього середовища. На рис. 2.4 показано, що зміна показника заломлення середовища, в якому знаходяться наночастинок, призводить до зсуву піків поглинання та розсіювання у довгохвильову область. Причому, для наночастинок золота зміна показника заломлення від 1 до 1.43 спричиняє зсув піку поглинання на 80 нм, в той час як для наночастинок срібла цей зсув становить 90 нм (рис. 2.2).

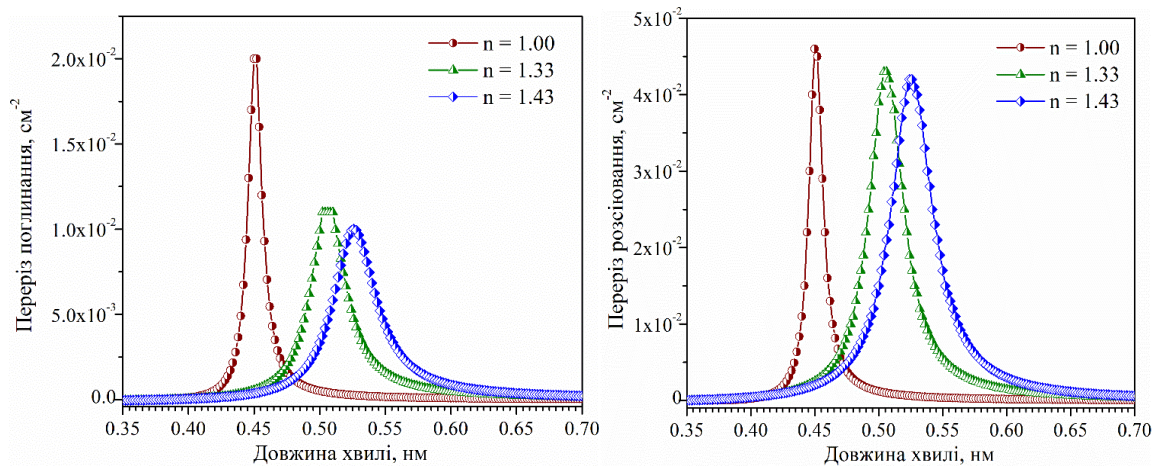


Рис.2.4. Перерізи поглинання та розсіювання сферичних наночастинок Au з радіусом 30 нм, що знаходиться у різних середовищах

Щодо сферичних наночастинок Cu, збільшення їх радіусу від 10 до 50 нм призводить до значного зростання інтенсивності піків поглинання та розсіювання (рис. 2.5). Проте, варто зазначити, що спектри поглинання не є настільки яскраво вираженими, як у випадку золотих чи срібних наночастинок. Зсув цих піків по спектральній шкалі становить всього 7 нм, причому, на відміну від наночастинок срібла та золота, піки поглинання та розсіювання наночастинок міді зміщуються в область коротших довжин хвиль.

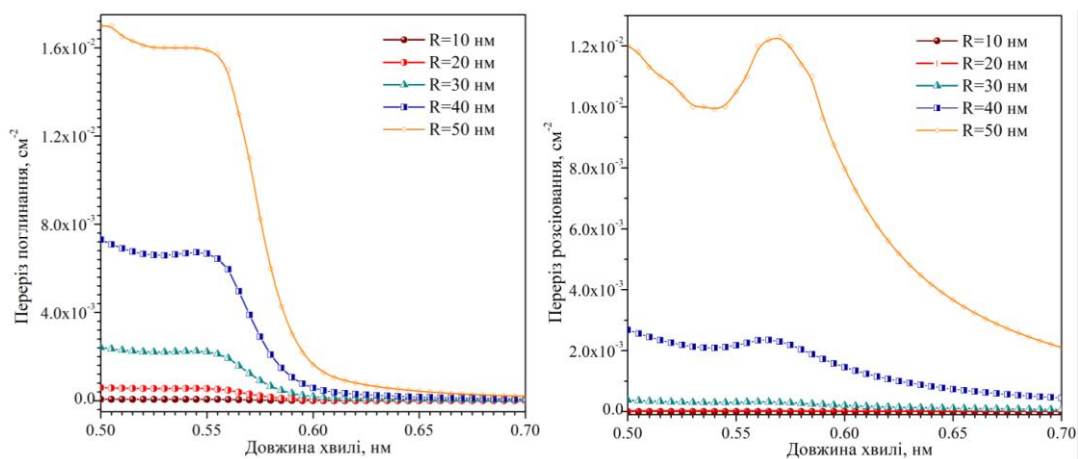


Рис.2.5. Перерізи поглинання та розсіювання сферичних наночастинок Cu різного розміру, що знаходиться у середовищі з показником заломлення 1,0027

Така ж ситуація спостерігається при дослідженні впливу навколишнього середовища на оптичний відгук наночастинок міді (рис. 2.6). Збільшення показника

заломлення середовища призводить до зростання інтенсивності піків поглинання та розсіювання при мінімальному їх зміщенні по спектральній шкалі.

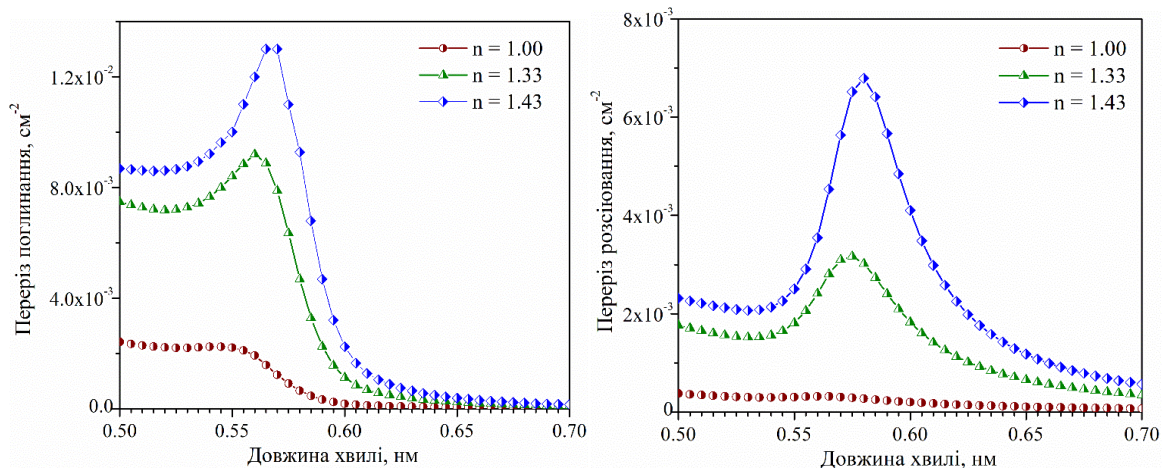


Рис.2.6. Перерізи поглинання та розсіювання сферичних наночастинок Cu з радіусом 30 нм, що знаходиться у різних середовищах

Отож, з отриманих результатів випливає, що оптичний відгук сферичних наночастинок срібла найбільш чутливий до змін розміру частинок та навколишнього середовища.

2.1.2. Розрахунок перерізів поглинання і розсіювання наноеліпсоїдів обертання.

Оскільки, на практиці виготовити наноструктури ідеально сферичної форми важко, то наступним кроком досліджень було моделювання оптичних відгуків наноеліпсоїда обертання.

Опис оптичних властивостей наноеліпсоїда з півосями a , b c (рис. 2.7) проводився за допомогою розв'язку хвильового рівняння потенціалу в еліптичних координатах. У загальному випадку, коли півосі наноеліпсоїда не є рівними ($a \neq b \neq c$), він характеризується трьома поляризованостями, що відповідають орієнтації електромагнітного поля вздовж кожної з його осей [69]:

$$\delta_i = 4\pi abc \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{3\varepsilon_h + 3L_i(\varepsilon_p - \varepsilon_h)}, \quad (2.6)$$

де i – відповідає орієнтації електромагнітного поля вздовж осей наноеліпсоїда a , b , c ; ε_p та ε_h – діелектричні проникності матеріалів еліпсоїда та навколишнього середовища відповідно.

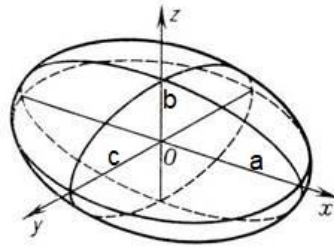


Рис. 2.7. Геометрія наноеліпсоїда

Геометричний фактор L можна знайти із співвідношення:

$$L_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dx}{(z_i^2+x)\sqrt{(a^2+x)(b^2+x)(c^2+x)}}, \quad z_i = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Припускаємо, що наночастинки в середовищі деформовані випадково, тобто орієнтація наноеліпсоїдів не є постійною. Для такого випадку використано усереднене рівняннями для розрахунку перерізів поглинання C_{abs} та розсіювання C_{csa} :

$$C_{abs} = k \operatorname{Im} \left(\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \delta_i \right) \quad C_{csa} = \frac{k^4}{18\pi} \left| \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \delta_i \right|^2 \quad (2.8)$$

Дослідження впливу співвідношення розміру півосей наноеліпсоїда Ag на спектральне положення і амплітуду плазмонного резонансу показало, що деформація (видовження) сферичної наночастинки приводить до виникнення додаткового піку поглинання та розсіювання [70, 71]. Рис. 2.8 показує, що відстань між цими піками залежить від величини деформації: чим більша деформація тим більша відстань між піками. Розщеплення піків поглинання та розсіювання пояснюється наявністю в такого типу структур двох типів резонансів, а саме поперечного локалізованого поверхневого плазмонного резонансу, що зазвичай

знаходиться на менших довжинах хвиль і майже не залежить від співвідношення сторін та поздовжнього ЛППР, що проявляється на більших довжинах хвиль [72].

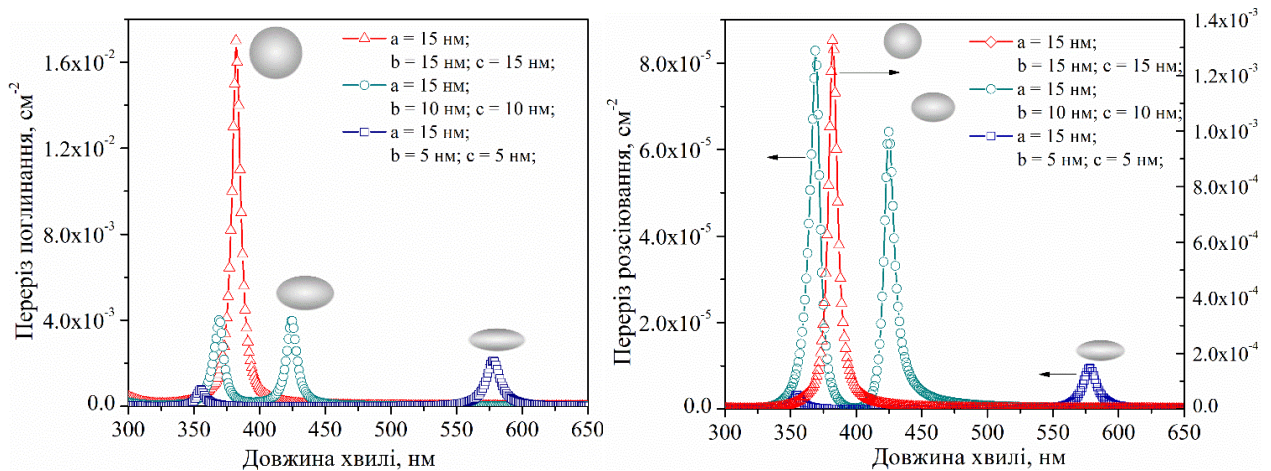


Рис. 2.8. Вплив співвідношення розміру півосей на спектральні характеристики наноеліпсоїда Ag, що знаходиться середовищі з показником заломлення 1.33

Для наноеліпсоїдів із золота спостерігається аналогічне розщеплення піків поглинання та розсіювання при відхиленні їх форми від сферичної (рис. 2.9).

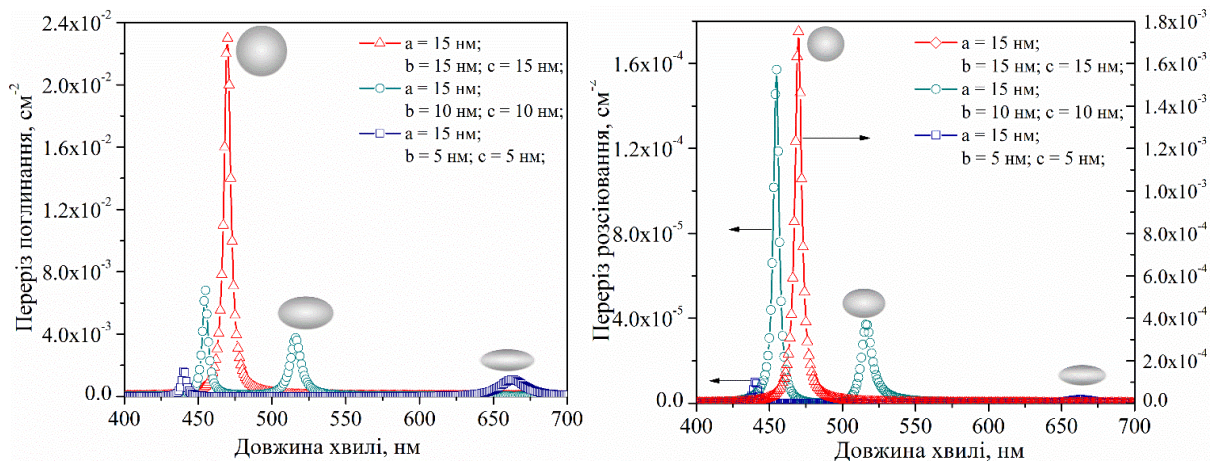


Рис. 2.9. Вплив співвідношення розміру півосей на спектральні характеристики наноеліпсоїдів Au, що знаходяться у середовищі з показником заломлення 1.33

2.1.3. Моделювання перерізів поглинання і розсіювання нанопризм та нанодекаедрів

Для проведення теоретичних досліджень оптичних властивостей наноструктур складної форми необхідно використовувати наближені методи обчислень. Одним з найбільш використовуваних методів для вирішення такого завдання є метод

дискретної дипольної апроксимації (ДДА). Цей метод є потужним та гнучким інструментом для дослідження взаємодії наночастинок з електромагнітним випромінюванням та визначення поглинання та розсіювання випромінювання наночастинок довільної форми. Метод ДДА базується на припущенні про те, що діелектричні властивості наночастинок, а також її взаємодія з падаючим електромагнітним полем, безпосередньо пов'язані з поляризованістю складових масиву диполів [73].

Програмна реалізація методу ДДА представлена у вільному доступі та має назву DDSCAT [74]. Метод ДДА може бути використаний для моделювання оптичних властивостей наноструктур довільної морфології порівняно із загальноприйнятим підходом для вивчення поведінки світла на основі теорії Максвелла, який використовується для нанооб'єктів з обмеженою простою геометрією [75]. DDA дискредитує нанооб'єкти на набір диполів (поляризовані точки). Таким чином, взаємодія світла із кожною з таких поляризованих точок визначається окремо. Кількісними характеристиками, що розраховуються у DDSCAT, є коефіцієнт ефективного поглинання Q_{abs} та коефіцієнт ефективного розсіювання Q_{sca} [75], які розраховуються на основі виразів:

$$Q_{abs} = C_{abs} / \pi a_{eff}^2 \quad Q_{sca} = C_{sca} / \pi a_{eff}^2, \quad (2.9)$$

де $a_{eff} = ((3V) / (4\pi))^{1/3}$ – це ефективний радіус, V – це об'єм заданого нанооб'єкта.

В межах даного дослідження проведено моделювання спектрів екстинкції металевих наноструктур декаедричної та призматичної форм та проведено їх порівняння із сферичними наночастинами [76].

На рис. 2.10 представлено результати розрахунку коефіцієнтів ефективної екстинкції сферичних наночастинок благородних металів (Ag, Au та Pt) з ефективним діаметром 50 нм. Максимальне значення коефіцієнта ефективної екстинкції сферичних наночастинок срібла отримано на довжині хвилі 421 нм. Пік спектра коефіцієнта екстинкції наночастинок золота є менш інтенсивним і

знаходиться на довжині хвилі 536 нм. Спектр екстинкції наночастинки платини є достатньо широкою смугою з максимумом на довжині хвилі 315 нм, амплітуда якої плавно зменшується зі збільшенням довжини хвилі.

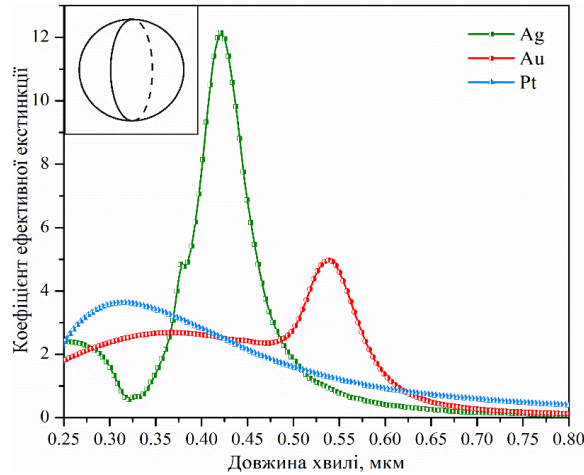


Рис.2.10. Коефіцієнти ефективної екстинкції сферичних наночастинок Ag, Au та Pt діаметром 50 нм розміщених в середовищі з показником заломлення 1.33

На рис. 2.11 представлені залежності ефективної екстинкції від довжини хвилі для наночастинок благородних металів, що мають форму трикутної призми з довжиною ребра основи 50 нм та висотою 20 нм, розміщених в середовищі з показником заломлення 1.33.

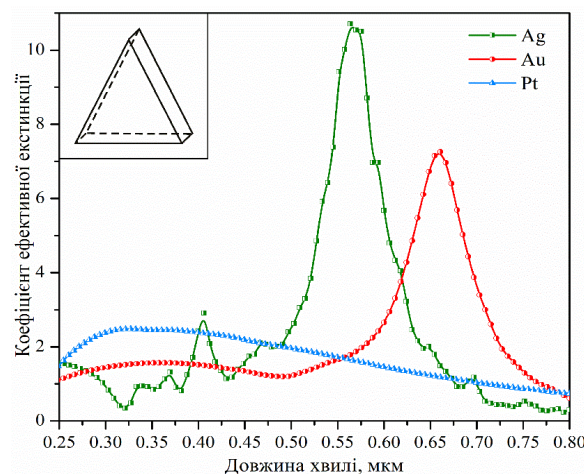


Рис.2.11. Спектри ефективної екстинкції трикутних нанопризм Ag, Au та Pt з довжиною ребра основи 50 нм та висотою 20 нм, розміщених в середовищі з показником заломлення 1.33

Як свідчать отримані результати (рис. 2.11), спектр екстинкції нанопризми срібла характеризується інтенсивним піком на довжині хвилі 564 нм. Для нанопризми золота спостерігається також один чітко виражений пік на довжині хвилі 661 нм, проте меншої інтенсивності. Нанопризма платини має досить широкий спектр екстинкції положення піку якого практично не змінюється в порівнянні з наночастинками сферичної форми.

Результати моделювання спектрів ефективної екстинкції одиничних наночастинок Au, Ag і Pt декаедричної форми, вписаної в коло діаметром 50 нм приведено на рис. 2.12. Для спектрів екстинкції нанодекаедрів Ag і Au помітна наявність двох резонансних піків: основний пік, що відповідає дипольному резонансу при 625 нм для Ag і 730 нм для Au і менш інтенсивний квадрупольний резонанс при 510 нм і 615 нм відповідно.

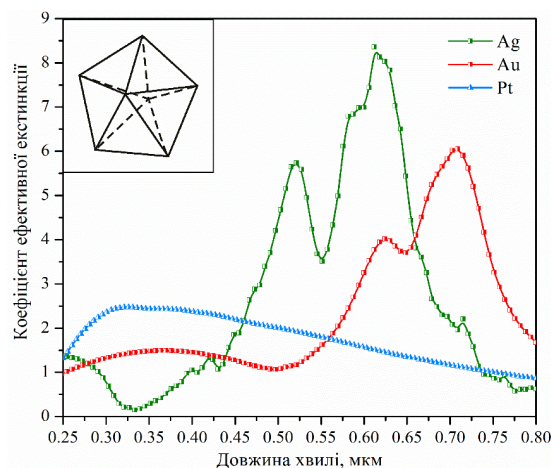


Рис.2.12. Спектри ефективної екстинкції декаедричних наноструктур Ag, Au і Pt діаметром 50 нм. Показник заломлення середовища становить 1.33

Помітно, що більш інтенсивні піки зміщені в довгохвильову область спектру у порівнянні з наночастинками сферичної форми. Як і в попередніх випадках, ефективність екстинкції для нанодекаедра Pt має широкий спектр без значного зміщення резонансного піку.

Таким чином, з отриманих результатів бачимо, що зміна форми наночастинок не завжди приводить до значних змін у положенні піку, амплітуді та ширині спектру ефективної екстинкції. А отже, оптичні характеристики в першу чергу визначатимуться природою досліджуваного матеріалу.

2.2. Моделювання оптичних параметрів наноструктур ядро-оболонка

Оптичні властивості нанооболонки у вигляді двошарової сфери зручно визначати за допомогою описано вище методу дипольної еквівалентності, який полягає у знаходженні поляризованості наночастинок через їх еквівалентні проникності [77]. Положення ЛПР нанооболонки визначається співвідношенням товщини оболонки до розміру ядра, їх діелектричними функціями та параметрами навколишнього середовища.

Для частинки радіусом r_1 в середовищі з проникністю ε_m та з еквівалентною поляризацією α_{av} , еквівалентна усереднена проникність $\varepsilon_{av}^{(1)}$ визначається за аналогією з рівнянням (2.1):

$$\alpha_{av}^{(1)} = r_1^3 \frac{\varepsilon_{av}^{(1)} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{av}^{(1)} + 2\varepsilon_m} \quad (2.10)$$

За методом дипольної еквівалентності отримуємо рівність, що визначає еквівалентну проникність наночастинки $\varepsilon_{av}^{(2)}$:

$$r_1^3 \frac{\varepsilon_{av}^{(1)} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{av}^{(1)} + 2\varepsilon_m} = r_2^3 \frac{\varepsilon_{av}^{(2)} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{av}^{(2)} + 2\varepsilon_2} \quad (2.11)$$

Визначення усередненої поляризації наночастинок проводиться з виразу [67]:

$$\alpha_{av}^{(2)} = a_2^3 \frac{\varepsilon_{av}^{(2)} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{av}^{(2)} + 2\varepsilon_m} \quad (2.12)$$

Отже, співвідношення ядро-оболонка для двошарової наночастинки знаходимо з виразу:

$$f_{12} = \frac{r_1^3}{r_2^3}, \quad (2.13)$$

де r_1 – радіус ядра; r_2 – радіус оболонки.

Усереднена поляризація наночастинки α_{12} визначається за наступним рівнянням:

$$\alpha_{12} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}, \quad (2.14)$$

де ε_1 – діелектрична проникність ядра; ε_2 – діелектрична проникність оболонки.

Отже, діелектрична проникність еквівалентної частинки $\varepsilon_{av}^{(2)}$ рівна:

$$\varepsilon_{av}^{(2)} = \frac{\varepsilon_2(1+2f_{12}\alpha_{12})}{(1-2f_{12}\alpha_{12})} \quad (2.15)$$

Перерізи поглинання C_{abs} і розсіювання C_{sca} для двошарових наночастинок матимуть вигляд:

$$C_{abs} = \frac{12\pi k \varepsilon_m \text{Im}(\varepsilon_m)}{r^3 |\varepsilon - \varepsilon_m|^2} \left| \alpha_{av}^{(2)} \right|^2 \quad C_{sca} = \frac{8\pi}{3} k^4 \left| \alpha_{av}^{(2)} \right|^2 \quad (2.16)$$

Базуючись на приведеному вище розрахунку оптичного відгуку наночастинок за методом дипольної еквівалентності рекурентно продовжено та отримано наступні формули для розрахунку перерізів поглинання та розсіяння три- та чотиришарових нанооболонки сферичної форми [78].

Формула для розрахунку перенормованої поляризованості тришарових нанооболонки має наступний вигляд:

$$\alpha_{23} = \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_2}{\varepsilon_3 + 2 \cdot \varepsilon_2}. \quad (2.17)$$

Для еквівалентної діелектричної проникності тришарової нанооболонки ефективна діелектрична проникність рівна [78]:

$$\varepsilon_{23} = \varepsilon_2 \cdot \frac{1+2 \cdot f_{23} \cdot \alpha_{23}}{1-2 \cdot f_{23} \cdot \alpha_{23}}, \quad (2.18)$$

де

$$f_{23} = \frac{r_2^3}{r_3^3}$$

Для усередненої поляризованості отримуємо вираз:

$$\alpha_3 = r_3^3 \cdot \frac{\varepsilon_{23} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{23} + 2 \cdot \varepsilon_m} \quad (2.19)$$

Так, для тришарових нанооболонок розрахунок перерізів поглинання (C_{abs}) та розсіяння (C_{sca}) випромінювання наночастинкою проводиться за допомогою співвідношень:

$$C_{abs} = \frac{12\pi k}{r_3^3} \cdot \frac{\varepsilon_m \cdot \text{Im}(\varepsilon_{23})}{(\text{Re}(\varepsilon_{23}) - \varepsilon_m)^2} \cdot |\alpha_3|^2 \quad C_{sca} = \frac{8\pi}{3} \cdot k^4 \cdot |\alpha_3|^2 \quad (2.20)$$

Для чотиришарових сферичних нанооболонок результуючі формули для розрахунку перерізів поглинання (C_{abs}) та розсіяння (C_{sca}) випромінювання мають вигляд:

$$C_{abs} = \frac{12\pi k}{r_4^3} \cdot \frac{\varepsilon_m \text{Im}(\varepsilon_{34})}{(\text{Re}(\varepsilon_{34}) - \varepsilon_m)^2} |\alpha_4|^2 \quad C_{sca} = \frac{8\pi}{3} k^4 |\alpha_4|^2 \quad (2.21)$$

2.2.1. Оптичні властивості метал-напівпровідникових нанооболонок різної геометрії.

Беручи до уваги вище наведені формули (2.10 – 2.21), змодельовано оптичні характеристики наноструктур типу напівпровідникове ядро/металева оболонка та металеве ядро – напівпровідникова оболонка. Моделювання оптичних характеристик наноструктур дозволяє не тільки визначати їх оптимальні геометричні параметри, а й дає можливість дослідити вплив матеріалів ядра та оболонки на положення смуги плазмонного резонансу у спектральному діапазоні.

У випадку напівпровідникове ядро - металева оболонка (рис. 2.13), як матеріал ядра для розрахунку обрано діоксид титану (TiO_2), показник заломлення якого використано з праці [79], а в якості оболонки використано Ag показник заломлення якого використано з праці [80].

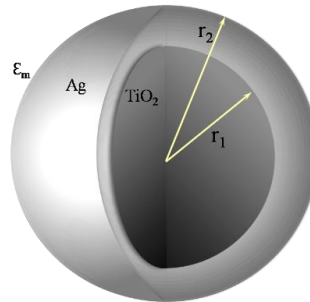


Рис.2.13. Сферична нанооболонка Ag/ TiO_2

Дослідження залежності положення та інтенсивності плазмонного резонансу від змін товщини металевої оболонки показало, що така наноструктура буде характеризуватися двома піками екстинкції (поглинання та розсіювання). Можна припустити, що два піки екстинкції з'являються внаслідок збудження локалізованих плазмонів на двох інтерфейсах – срібло/діоксид титану та срібло/середовище, що оточує нанооболонку [81].

Як показано на рис. 2.14, положення першого резонансного піку, який знаходиться на довжині хвилі близько 330 нм, практично не чутливий до зміни товщини оболонки, оскільки зсув в область довгих хвиль становить 1 – 2 нм. У цьому випадку змінюється лише амплітуда. Другий резонансний пік при збільшенні товщини оболонки зміщується у короткохвильову область. Причому, положення резонансного піку для оболонки товщиною 1 нм становить приблизно 1090 нм, для оболонки товщиною 6 нм пік знаходиться на довжині хвилі 540 нм.

Можна припустити, що обидва піки будуть суміщені, коли товщина оболонки збільшиться до деякого критичного значення. Така наноструктура матиме характеристики, схожі до звичайних наночастинок срібла. Таким чином, в наноструктурі напівпровідник - метал властивості металу будуть домінувати.

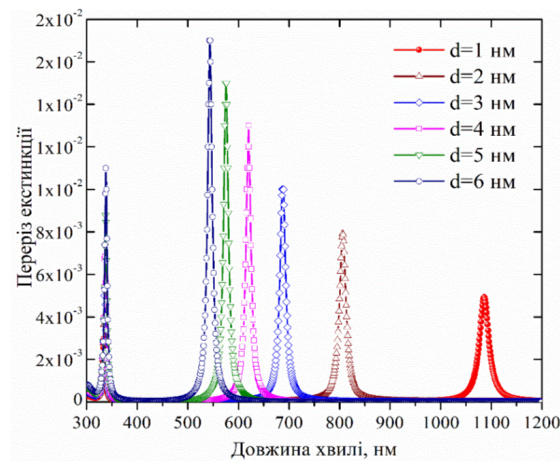


Рис.2.14. Переріз екстинкції наноболонки Ag/TiO_2 при різній товщині оболонки та діаметрі ядра 30 нм. Показник заломлення навколишнього середовища становить 1,0027

Дослідження впливу розміру ядра сферичної наночастинки на спектральне положення та амплітуду ЛППР представлено на рис. 2.15. Розрахунок проведено для радіусів ядра від 5 до 30 нм. Положення плазмонного піку зміщується в область більших довжин хвиль коли розмір наночастинок збільшується. Слід зазначити, що при збільшенні радіуса ядра амплітуда резонансних піків зростає.

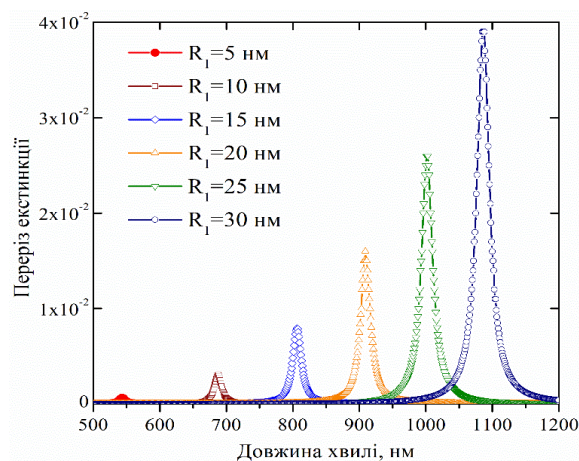


Рис. 2.15. Переріз екстинкції наноболонки Ag/TiO_2 при різному радіусі ядра та постійній товщині оболонки 2 нм. Показник заломлення навколишнього середовища становить 1,0027.

Вплив зміни показника заломлення навколишнього середовища на спектральне положення та амплітуду локалізованого резонансу поверхневих плазмонів наноболонки Ag/TiO_2 для двох товщин оболонки 2 та 6 нм показано на рис. 2.16 та рис. 2.17 відповідно.

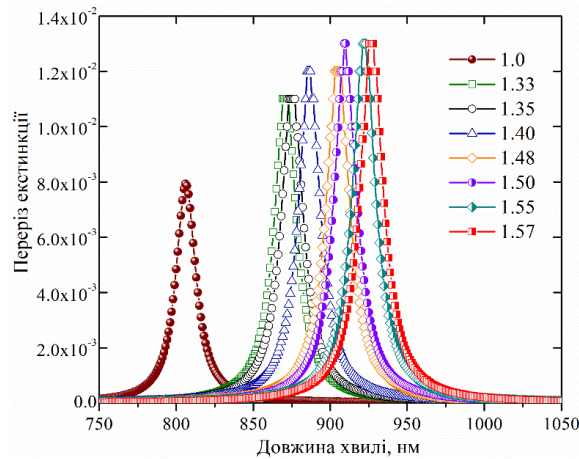


Рис.2.16. Переріз екстинкції наноболонки Ag/TiO_2 при різних показниках заломлення навколишніх середовищ. Діаметр ядра 30 нм, товщина оболонки 2 нм.

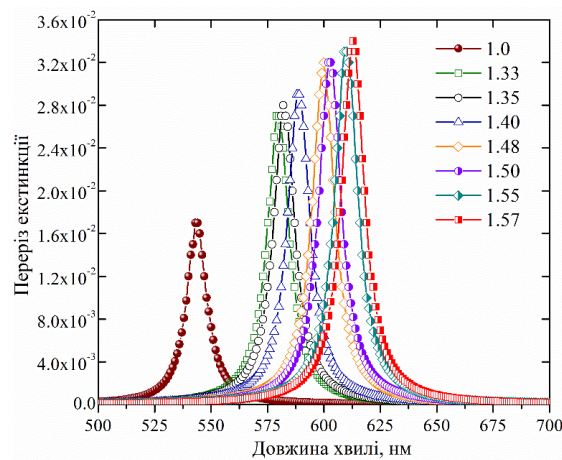


Рис.2.17. Переріз екстинкції наноболонки Ag/TiO_2 при різних показниках заломлення навколишніх середовищ. Діаметр ядра 30 нм, товщина оболонки 6 нм.

Узагальнені результати зсуву піків ЛППР наноболонки товщиною 2 та 6 нм у різних середовищах наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Зсув піків ЛППР наноструктур Ag/TiO_2 з товщиною оболонки 2 та 6 нм

| Показник заломлення навколишнього середовища | Зсув піків екстинкції наноструктур Ag/TiO_2 з товщиною оболонки | |
|--|---|------|
| | 2 нм | 6 нм |
| 1.00 | 0 | 0 |
| 1.33 | 64 | 37 |
| 1.35 | 68 | 39 |
| 1.40 | 79 | 45 |
| 1.48 | 98 | 56 |
| 1.50 | 103 | 59 |
| 1.55 | 115 | 67 |
| 1.57 | 120 | 70 |

З таблиці 2.1 видно, що наноструктури Ag/TiO_2 з товщиною оболонки 2 нм більш чутливі до зміни показника заломлення навколишнього середовища на відміну від наноструктур з оболонкою 6 нм. Отже, товщина нанооболонки є одним з критичних параметрів, що визначають чутливість таких структур до зміни показника заломлення середовища в якому вони знаходяться.

З метою оцінки впливу матеріалу ядра на оптичні параметри метал-напівпровідникових нанооболонки проведено моделювання ефективних перерізів поглинання та розсіяння нанооболонки Ag/TiO_2 та Ag/SiO_2 сферичної форми з розмірами 50 нм, в середовищі з показником заломлення 1.33 [82]. Результати моделювання приведено на рис. 2.18.

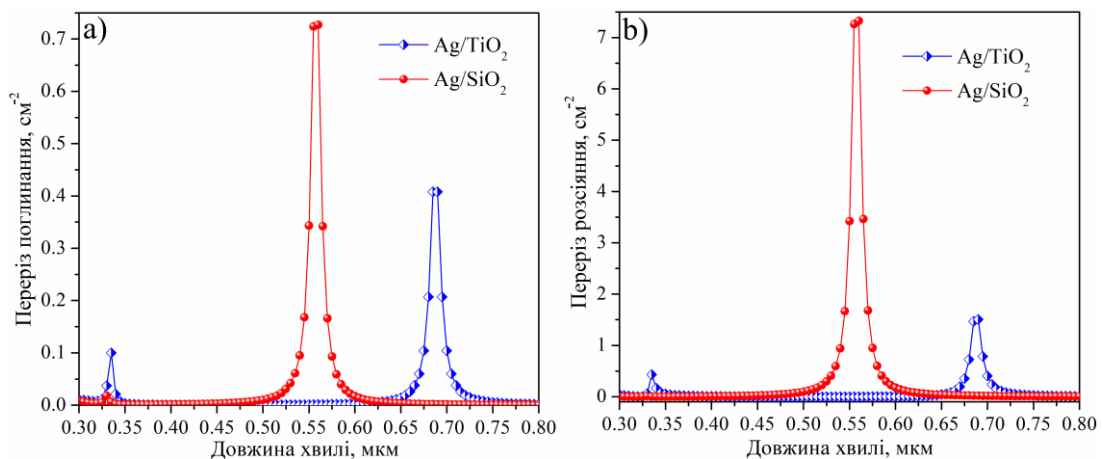


Рис.2.18. Вплив матеріалу ядра наносфери із оболонкою Ag (радіуси ядра $r_1=40$ нм та оболонки $r_2=10$ нм), що розміщені в середовищі з показником заломлення 1.33, на положення резонансних піків поглинання *a)* та розсіяння *b)*

Як видно з рис. 2.18, максимуми поглинання та розсіяння нанооболонки Ag/TiO_2 розміром 50 нм знаходиться на довжині хвилі 0,69 мкм, в той час як для нанооболонки Ag/SiO_2 такого ж розміру, резонансною довжиною хвилі є 0,56 мкм. При чому, інтенсивність піків перерізу поглинання та розсіяння оптичної хвилі для Ag/SiO_2 в рази перевищує результати, отримані для Ag/TiO_2 . Однак, положення оптичного відгуку нанооболонки з ядром TiO_2 знаходиться у області довших довжин хвиль, що є критичним фактором для різного роду практичних застосувань.

Оскільки на практиці важко виготовити нанооболонки абсолютно сферичної форми нами проведено моделювання спектрів екстинкції наноструктур Ag/TiO_2

різного розміру з деформованою формою, а саме видовжених по осі a , як показано на рис. 2.19, та розміщених в середовищі з показником заломлення 1,0027.

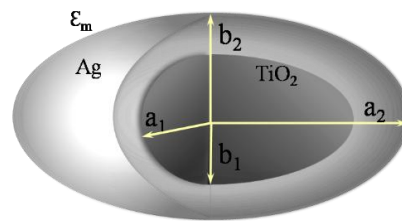


Рис.2.19. Нанооболонка Ag/TiO₂ з деформованою (видовженою по осі a) формою

Дослідження впливу співвідношення розмірів осей еліптичних нанооболонки на спектральне положення та амплітуду ЛППР показало, що така деформація сферичних нанооболонки призводить до виникнення додаткового піку екстинкції [83]. З рис. 2.20 видно, що відстань між цими піками залежить від величини деформації. Слід зазначити, що деформація форми наноструктури призводить до зміщення піку резонансу локалізованого поверхневого плазмону в короткохвильову область.

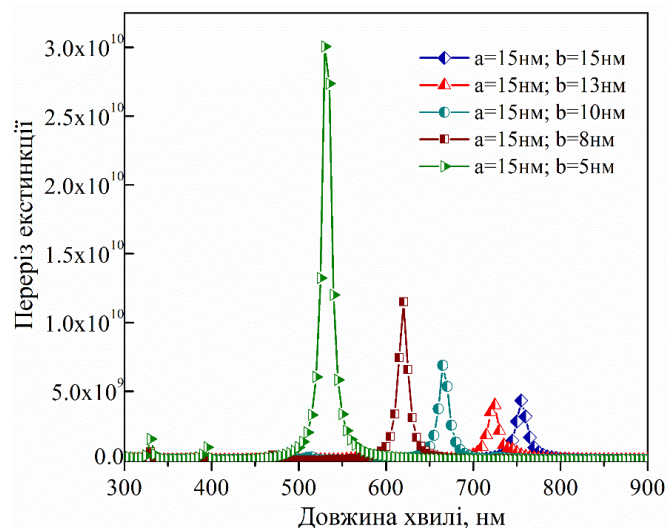


Рис. 2.20. Переріз екстинкції видовжених нанооболонки Ag/TiO₂ при різних розмірах ядра. Товщина оболонки - 2 нм. Показник заломлення навколишнього середовища становить 1,0027

Далі проведено визначення впливу товщини оболонки наноеліпсоїда на спектральне положення та амплітуду локалізованого резонансу поверхневого плазмону. Спектри екстинкції видовжених по осі a нанооболонки Ag/TiO₂ при

різній товщині оболонки (від 1 до 6 нм) та постійних півосях ядра (15×10 нм) приведені на рис. 2.21.

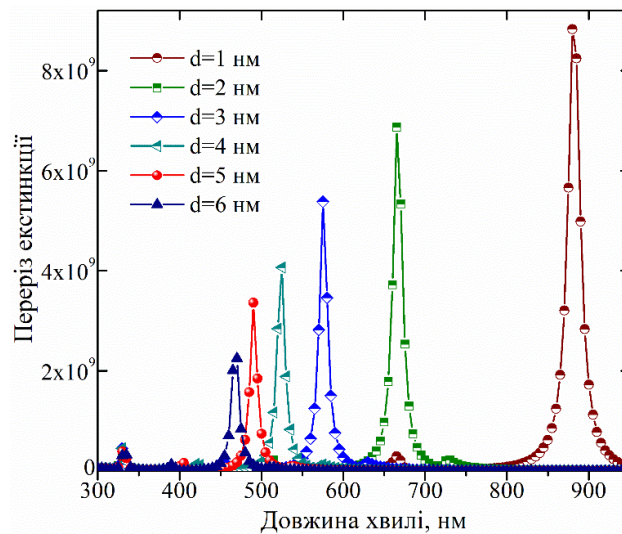


Рис. 2.21. Переріз екстинкції деформованих наноболонок Ag/TiO_2 при різній товщині оболонки та півосях 15×10 нм. Показник заломлення навколишнього середовища становить 1,0027

З рис. 2.21 видно, що перший пік не чутливий до зміни товщини оболонки, а другий – зміщується в короткохвильову область при збільшенні товщини оболонки. Амплітуда перерізів екстинкції зменшується при збільшенні товщини оболонки. Крім того, відстань між першим і другим резонансними піками зменшується при збільшенні товщини наноболонок. Отже, можна зробити висновок, що обидва піки будуть суміщені при збільшенні товщини оболонки, як і для сферичних наночастинок. Таким чином, еліптичні наноболонки Ag/TiO_2 матимуть характеристики, схожі з характеристиками наноеліпсоїда зі срібла.

Вплив зміни показника заломлення навколишнього середовища на спектральне положення та амплітуду плазмонного резонансу еліпсоїдних наноболонок Ag/TiO_2 з товщиною оболонки 2 нм та півосями 15×10 нм показано на рис. 2.22.

Дослідження показало, що ці частинки більш чутливі до зміни середовища, ніж сферичні наночастинок. Пік екстинкції еліпсоїдних наноболонок Ag/TiO_2 з товщиною оболонки 2 нм та півосями 15×10 нм у повітрі відповідає довжині хвилі 675 нм, у водному середовищі цей пік знаходиться на довжині хвилі 750 нм, а в

середовищі з показником заломлення 1,57 - на довжині хвилі 830 нм. Таким чином, різниця між положеннями крайніх піків становить близько 155 нм для еліптичних наноболонок та близько 115 нм для сферичних наноболонок.

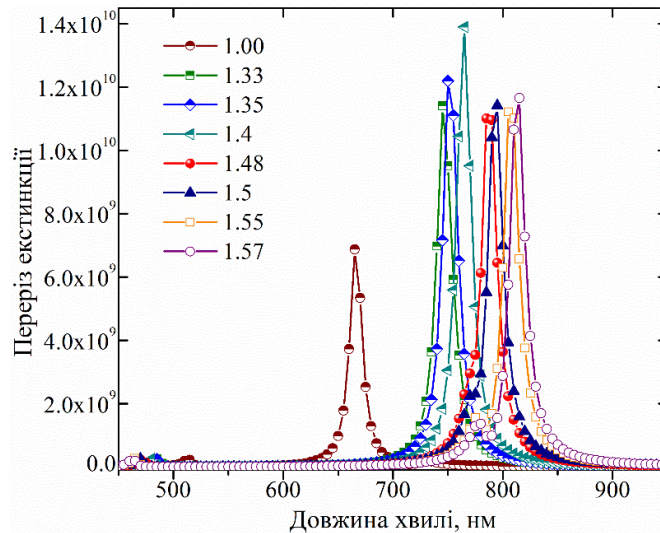


Рис. 2.22. Переріз екстинкції видовжених наноболонок Ag/TiO_2 з товщиною оболонки 2 нм та півсях 15×10 нм, що розміщені у різних середовищах

Однак, виникає питання, які спектральні характеристики матиме обернена наноструктура, зокрема ядро - метал, а оболонка - напівпровідник. Тому, проведено моделювання перерізу екстинкції сферичної напівпровідникової наночастинки (діоксин титану) з металевою оболонкою (срібло).

Досліджено вплив товщини оболонки TiO_2 на спектральне положення та амплітуду плазмонного резонансу сферичних наночастинок срібла розміром 30 нм, розташованих у середовищі з показником заломлення 1.33 (рис. 2.23).

Результати показали, що пік екстинкції наноструктури Ag/TiO_2 зміщується у довгохвильову область спектру із збільшенням товщини оболонки від 2 до 10 нм, а його інтенсивність зростає зі збільшенням товщини оболонки.

Крім того, проведено дослідження впливу співвідношення розмірів осей ядра наноболонок Ag/TiO_2 при товщині оболонки 5 нм на спектральне положення плазмонного резонансу та його амплітуди (рис. 2.24).

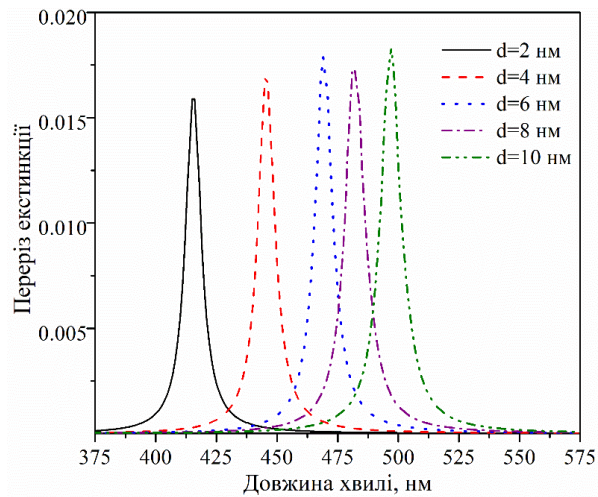


Рис.2.23. Вплив розмірів оболонки TiO_2 на переріз екстинкції еліпсоїдів Ag/TiO_2 розміщених середовищі з показником заломлення 1.33

Як видно з рис. 2.24, деформація сферичної нанооболонки призводить до виникнення додаткового піку екстинкції, а зменшення товщини еліпсоїда по осі y (вісь b) призводить до зміщення положення обох піків екстинкції у довгохвильову область. Амплітуда другого піку екстинкції також збільшується із збільшенням деформації.

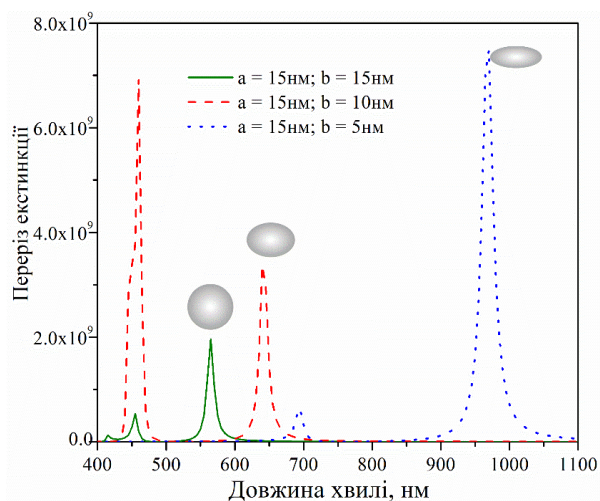


Рис.2.24. Вплив розмірів ядра Ag на переріз екстинкції еліпсоїдів Ag/TiO_2 розміщених середовищі з показником заломлення 1.33

Крім того, деформація наноструктури призводить до збільшення відстані між піками екстинкції. Зокрема, для не деформованої наноструктури ($a=15$ нм, $b=15$ нм) відстань між піками екстинкції 110 нм, а у випадку структури з осями $a=15$ нм та $b=5$ нм, ця відстань становить близько 274 нм.

Для вивчення впливу властивостей матеріалів розглянуто також аналогічні сферичні та деформовані (еліптичні) наноструктури типу Au/SiO₂, показники заломлення яких використано праці [78]. На рис. 2.25 представлено результати моделювання залежності оптичного відгуку нанооболонки Au/SiO₂ сферичної форми від змін товщини оболонки. Як і для сферичних нанооболонки Ag/TiO₂ (див. рис.2.14), при зменшенні товщини оболонки пік екстинкції зсувається у довгохвильову область спектру, а його інтенсивність зменшується. Однак наноструктури Ag/TiO₂ виявились більш чутливими до зміни товщини оболонки у порівнянні з наноструктурами Au/SiO₂.

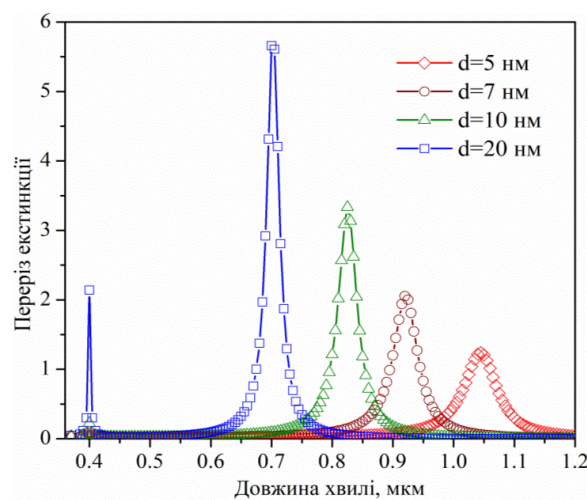


Рис. 2.25. Переріз екстинкції нанооболонки Au/SiO₂ сферичної форми з радіусом ядра 60 нм, розміщених в середовищі з показником заломлення 1.0027, при різних товщинах оболонки

Дослідження залежності перерізу поглинання випромінювання тришарових нанооболонки Au/SiO₂/Au (рис. 2.26) від довжини хвилі для різної товщини верхньої оболонки представлено на рис. 2.27.

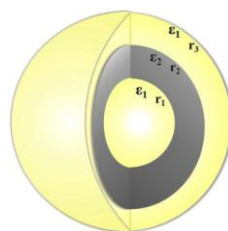


Рис. 2.26. Схема тришарової сферичної нанооболонки з радіусом та діелектричною проникністю ядра r_1 та ϵ_1 , радіусом та діелектричною проникністю першої оболонки r_2 та ϵ_2 , а також радіусом та діелектричною проникністю другої оболонки r_3 та ϵ_3 відповідно

Ці дослідження показали, що переріз поглинання таких наноболонки надзвичайно чутливий до зміни відношення радіусів саме другої та третьої оболонок r_2/r_3 . З рис.2.27 видно, що зменшення величини r_3 на 1 нм призводить до різкого зсуву піку поглинання в інфрачервону область спектру.

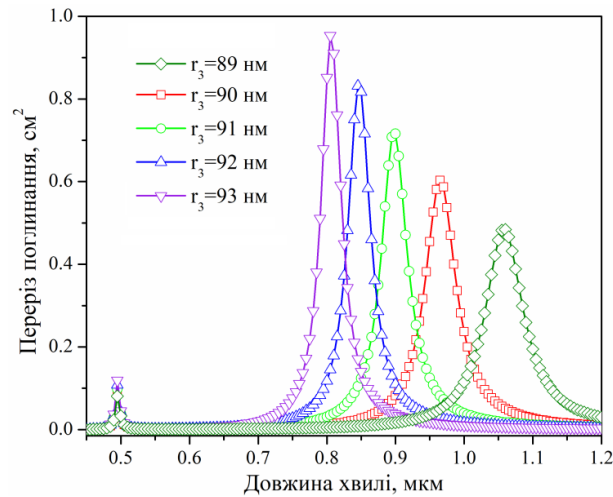


Рис. 2.27. Переріз поглинання тришарової наноболонки Au/SiO₂/Au із радіусом ядра $r_1 = 20$ нм та першої оболонки $r_2 = 85$ нм, розміщених в середовищі з показником заломлення 1.0027, від радіусів верхньої оболонки

Аналогічні дослідження проведено для деформованих наноболонки Au/SiO₂/Au, а залежності перерізу поглинання від довжини хвилі для різних співвідношень радіусів ядро-оболонка показані на рис. 2.28.

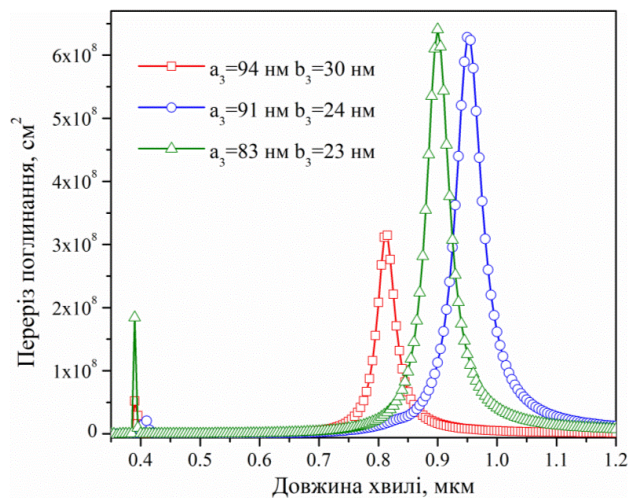


Рис. 2.28. Залежність перерізів поглинання тришарової еліптичної наночастинки Au/SiO₂/Au від зміни товщини верхньої оболонки при $a_1=80$ нм; $b_1=10$ нм; $a_2=81$ нм; $b_2=18$ нм розміщених в середовищі з показником заломлення 1.0027

З рис.2.28 видно, що переріз поглинання деформованої наноструктури Au/SiO₂/Au є чутливим до змін співвідношень радіусів оболонок. Зокрема, зменшення розмірів верхньої оболонки спричиняє зсув плазмонного піку поглинання у інфрачервону область та збільшення його інтенсивності. Також слід звернути увагу на те, що чим менша різниця величин між цими радіусами (тобто більше структура наближається до сферичної форми), тим ближче піки поглинання зсуваються один до одного.

2.2.2. Оптичні характеристики біметалевих сферичних нанооболонок

Цікавими для дослідження є також біметалеві наноструктури, в яких металеві і ядро і оболонка. Для моделювання перерізів поглинання та розсіювання сферичних біметалевих наночастинок використано дві структури, зокрема Ag/Au та Ag/Cu. Всі дослідження виконано для частинок у середовищі з показником заломлення 1.33 для різної товщини їх оболонок (від 2 до 10 нм).

У випадку наноструктур Ag/Au при збільшенні товщини оболонки золота спектральне положення піків поглинання та розсіювання зміщується в довгохвильову область на 4 нм (рис. 2.29). Коли товщина оболонки становить 2 нм на спектрах перерізів поглинання та розсіювання виникає додатковий пік з максимумом на 380 нм. Однак, при збільшенні товщини оболонки амплітуда основного піку зростає.

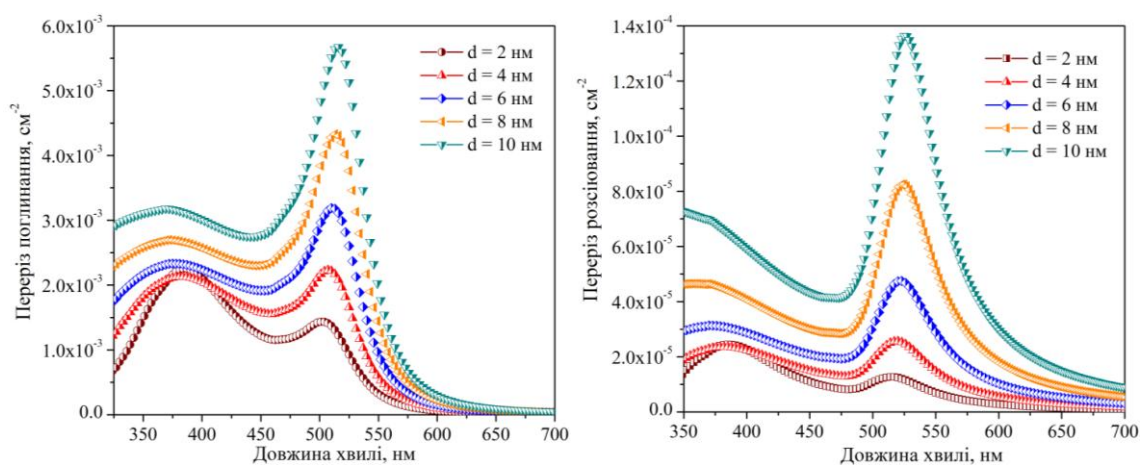


Рис.2.29. Вплив товщини оболонки Au на спектральні характеристики сферичної наночастинки Ag діаметром 30 нм, що знаходиться у середовищі з показником заломлення 1,33

У випадку сферичних наноструктур Ag/Cu спостерігається протилежна ситуація як можна бачити з рис. 2.30.

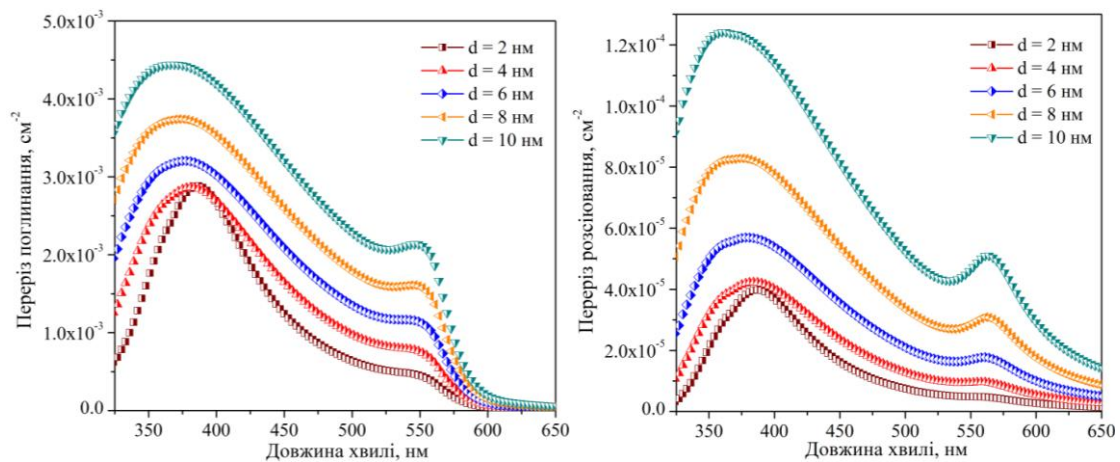


Рис.2.30. Вплив товщини оболонки Cu на спектральні характеристики сферичної наночастинки Ag діаметром 30 нм, що знаходиться у середовищі з показником заломлення 1,33

При значенні товщини оболонки 2 нм піки перерізів поглинання та розсіювання є чітко вираженими на довжині хвилі 385 нм, та зі збільшенням товщини оболонки не зникають, а їх амплітуда зростає. В той же час другий пік, що знаходиться в області більших довжин хвиль можна візуально ідентифікувати лише за товщини оболонки 6 нм. Крім того, амплітуда другого піку є значно меншою у порівнянні з амплітудою першого піку.

Отримані результати показують, що для описаних двох випадків (Ag/Au, Ag/Cu) зміщення піків перерізів поглинання та розсіювання по спектральній шкалі не є значним. Отже, для ефективного керування оптичними параметрами наноструктур доцільніше використовувати наноструктури типу метал-напівпровідник.

2.3. Моделювання оптичних властивостей нанокompatитних матеріалів

Нанокompatитами є матеріали, що складаються з матриці (напівпровідник, діелектрик чи полімер) та нановключень (зазвичай металевих), що розміщені по всьому її об'єму (рис. 2.31). Розуміння особливостей поведінки металевих наночастинок у напівпровідниковій матриці та взаємодії між ними дозволяє

керувати оптичними властивостями та контрольовано змінювати параметри нанокompозиту [84].

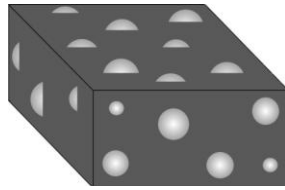


Рис. 2.31. Схема нанокompозитного матеріалу

Побудова математичних моделей розрахунку оптичних властивостей нанокompозитних систем базується на методі ефективного середовища [85]. Відомо ряд теорій, що дозволяють визначати ефективний показник заломлення нанокompозитних матеріалів [86, 87]. Однак, окремі теорії не є універсальними та не забезпечують повної кореляції з експериментальними даними. Таким чином, нами проведено дослідження чотирьох різних апроксимацій (Максвелла-Гарнетта, розширеної теорії Максвелла-Гарнетта, теорії Максвелла-Гарнетта-Мі та модифікованої теорії Максвелла-Гарнетта-Мі) [88] для визначення ефективних показників заломлення нанокompозитних матеріалів на основі металевих наночастинок. Дослідження показали, що для сферичних наночастинок міді, диспергованих у напівпровідникову матрицю найкраще співпадіння у спектральному положенні піків поглинання розрахованих даних з експериментальними отримано при використанні теорії Максвелла-Гарнетта-Мі. Однак, максимальне значення теоретично розрахованого коефіцієнта поглинання є дуже низьким, порівняно із експериментальними даними. Це підтверджує той факт, що не існує єдиного правильного методу розрахунку оптичних параметрів нанокompозитів, а кожен випадок повинен розглядатися окремо.

Подальші дослідження в області нанокompозитних матеріалів спрямовано на вивчення впливу окиснення наночастинок Cu, диспергованих в алмазоподібну вуглецеву плівку (DLC), на оптичний відгук нанокompозитів DLC:Cu [89]. Для моделювання такої наносистеми використано теорію ефективного середовища Бругтемана [90].

В цьому випадку, ефективну діелектричну проникність нанокompозиту ε_{eff} знаходимо за теорією Бругемана із співвідношення:

$$(\varepsilon_{eff} - \varepsilon_h)(\varepsilon_i + 2\varepsilon_h) = f(\varepsilon_i - \varepsilon_h)(\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_h) \quad (2.22)$$

де ε_i – це діелектрична проникність нановключень, f – це фактор заповнення матриці нановключеннями, ε_h – це діелектрична проникність середовища.

Отже, з рівності (2.22) маємо:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{(2f_1 - f_2)\varepsilon_1 + (2f_2 - f_1)\varepsilon_2 \pm \sqrt{8\varepsilon_1\varepsilon_2 + ((2f_1 - f_2)\varepsilon_1 + (2f_2 - f_1)\varepsilon_2)^2}}{4}, \quad (2.23)$$

де ε_1, f_1 , - це діелектрична проникність та фактор заповнення матриці, ε_2, f_2 - це діелектрична проникність та фактор заповнення нановключень, при чому $f_1 + f_2 = 1$.

На першому етапі роботи проведено дослідження поведінки плазмонного піку поглинання наночастинок Cu у алмазоподібній вуглецевій плівці (DLC) із різними показниками заломлення (рис.2.32).

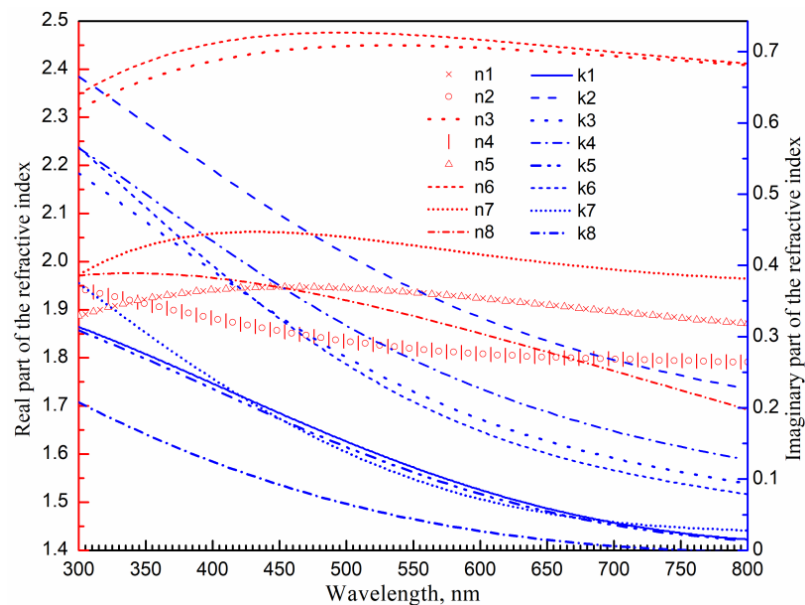


Рис. 2.32. Дійсні та уявні частини показників заломлення використаних для розрахунку DLC

Оскільки плазмонні наночастинки чутливі до змін показника заломлення навколишнього середовища проведено розрахунок перерізів поглинання сферичних наночастинок міді в DLC з різними показниками заломлення (рис. 2.33, a-h). Як бачимо форма кривих, їх амплітуда та положення на спектральній шкалі відрізняється для кожного матеріалу. Для подальших досліджень використано два типи DLC з показниками заломлення n_1 , k_1 та n_8 , k_8 (рис. 2.32), які найкраще корелюють з експериментальними даними.

Дійсні та уявні частини використаних показників заломлення DLC описуються наступними рівняннями [89]:

$$\begin{aligned} n_1 &= 1.001 + 5.914 \lambda - 13.517 \cdot 10^{-5} \lambda^2 + 14.071 \lambda^3 - 6.982 \lambda^4 + 1.357 \lambda^5 \\ k_1 &= 0.243 + 1.862 \lambda - 8.155 \lambda^2 + 10.660 \lambda^3 - 5.503 \lambda^4 + 0.906 \lambda^5 \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} n_8 &= 1.405 + 4.259 \lambda - 10.802 \lambda^2 + 11.219 \lambda^3 - 5.619 \lambda^4 + 1.067 \lambda^5 \\ k_8 &= 0.617 + 1.677 \lambda - 0.879 \lambda^2 + 1.105 \lambda^3 - 1.156 \lambda^4 + 0.341 \lambda^5 \end{aligned} \quad (2.25)$$

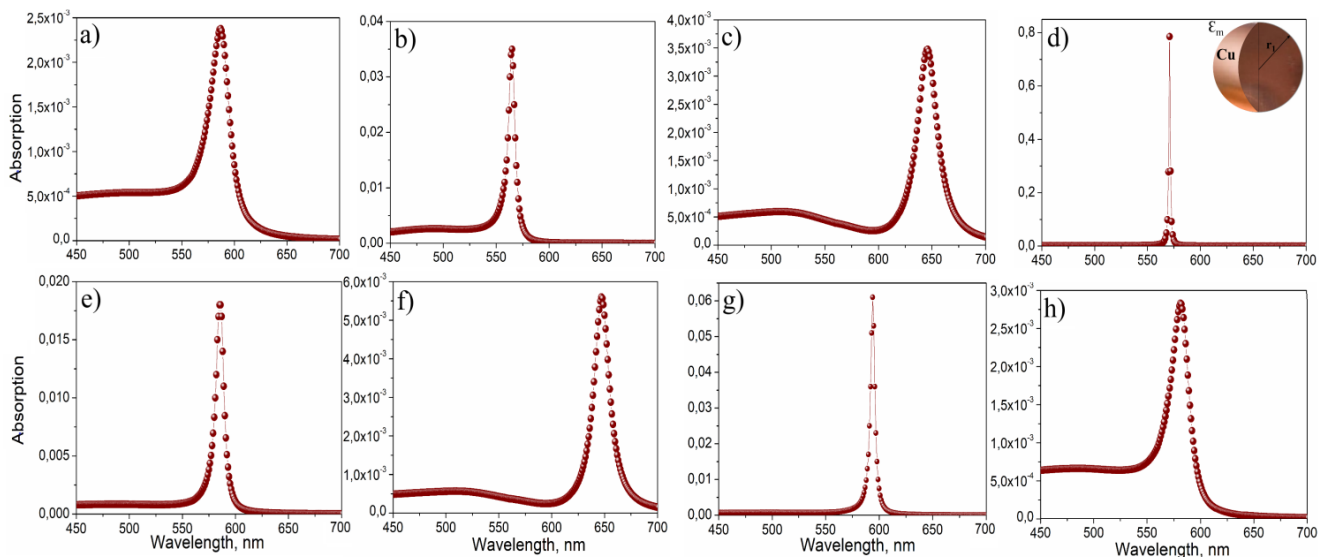


Рис. 2.33. Перерізи поглинання сферичних наночастинок Cu з радіусом 10 нм у різних DLC

Для вивчення впливу зміни розмірів наночастинок міді на їх спектр поглинання проведено моделювання частинок різного радіусу від 10 нм до 50 нм (рис. 2.34) для обраних DLC.

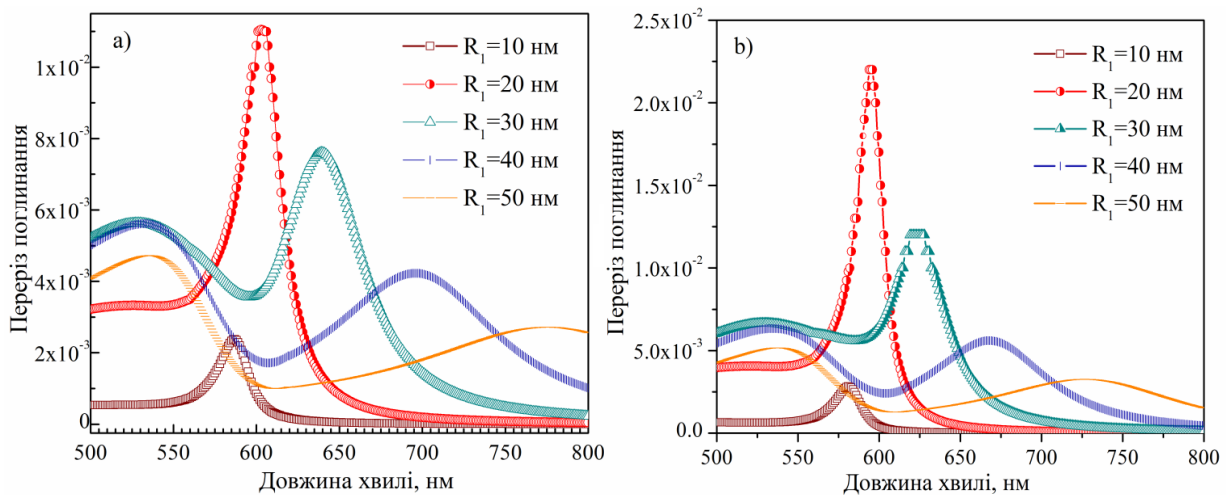


Рис. 2.34. Вплив розміру наночастинок Cu на положення піку поглинання в DLC, що описується рівнянням (2.24) (a) та рівнянням (2.25) (b)

З рис. 2.34 видно, що в обох випадках при збільшенні розміру наночастинок положення плазмонних піків зміщується в область довших довжин хвиль, спектри поглинання розширюються, а їх інтенсивність зменшується. Причому, у першому випадку (рис. 2.34, a) зсув піку поглинання при зміні радіуса наночастинок від 10 до 50 нм становить 200 нм, а в другому (рис. 2.34, b) така зміна радіусів призводить до спектрального зміщення 150 нм. Це ще раз підтверджує, що середовище, в якому знаходяться наночастинок, має вагомий вплив на їх оптичний відгук.

Відомо, що наночастинок Cu схильні до швидкого окислення при взаємодії з повітрям та вологим середовищем. Причому, в процесі окислення домінуючим продуктом реакції є утворення сполуки Cu_2O у приповерхневому шарі наночастинок міді [91]. Отож, розрахунок доцільно проводити розглядаючи таку структуру як ядро-оболонка, де в якості ядра є чистий Cu, а оболонку формує сполука Cu_2O (рис. 2.35). Ефективну діелектричну проникність нанооболонки Cu/ Cu_2O визначено з використанням описаного вище методу еквівалентності диполів (2.16).

Як відомо, спектр поглинання таких структур ядро-оболонка залежить насамперед від співвідношення товщини ядро-оболонка, а також, середовища, в якому вони перебувають. Тому, проведено дослідження залежності спектрів поглинання від товщини ядра (рис. 2.36) та оболонки (рис. 2.37) для нанорозмірних Cu/ Cu_2O для двох різних показників заломлення DLC.

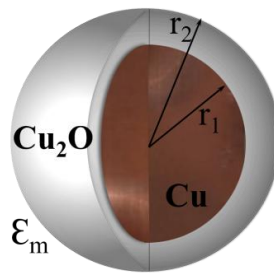


Рис.2.35. Модель наноболонки Cu/Cu₂O у матриці DLC з діелектричною проникністю ϵ_m

На рис. 2.36 показано залежність поглинання наноболонки Cu/Cu₂O від радіусу ядра зі сталою товщиною оболонки $d = 2$ нм у DLC, обчисленому з рівнянь (2.24) та (2.25). З рис. 2.36, *a* видно, що при збільшенні товщини ядра пік поглинання зміщується в область коротких довжин хвиль. Зокрема, піки поглинання наноболонки Cu-Cu₂O у DLC (n_1, k_1) з радіусом ядра 20 нм знаходяться на довжині хвилі 598 нм, а з радіусом ядра 50 нм - на довжині хвилі 589 нм.

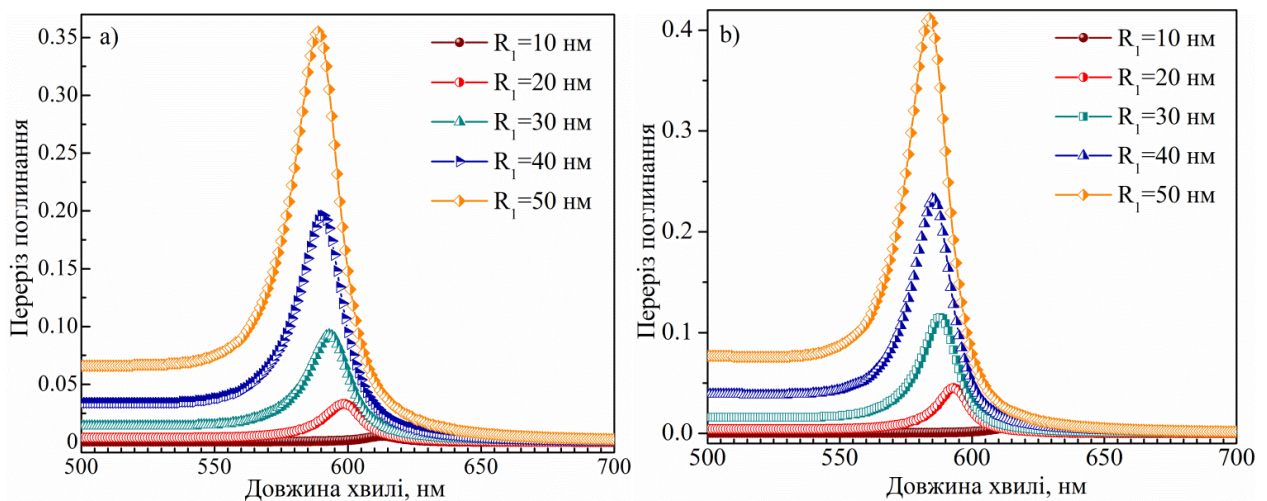


Рис. 2.36. Залежність перерізів поглинання наноболонки Cu/Cu₂O від радіусу ядра при постійній товщині оболонки 2 нм в DLC, що описується рівнянням (2.24) (a) та рівнянням (2.25) (b)

На рис. 2.36, *b* показано результати моделювання наноболонки Cu/Cu₂O у DLC (n_8, k_8). У цьому випадку також спостерігається зсув піку поглинання в область коротких хвиль. Пік поглинання наноболонки Cu/Cu₂O з радіусом ядра 20 нм знаходиться на довжині хвилі 594 нм, при розмірі ядра 50 нм – на довжині хвилі 584 нм.

Далі проведено моделювання спектрів поглинання нанооболонки Cu/Cu₂O у DLC залежно від товщини оболонки Cu₂O. Результати моделювання представлено на рис. 2.37. В обох DLC, при збільшенні товщини оболонки, пік поглинання зміщується в область більших довжин хвиль. Для нанооболонки Cu/Cu₂O у DLC (n_1, k_1) плазмонний пік зміщується від 600 нм до 647 нм при зміні товщини оболонки від 1 нм до 5 нм (Рис.2.37, а). Для Cu/Cu₂O у DLC (n_8, k_8) цей зсув становить від 595 нм до 641 нм. Слід зазначити, що півширина спектрів поглинання зростає при збільшенні товщини оболонки, а їх інтенсивність зменшується.

Врешті, вивчивши поведінку оптичних відгуків в залежності від змін структури Cu/Cu₂O, проведено моделювання властивостей плівок DLC із цими нановключеннями. Для розрахунку ефективного показника заломлення нанокompозиту DLC із окисленими наночастинками Cu використано описану вище теорію ефективного середовища Бругтемана. Подальші розрахунки проведено для матриці DLC, що описується рівнянням (2.23).

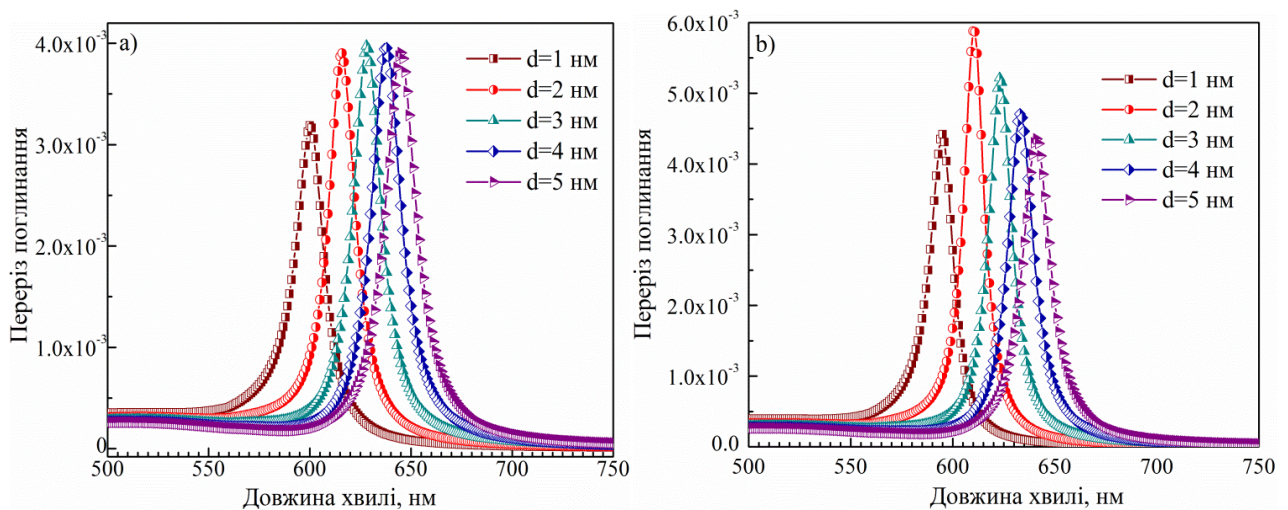


Рис. 2.37. Залежність поглинання нанооболонки Cu/Cu₂O від товщини оболонки Cu₂O при радіусі ядра 10 нм в DLC, що описується рівнянням (2.24) (а) та рівнянням (2.25) (б)

Розрахунок проведено для нанокompозитів DLC:Cu/Cu₂O з параметрами, приведеними в Табл. 2.2. Ці параметри відповідають реально виготовленим нанокompозитам DLC:Cu, представлених у праці [92].

Таблиця 2.2. Параметри розрахованих нанокompatитів DLC:Cu-Cu₂O

| № | Фактор заповнення, f | Середній діаметр нанооболонки Cu/Cu ₂ O в матриці DLC |
|----|------------------------|--|
| 1. | 0.217 | 20 нм |
| 2. | 0.262 | 26 нм |
| 3. | 0.554 | 38 нм |
| 4. | 0.596 | 46 нм |
| 5. | 0.620 | 52 нм |
| 6. | 0.635 | 55 нм |

Розраховані ефективні показники заломлення для вказаних нанокompatитів представлено на рис. 2.38. Використовуючи отримані ефективні показники заломлення DLC:Cu/Cu₂O, розраховано відповідні спектри коефіцієнта поглинання нанокompatитів із різним вмістом окислених наночастинок міді.

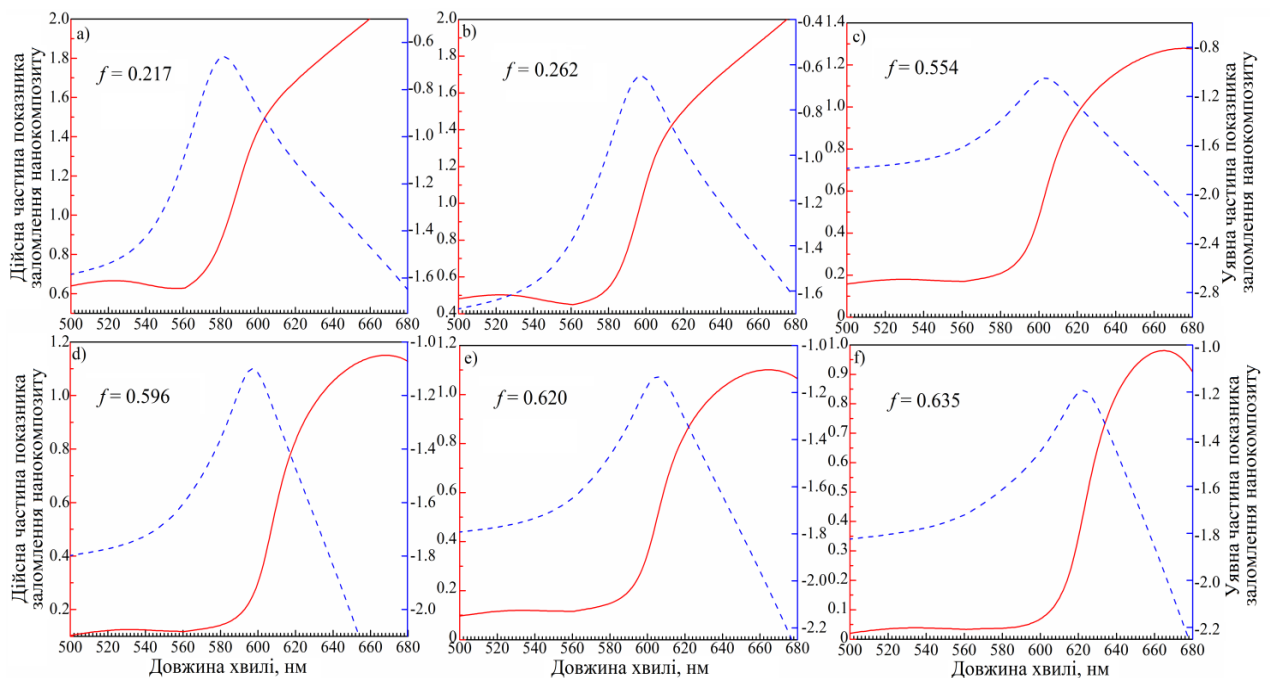


Рис. 2.38. Дійсні та уявні частини показника заломлення нанокompatиту DLC:Cu/Cu₂O для різних факторів заповнення f

На рис. 2.39 представлено залежність коефіцієнта поглинання від концентрації нанооболонки Cu/Cu₂O у матриці DLC. Отримані залежності показують, що ріст

фактора заповнення f (концентрації) нановключень $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ призводить до зміщення плазмонних піків поглинання у червону область спектру.

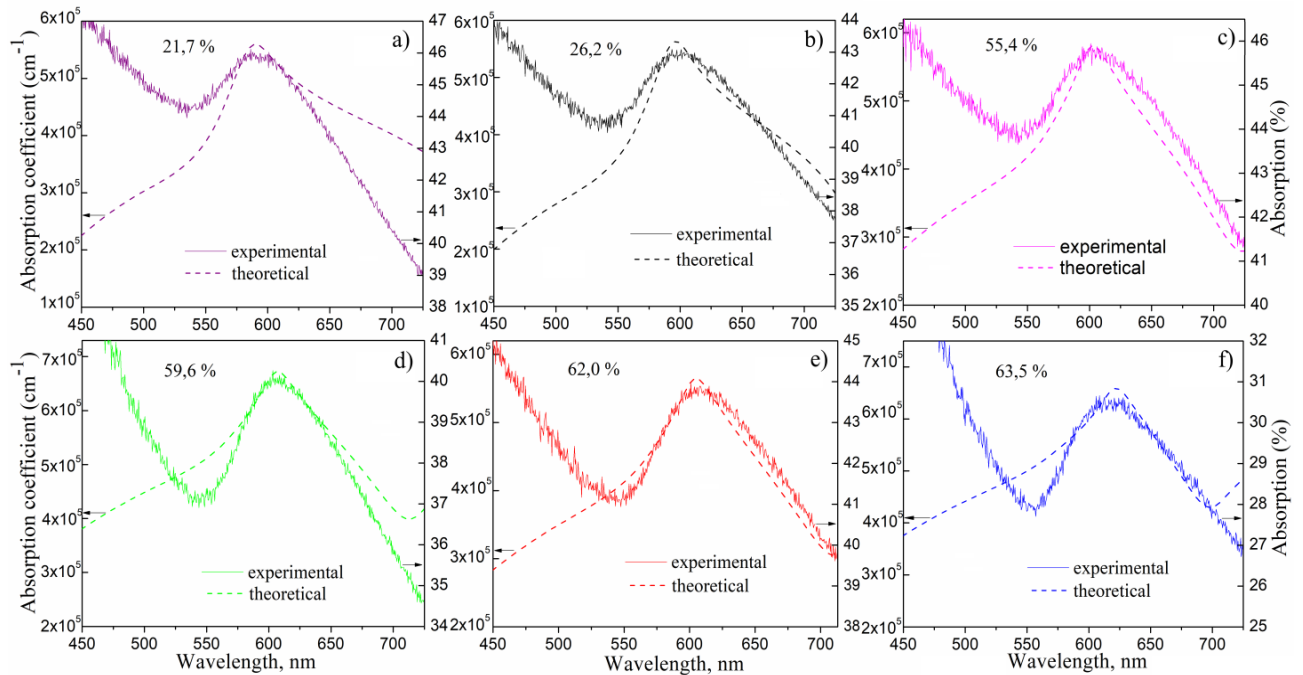


Рис. 2.39. Вплив концентрації нановключень $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ у матриці DLC на коефіцієнт поглинання нанокompозиту

Теоретичні результати показують, що положення максимумів коефіцієнта поглинання добре узгоджуються з експериментальними кривими [87] (рис. 2.39). Однак, інтенсивність кривих поглинання спадає при збільшенні фактора заповнення. Це пов'язано з тим, що при проведенні розрахунків вважалося, що при збільшенні концентрації нановключень їх розмір також зростає.

2.4. Висновки до другого розділу

Проведено моделювання оптичних параметрів плазмонних наноструктур різної просторової конфігурації. Зокрема, вивчено вплив геометричних параметрів наночастинок благородних металів (розмірів, форми) та середовища, в якому вони знаходяться, на амплітуду плазмонного резонансу та його положення на спектральній шкалі. Показано, що оптичний відгук сферичних наночастинок Ag , у порівнянні із Au та Cu , найбільш чутливий як до змін розміру наноструктур, так і до змін навколишнього середовища. Це твердження справедливе і у випадку деформованих (не сферичних) наноструктур. Зміщення піку плазмонного

резонансу при зміні форми наночастинок від сферичної до еліпсоїдної, призматичної чи декаедричної найбільш виражене для наноструктур срібла.

Проведено моделювання оптичних параметрів метал-напівпровідникових та біметалевих структур ядро-оболонка сферичної та еліпсоїдної форми. Вивчено залежність оптичних відгуків нанооболонок від зміни розмірів ядра та оболонки таких наноструктур та від змін показника заломлення навколишнього середовища. Отримані результати показують, що використання метал-напівпровідникових наносистем різної просторової конфігурації дозволяє ефективно керувати їх оптичними параметрами та зміщувати піки перерізів поглинання та розсіювання від видимого до ближнього інфрачервоного діапазону.

Вивчено залежність оптичних властивостей нанокomпозитних матеріалів від структури та концентрації металевих нановключень, а також від параметрів діелектричної матриці. Встановлено, що збільшення розміру та концентрації нановключень Cu призводить до зміщення піків поглинання до області більших довжин хвиль, однак, з іншого боку, утворення нанооболонок Cu/Cu₂O в такій структурі призводить до його зсуву у короткохвильову область. В результаті, зміщення максимуму поглинання незначне, навіть у випадку, коли концентрація нановключень та їх розмір зростають істотно.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ВИПРОМІНЮВАННЯ ОПТИЧНОГО ДІАПАЗОНУ НА ГЕОМЕТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ПАРАМЕТРИ МЕТАЛЕВИХ ТА МЕТАЛ- НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НАНОСТРУКТУР

Для вивчення впливу електромагнітного випромінювання на процес утворення стабільних біосумісних колоїдів срібла та керування їх оптичними параметрами здійснено синтез наночастинок Ag за допомогою лазерного випромінювання видимого діапазону та модифікацію їх морфології з використанням світлових потоків. Окрім цього, оцінено ефективність застосування оптичного випромінювання на процес утворення метал-напівпровідникових наносистем. Ці дослідження висвітлені в роботах [93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102], де представлено оптимізацію елементного складу колоїдів срібла для отримання максимального зміщення піку поглинання до ІЧ-області спектру.

3.1. Вимірювальне обладнання

Для синтезу наночастинок срібла використано неперервний напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі випромінювання 445 нм та керованою потужністю (максимальна вихідна потужність становить 1 Вт, розбіжність променя <math><3</math> мрад). Синтез проводився при неперервному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки ММ-7П, що може працювати в режимі підігріву.

Розмір частинок та морфологія наноструктур визначали методом електронної мікроскопії (ТЕМ-зображення та вибрана область дифракції SAED) з використанням електронного мікроскопа Tecnai Osiris X-FEG HRTEM та JEOL-1011, що працюють при 200 кВ. При цьому, використано стандартну процедуру приготування зразків, при якій крапля розведеного колоїду срібла була осаджена і висушена на мідній сітці, покритій тонким шаром прозорої вуглецевої плівки (EM Resolutions United Kingdom) під захистом від пилу.

Концентрацію наночастинок в колоїдах визначали за допомогою методу мікробалансу, використовуючи мікروаги Radwag MYA 5.4 Y. Для цього

алюмінієвий тигель (відомої та стабільної маси) наповняли 50 мкл колоїду частинок та випаровували розчинник до сухої маси. Для кожного вимірювання проведено три повторення та розраховано середнє значення маси для визначення концентрації.

Оптичні спектри поглинання отриманих наноструктур срібла вимірювали спектрофотометрами ULAB 102, Cary 5000, CM 2203, та UV-3600, робочий діапазон яких лежить від УФ до ближньої ІЧ області.

Гідродинамічний розмір наночастинок Ag оцінювали методом динамічного розсіювання світла DLS (зворотнє розсіювання лазерним випромінюванням під кутом 173°) разом з розподілом частинок (індекс полідисперсності, Pdl). Зета-потенціал (ζ) вимірювали за допомогою електрофоретичного розсіювання світла (ELS) для швидкого оцінювання стабільності колоїду. Усі вимірювання проведено тричі, що забезпечує отримання надійних результатів.

Для вимірювання зета-потенціалу колоїд, що містить високу концентрацію наночастинок, розбавляли розчином електроліту (0,001 М KCl) для забезпечення рівномірного розподілу електричного поля по зразку. Експерименти були проведені з використанням універсальної установки Nanoplus HD 3 (Particulate System/Micrometrics), оснащеної лазерним діодом 660 нм. Дані проаналізовані за допомогою спеціального програмного забезпечення, наданого виробником обладнання.

3.2. Фотостимульоване відновлення наночастинок срібла

Синтез наночастинок срібла проведено шляхом фотоіндукованого відновлення іонів срібла з водного розчину солі срібла AgNO_3 (чистота 99,8%). В якості джерела фотонів для процесу фотовідновлення використано лазерне випромінювання видимого діапазону, що робить метод широко доступним у плані обладнання та вихідних речовин.

Використання електромагнітного випромінювання для отримання наночастинок є особливо перспективним. Перевагою лазерного випромінювання над іншими джерелами світла є когерентність і спрямованість світлового потоку.

Монохроматичність, спрямованість та висока інтенсивність лазерного випромінювання дозволяють здійснювати резонансний вплив на вихідні реагенти та продукти хімічних реакцій. Це забезпечує точну локалізацію, необхідну дозу, абсолютну стерильність та високу швидкість введення енергії в хімічний реактор. Висока монохроматичність лазерного випромінювання і просторова когерентність дозволяє фокусувати лазерний промінь в мікрометрову площу та локалізувати хімічні перетворення в об'ємах мікронного розміру. Фотохімічний вплив лазерного випромінювання проявляється у виникненні хімічної активності атомів і молекул в результаті поглинання ними фотонів. Оскільки енергія активації хімічних реакцій зазвичай велика, то селективний фотохімічний вплив спостерігається при збудженні електронних станів атомів і молекул лазерним випромінюванням видимого діапазону [103].

Отже, фотостимульоване відновлення дозволяє отримати стабільні в часі колоїди наночастинок металів, що мають певні переваги у порівнянні з наноструктурами, отриманими хімічними методами. Світло є найбільш чистим та нетоксичним інструментом для формування наноструктур срібла завдяки їх здатності максимально поглинати випромінювання з певною довжиною хвилі. Утворені колоїди відрізняються високою чистотою хімічного складу, оскільки в процесі синтезу не використовувались додаткові реагенти, такі як NaBH_4 [104], PVA [105], PVP та H_2O_2 [106], та інші, які зазвичай є токсичними. Це є значною перевагою при подальшому використанні колоїдів срібла у біомедицині. Окрім цього, на відміну від хімічних методів, що використовують нестабільні термодинамічні та кінетичні системи, фотостимульований синтез дозволяє контролювати хід реакції в часі та просторі.

В наших експериментах для стабілізації наночастинок срібла в розчині використано цитрат натрію $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (чистота 99,5%). Це одна з найбільш доступних, нетоксичних та біосумісних сполук, яка використовується в харчовій промисловості та у виробництві фармацевтичних препаратів. Відомо, що в класичному варіанті цитратного синтезу (модифікований метод Туркевича) [107] цитрат натрію використовується як для відновлення, так і для стабілізації

наночастинок срібла, однак цей процес відбувається при підвищеній температурі близько 100°C.

Оскільки фотоіндукований синтез передбачає проведення реакції за кімнатної температури, то цитрат натрію не бере участі у відновленні іонів срібла та виступає в реакції лише як стабілізуючий агент. Цитратна кислота адсорбується на поверхні наночастинок і створює електростатичний бар'єр, що запобігає подальшій агрегації.

В процесі фотовідновлення НЧ срібла у водному середовищі в початковий момент опромінення з'являються зародки срібла розміром до 1 нм [108, 109]. Подальший ріст наноструктур відбувається в результаті відновлення іонів срібла на поверхні кластерів. Таким чином, після формування початкового кластера його подальший ріст відбувається поступово. Механізм утворення наноструктур срібла таким шляхом показано на рис.3.1.

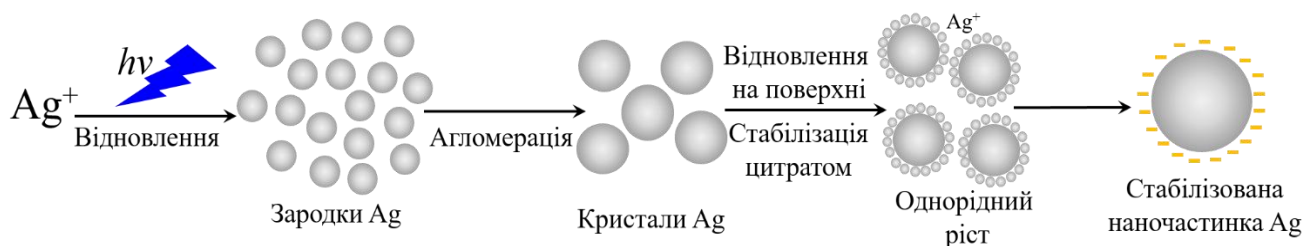


Рис. 3.1. Схема формування наночастинок срібла фотоіндукованим методом з використанням цитрату натрію.

Механізм фотостимульованого росту частинок срібла пов'язаний із виникненням частинок із різними зарядами під впливом світла [93]. Утворення таких частинок зумовлене обміном електричними зарядами, що виникають в результаті фотоемісії, через дисперсійне середовище. Цей обмін спричинений залежністю енергії Фермі від розміру НЧ та призводить до вирівнювання потенціалу частинок різних розмірів. В результаті виникають електричні сили, що сприяють зближенню частинок до відстані, при якій проявляються сили Ван-дер-Ваальса, що спричиняють агрегацію.

3.3. Механізм формування наноструктур срібла різної просторової конфігурації

За рахунок модифікації просторових параметрів наночастинок оптичним випромінюванням можна ефективно керувати їх оптичними параметрами. Це забезпечується властивістю нанооб'єктів поглинати випромінювання певної довжини хвилі [110]. Зміна конфігурації наночастинок срібла відбувається за рахунок резонансу поверхневих плазмонів під впливом падаючої хвилі, яка на момент взаємодії з наночастиною створює тимчасовий диполь, зумовлюючи приєднання вільних іонів срібла Ag^+ в розчині до утворених сферичних зародків. Таким чином, поступово утворюються наночастинки різної форми та розміру. При цьому, ріст наноструктур відбувається доти, поки можливе утворення тимчасового диполя або у випадку припинення опромінювання. Отже, електромагнітне випромінювання дозволяє формувати наночастинки різної морфології [111].

При опроміненні колоїдного срібла зеленим або червоним світлом отримують, зазвичай, трикутні нанопризми, а декаедричні структури, як правило, формуються під впливом синього світла [112]. Ріст початкових зерен Ag до малих кластерів з утворенням невеликих нанопризм та збільшення їх розмірів через приєднання цих кластерів відбувається лише під впливом світла (рис. 3.2) [113].

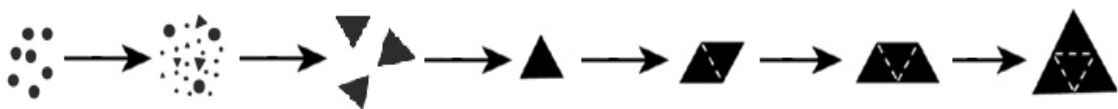


Рис.3.2. Процес росту трикутних нанопризм із зародків срібла

Наносдекаедри також розвиваються із зародків срібла, що об'єднуються під дією синього світла. Одним із імовірних способів формування декаедричної структури є симетричне з'єднання однакових структур (рис. 3.3).

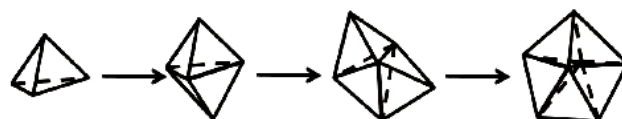


Рис. 3.3. Механізм росту наносдекаедра шляхом послідовного приєднання трикутних пірамід

Таким чином, вибір довжини хвилі збудження для фотостимульованого росту НЧ може суттєво вплинути на розмір і морфологію отриманих наночастинок.

3.3.1. Конструкція радіального опромінювача для модифікації геометричних параметрів наночастинок

Для забезпечення процесу росту наноструктур срібла різної геометрії з утворених зародків розроблено спеціальний прилад з трьома ізольованими камерами для одночасного опромінювання досліджуваних розчинів колоїдного срібла синім, зеленим та червоним випромінюванням (рис. 3.4).



Рис. 3.4. Розроблений радіальний опромінювач, що забезпечує модифікацію просторових параметрів металевих наночастинок під дією LED з довжинами хвиль випромінювання 465, 525 та 623 нм

В якості джерела випромінювання опромінювача використовуються світлодіодні стрічки, які прикріплені до внутрішньої циліндричної поверхні кожної камери таким чином, щоб випромінювання було спрямоване на досліджуваний зразок рівномірно зі всіх сторін та по всій висоті камери (рис. 3.4).

У розробленому приладі використовуються стрічки LED (світловипромінюючих діодів) марок OLTN600A20b12s, OLTZ300A20b12s та OLTC600A20z12s, які випромінюють відповідно синє, зелене та червоне світло. Оскільки під час роботи світлодіоди виділяють тепло та нагріваються, світлодіодні стрічки кріпляться безпосередньо на тепловідвідну алюмінієву поверхню радіатора.

Світлодіодна стрічка марки OLTN600A20b12s (діоди типу SMD3528) випромінює синє світло. Діоди SMD 3528 з розмірами 3,5×2,8 мм характеризуються кутом розбіжності випромінювання 120 градусів (Рис.3.5). Типова напруга живлення такого світлодіода рівна 2,8-3,2 В, а типовий струм – 20 мА. Потужність споживання всієї стрічки складає 48 Вт, а робочий температурний діапазон знаходиться в межах від -20°C до +60°C.

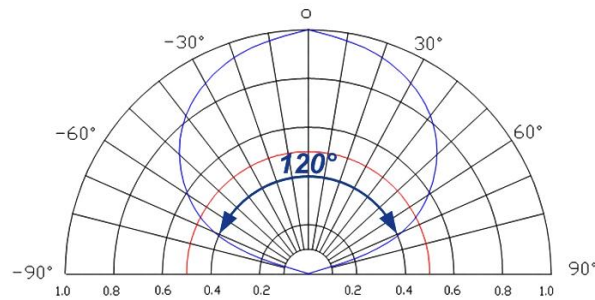


Рис.3.5. Кутова діаграма направленості випромінювання світлодіода OLTN600A20b12s

Для визначення характеристик випромінювання світлодіодів стрічки OLTN600A20b12s проведено вимірювання спектру випромінювання за допомогою міні USB-спектрометра Thunder Optics (рис.3.6). Вимірювання показали, що максимум спектра випромінювання світлодіода OLTN600A20b12s знаходиться на довжині хвилі 465 нм, а півширина спектра становить 70 нм. Вимірювання потужності випромінювання стрічки синіх світлодіодів проведено за допомогою вимірювача потужності ADVANTEST TQ8215, яка становить 508,5 мВт. Освітленість усередині ізолюваної камери із 465 нм LED оцінена з використанням люкметра GM 1020 і, відповідно, рівна 78500 люкс.

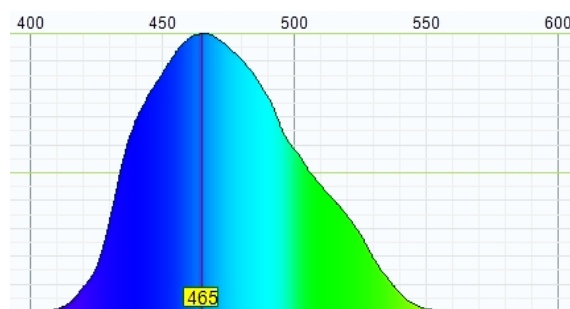


Рис.3.6. Спектр випромінювання світлодіода з довжиною хвилі 465 нм

Світлодіодна стрічка марки OLTZ300A20b12s, що випромінює зелене світло, містить світлодіоди типу SMD 3528, які характеризуються кутом розбіжності випромінювання 120 градусів. Напруга живлення світлодіодної стрічки рівна 12 В, а її потужність споживання складає 48 Вт. На рис. 3.7 представлені результати вимірювання спектральних характеристик випромінювання світлодіодів OLTZ300A20b12s. З рисунку видно, що максимум спектра випромінювання світлодіода знаходиться на довжині хвилі 525 нм, а його півширина становить 90 нм.

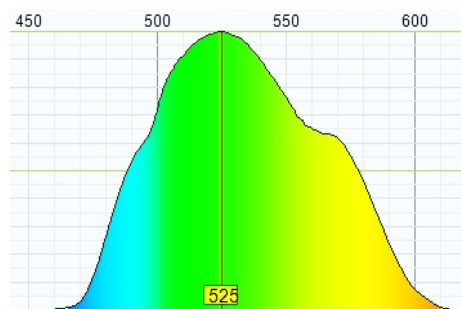


Рис. 3.7. Спектр випромінювання світлодіода з довжиною хвилі 525 нм

Потужність випромінювання стрічки 525 нм LED становить 148,68 мВт, а освітленість, яка створюється випромінюванням усіх світлодіодів в робочому режимі усередині камери, становить 19000 люкс.

Світлодіодна стрічка марки OLTC600A20z12s, що містить світлодіоди типу SMD 3528, випромінює червоне світло. Діоди характеризуються кутом розбіжності випромінювання 120 градусів. Напруга живлення світлодіодної стрічки також 12 В, а потужність споживання складає 48 Вт. Результати вимірювання спектральних характеристик випромінювання світлодіодної стрічки OLTC600A20z12s представлені на рис. 3.8. Як видно з рисунку, спектр випромінювання світлодіода має два явно виражені піки на довжинах хвиль 608 нм і 633 нм, а півширина спектра становить 40 нм. Потужність випромінювання стрічки червоних світлодіодів складає 177,84 мВт, а освітленість світлодіодів усередині ізолюваної камери становить 5610 Люкс.

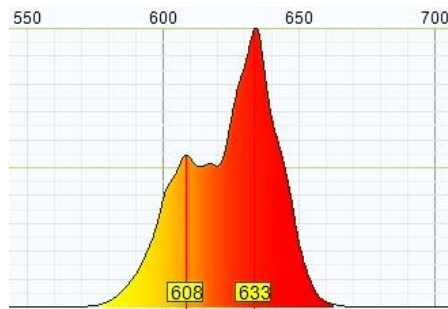


Рис. 3.8. Спектр випромінювання світлодіода з максимальною довжиною хвилі 633 нм

Розроблена установка забезпечує рівномірне ізольоване радіальне опромінювання дослідного зразка та передбачає відведення тепла для виключення перегріву світлодіодів протягом тривалого опромінення та дозволяє досягти кімнатної температури усередині комірок і мінімізувати вплив теплових ефектів на формування та ріст наночастинок різної конфігурації під впливом електромагнітного випромінювання з різними довжинами хвиль. Окрім того, для додаткового охолодження такої системи, алюмінієвий блок із радіаторами може піддаватись додатковій вентиляції за допомогою під'єднаних вентиляторів з керованою швидкістю обертання (Рис.3.4).

Додаткове охолодження розробленого радіального опромінювача необхідне для забезпечення стабільного температурного режиму протягом усього часу опромінювання. Визначено, що проста конструкція опромінювача без додаткового охолодження (Рис.3.9) нагрівається до 60°C за 1 год опромінювання (рис.3.10), що є неприпустимим для наших досліджень. Така висока температура може негативно вплинути на колоїд наночастинок при тривалому освітленні (6 діб).



Рис.3.9. Конструкція опромінювача без додаткового охолодження

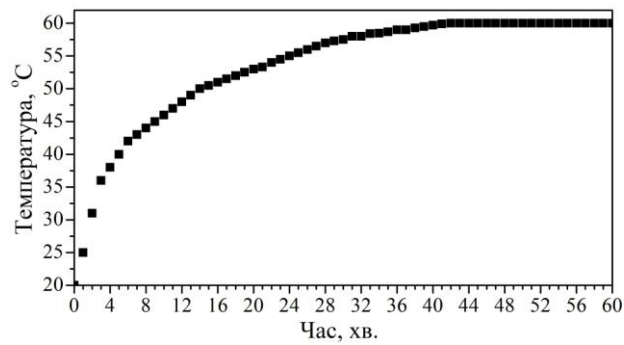


Рис. 3.10. Залежність температури всередині опромінювача без додаткового охолодження від часу опромінення

Для оцінки ефективності запропонованої конструкції радіального опромінювача проведено дослідження зміни температури з часом опромінення усередині кожної камери. При цьому, проведено перевірку ефективності відведення тепла з та без додаткової вентиляції. Результати вимірювання змін температури з часом опромінення приведено на рисунках 3.11 – 3.13. Усі вимірювання проведено при температурі навколишнього середовища $+20^{\circ}\text{C}$.

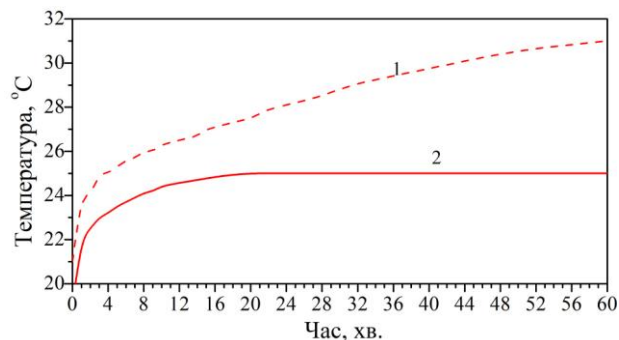


Рис. 3.11. Часова залежність температури усередині камери з червоним випромінюванням: 1 – без використання вентиляторів; 2 – з додатковою вентиляцією

З рис. 3.11 видно, що вдосконалена конструкція радіального опромінювача дозволяє ефективно відводити тепло та знизити температуру в комірці на 35°C у порівнянні з простою конструкцією опромінювача (рис.3.9). Однак, при опроміненні червоним світлом без додаткової вентиляції температура у комірці зростає з часом (крива 1 на рис.3.11). При додатковій вентиляції через 17 хвилин опромінення встановлюється стабільна температура $+25^{\circ}\text{C}$ (крива 2 на рис.3.11).

У комірці із зеленим випромінюванням через 24 хв опромінення спостерігається урівноваження температури $+27^{\circ}\text{C}$ при додатковій вентиляції (крива 2 на рис.3.12) та, як і для комірки з червоним випромінюванням, температура за відсутності вентиляції зростає з часом (крива 1 на рис.3.12).

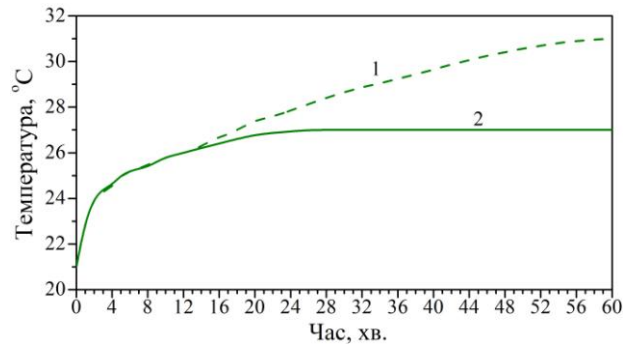


Рис. 3.12. Часова залежність температури усередині камери із зеленим випромінюванням: 1 – без використання вентиляторів; 2 – з додатковою вентиляцією

Температура у комірці опромінювача із синім випромінюванням урівноважується після 30 хв опромінення при використанні додаткової вентиляції на рівні $+32^{\circ}\text{C}$ (крива 2 на рис.3.13). Без додаткової вентиляції, як і в попередніх випадках, температура зростає з часом (крива 1 на рис. 3.13).

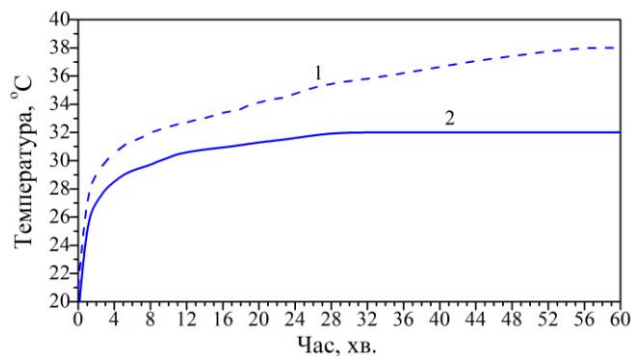


Рис. 3.13. Часова залежність температури усередині камери із синім випромінюванням: 1 – без використання вентиляторів; 2 – з додатковою вентиляцією

Отже, отримані результати показують, що розроблена конструкція системи тепловідведення є досить ефективною та дозволяє досягти стабільної температури усередині комірок та мінімізувати вплив теплових ефектів на формування та ріст наноструктур різної морфології під впливом електромагнітного випромінювання.

3.4. Дослідження процесу модифікації оптичних параметрів наноструктур срібла випромінюванням оптичного діапазону та їх характеристика

Синтез наноструктур срібла різної морфології проведено у два етапи. Першим етапом роботи здійснено синтез наночастинок Ag за допомогою фотостимульованого відновлення іонів срібла з сольового розчину та їх стабілізації цитратом натрію. Наступним кроком досліджено вплив електромагнітного випромінювання на зміну оптичного відгуку отриманого колоїду шляхом його експозиції у радіальному опромінювачі протягом 6 діб. Проведено оптимізацію компонентного складу колоїду срібла, при якому зміна оптичного відгуку наночастинок срібла, отриманих фотостимульованим відновленням, після додаткового опромінювання LED буде максимальною. Проведені дослідження забезпечують відтворювані та надійні результати.

3.4.1. Синтез наночастинок срібла у водній дисперсії

Синтез наночастинок срібла проведено з використанням напівпровідникового лазера ($\lambda = 445$ нм) потужністю 380 мВт як відновника іонів срібла із розчину солі срібла AgNO_3 та тринатрієвого цитрату $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ як стабілізуючого агента [97]. Вказані комерційні матеріали використано без додаткового очищення та обробки. Усі вказані розчини приготовано у дистильованій та деіонізованій воді.

До 10 мл розчину AgNO_3 (4 mM) при неперервному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки ММ-7П та під дією лазерного випромінювання крапельно додано 40 мл тринатрієвого цитрату (4 mM) (рис. 3.14, *a*). Після цього спостерігалася зміна кольору розчину від безбарвного до жовтого, типового для сферичних наночастинок срібла. Процес відновлення іонів Ag^+ до Ag^0 лазерним випромінюванням здійснено при кімнатній температурі.

Утворення наночастинок срібла у розчині підтверджено за допомогою UV/VIS спектрофотометра Cary 5000 за наявністю піку поглинання на довжині хвилі випромінювання 420 нм (рис. 3.14, *b*), що характерно для наночастинок срібла сферичної форми. Розмір сформованих в розчині наночастинок визначено за

допомогою трансмісійного електронного мікроскопу (ТЕМ) JEOL-1011. Встановлено, що середній розмір утворених наночастинок срібла становить 32 нм.

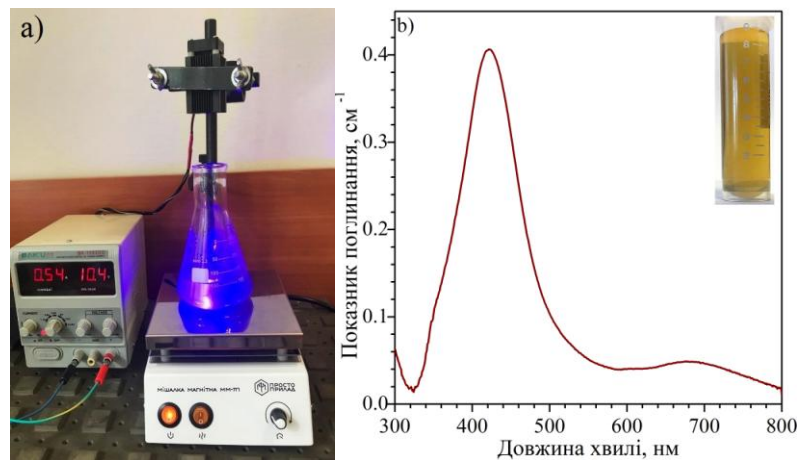


Рис. 3.14. Процес синтезу (а) та спектр поглинання наночастинок Ag (b) отриманих при pH=7

Аналіз елементного складу отриманого колоїду срібла вивчено за допомогою аналізу EDX (рис.3.15), який показує найбільш інтенсивні сигнали срібла.

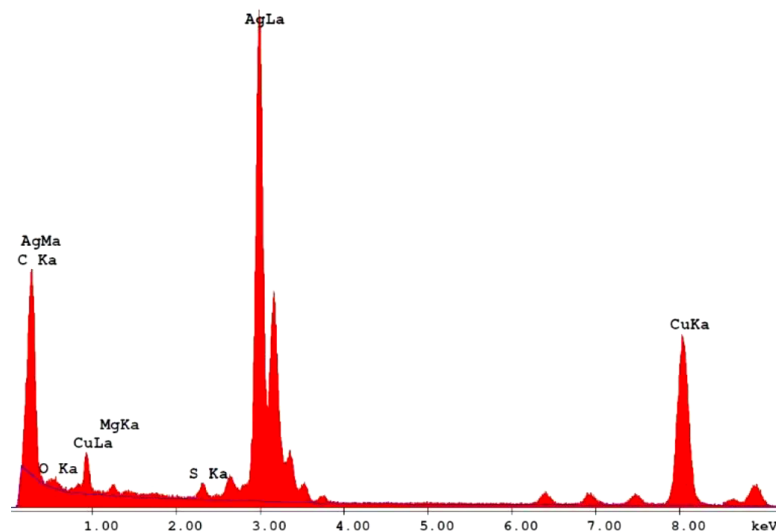


Рис.3.15. Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія колоїду срібла, отриманого фотовідновленням

Для вивчення процесу формування наноструктур срібла в досліджуваному розчині проведено вимірювання показника поглинання колоїду в процесі фотовідновлення іонів срібла в розчині через 15, 30, 45, 60, 75 та 90 хв його

ексонування лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 445 нм (рис.3.16) та визначення концентрації наночастинок срібла на кожному з цих етапів.

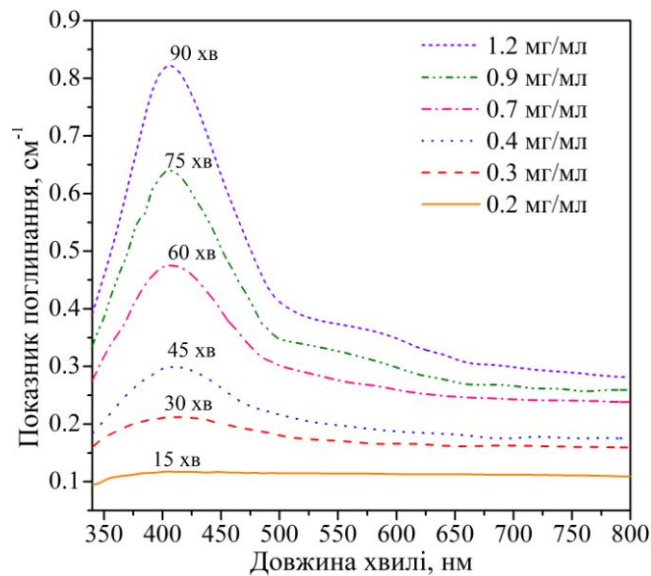


Рис.3.16. Зміна показника поглинання та концентрації колоїду срібла в процесі фотовідновлення іонів Ag^+ лазерним випромінюванням (445 нм)

З рис.3.16 видно, що зі збільшення часу експонування досліджуваного розчину лазерним випромінюванням концентрація наночастинок срібла, а відповідно і амплітуда піку поглинання, зростає. Так, при 1 год експонування концентрація наночастинок срібла становить 0.7 мг/мл. При збільшенні часу експонування до 1.5 год концентрація наносрібла зростає до 1.2 мг/мл, однак, спостерігається утворення додаткового максимуму поглинання близько 580 нм. Це може свідчити про утворення масивних нанооб'єктів несферичної форми.

3.4.2. Визначення оптимального компонентного складу колоїду срібла

Для визначення оптимального компонентного складу та його вплив на подальшу модифікацію морфології наноструктур срібла проведено серію досліджень із використанням різної концентрації вихідних реагентів та їх співвідношення.

У першому випадку усі дослідні колоїди срібла приготовано зі співвідношенням $Na_3C_6H_5O_7$ до $AgNO_3$ рівним 5:1 різної концентрації:

1. Концентрація водних розчинів цитрату натрію та солі срібла становить $2 \cdot 10^{-3}$ Моль/л.

В процесі фотовідновлення під впливом лазерного випромінювання за описаним вище протоколом відбувається зміна кольору досліджуваного розчину від безбарвного до світло-сірого (рис.3.17) з утворенням крупних наночастинок срібла, що спостерігаються в розчині у вигляді осаду. Отриманий колоїд срібла було поділено на три частини, кожен з яких опромінено синім, зеленим та червоним випромінюванням з довжинами хвиль випромінювання 633 нм, 525 нм та 465 нм відповідно протягом 6 діб. Після додаткового опромінювання зміни кольору досліджуваних колоїдів не спостерігалось. Дослідження спектрів поглинання отриманих колоїдних розчинів проведено за допомогою спектрофотометра UV-3600 (рис.3.17).

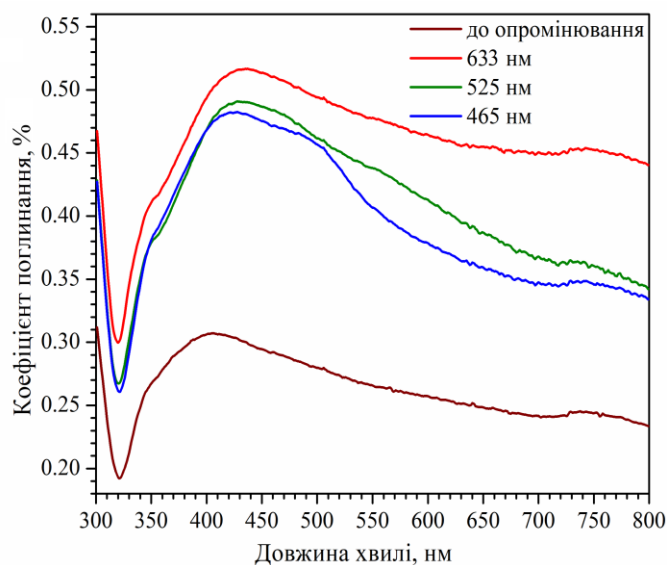


Рис.3.17. Спектри поглинання колоїдів срібла з концентрацією вихідних реагентів 2 мМ до та після опромінювання LED з довжинами хвиль 633нм, 525нм та 465нм

Результати досліджень показують, що отриманий таким способом колоїд срібла має широкий спектр поглинання з максимумом на довжині хвилі 410 нм. Спектри поглинання колоїдів срібла після додаткового опромінювання синіми, зеленими та червоними LED характеризуються значно вищою амплітудою піків та їх зсувом (20 нм) у довгохвильову область. Лише для колоїду опроміненого синіми LED (465 нм) спостерігається виникнення додаткового максимуму поглинання на

довжині хвилі 490 нм. Отже, використана концентрація розчинів не дозволяє отримати значного зміщення піків плазмонного поглинання наноструктур срібла у довгохвильову область спектру.

2. Концентрація водних розчинів цитрату натрію та солі срібла становить $3 \cdot 10^{-3}$ Моль/л.

Перевіримо, як зміниться оптичний відгук колоїдів срібла при використанні вищої концентрації вихідних реагентів. Дослідження проведено аналогічно попередньому випадку. Для концентрації вихідних реагентів 3 мМоль/л також спостерігається утворення крупних агломератів срібла у вигляді осаду. Колір колоїду змінився під дією лазерного випромінювання від безбарвного до сірого (рис.3.18). Спектри поглинання отриманих колоїдних розчинів до та після додаткової експозиції LED з довжинами хвиль 633 нм, 525 нм та 465 нм представлено на рис.3.18.

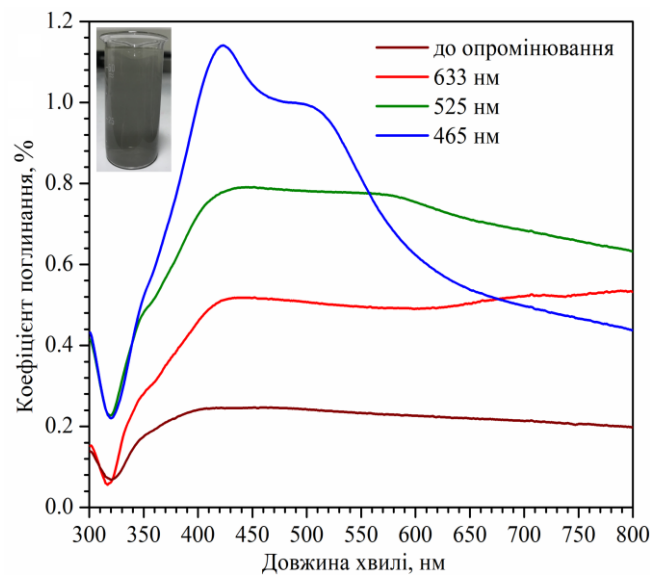


Рис.3.18. Спектри поглинання колоїдів срібла з концентрацією вихідних реагентів 3 мМ/л до та після опромінення LED з довжинами хвиль 633 нм, 525 нм та 465 нм

Отримані спектри поглинання колоїдів, опромінених синіми (465нм) та зеленими (525нм) LED містять додаткові піки на довжинах хвиль 510 нм та 580 нм відповідно. Однак, поглинання опромінених зразків значно відрізняється від початкового значення. Це свідчить про те, що в колоїдах під додатковим впливом

оптичного випромінювання відбувається подальше формування наноструктур із наявних зародків срібла.

Оскільки вихідний колоїд срібла характеризується одним максимумом поглинання на довжині хвилі 410 нм, можна припустити, що виникнення додаткових піків поглинання у зразках, опромінених синім та зеленим світлом, пов'язане із частковою зміною морфології наноструктур. На спектрі поглинання опромінених червоними LED (633 нм) також спостерігається слабкий пік на довжині хвилі 700 нм. Окрім цього, у кожному досліджуваному зразку можна було спостерігати часткову зміну кольору розчину після опромінювання.

3. Концентрація водного розчину цитрату натрію та солі срібла становить $4 \cdot 10^{-3}$ Моль/л.

Для концентрації вихідних реагентів $4 \cdot 10^{-3}$ Моль/л в процесі синтезу отримано характерний для сферичних наночастинок срібла жовтий колір колоїду (рис. 3.19, А). Після експонування колоїдів срібла в радіальному опромінювачі спостерігаємо зміну їх кольору. При опромінюванні LED з довжиною хвилі 635 нм колір колоїду змінюється від характерного жовтого до зеленого (рис. 3.19, В). При опромінюванні LED 525 нм спостерігається зміна забарвлення колоїду від жовтого до синього (рис. 3.19, С) та при опромінюванні LED 465 нм - від жовтого до помаранчевого (рис. 3.19, D). Зміна кольору колоїду вказує на зміну морфології наночастинок срібла від сфери до нанопризм та нанодекаедрів [114].

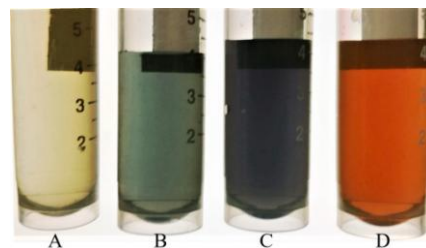


Рис. 3.19. Колоїди срібла до (А) та після опромінювання червоними (В), зеленими (С) та синіми (D) LED

Вимірювання коефіцієнта поглинання колоїдів срібла проведено за допомогою спектрофотометра UV-3600. Вихідний колоїд срібла, отриманий шляхом

фотовідновлення іонів срібла з водного розчину солі срібла, має типовий для сферичних наночастинок плазмонний пік поглинання на 415 нм (рис. 3.20, *a*).

Після опромінення початкового колоїдного розчину потоками червоного, зеленого і синього випромінювання спостерігається розщеплення піків поглинання зі зсувом до довгохвильової спектральної області. Додаткові піки поглинання з'явилися на довжинах хвиль 850 нм після опромінення червоним світлом (рис. 3.20, *b*), 560 нм після опромінення зеленим світлом (рис. 3.20, *c*) та 493 нм після опромінення синім світлом (рис. 3.20, *d*).

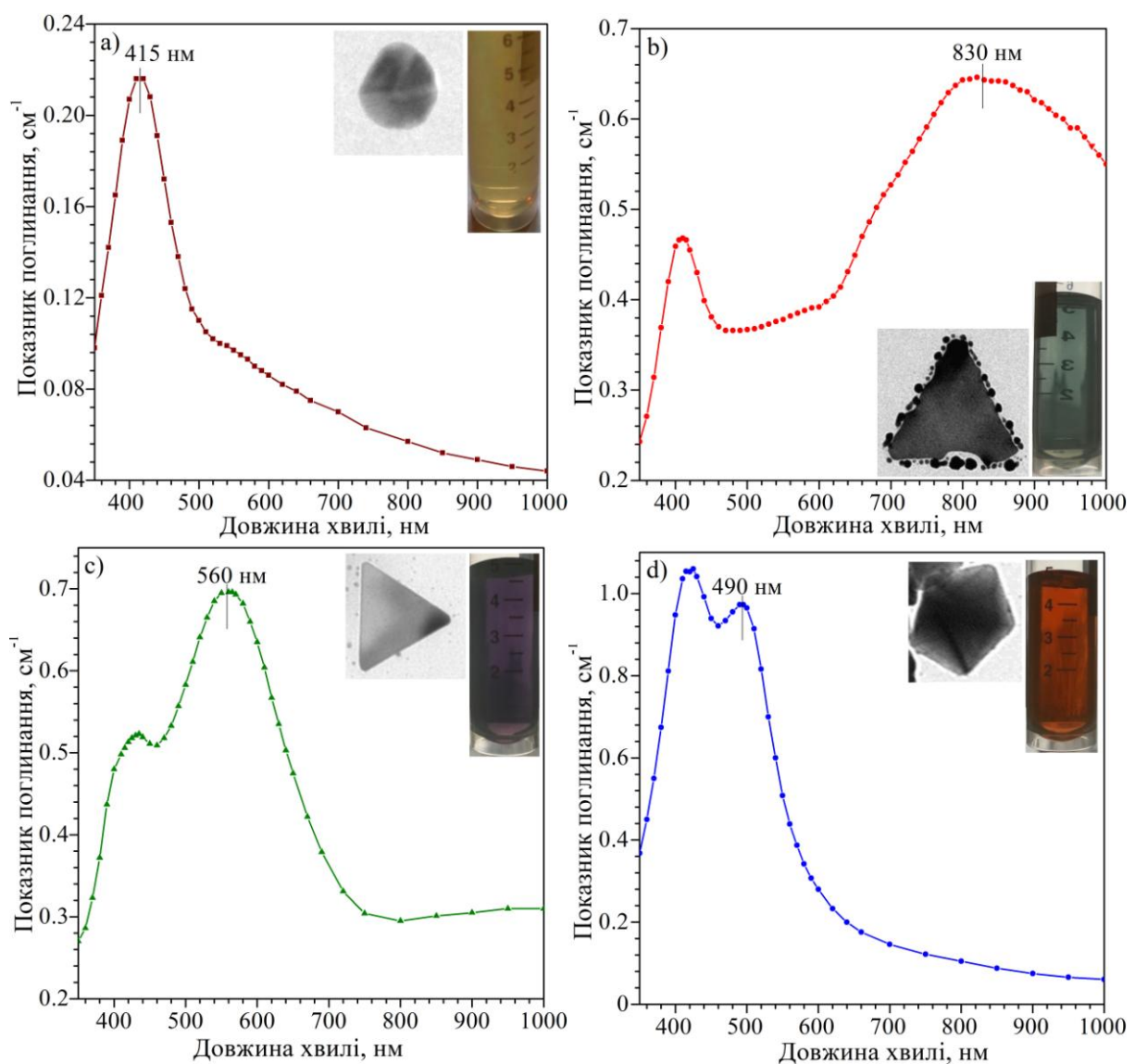


Рис. 3.20. Спектри поглинання колоїдів срібла з концентрацією вихідних реагентів 4 моль/л до (а) та після опромінення LED з довжинами хвиль 635 нм (b), 525 нм (c) та 465 нм (d)

Слід зазначити, що інтенсивність додаткових піків поглинання, які з'явилися після опромінення червоним (633 нм) і зеленим (525 нм), значно перевищують початковий пік (рис.3.20, *a*). Це вказує на те, що кількість модифікованих наноструктур срібла після опромінювання переважає над кількістю не змінених сферичних наночастинок у досліджуваному розчині.

Як було сказано, випромінювання зеленого та червоного діапазону зазвичай призводить до формування у розчині наноструктур у вигляді трикутних нанопризм. Як видно з рис. 3.20, у нашому випадку в обох колоїдах, окрім сферичних наночастинок, утворилися трикутні призми різного розміру. Середній розмір наноструктур, отриманих під впливом червоного випромінювання становить близько 200 нм, а зеленого – близько 130 нм.

Додатковий пік поглинання колоїду срібла на довжині хвилі 490 нм, опроміненого синіми LED (465 нм), не перевищує по амплітуді початкового піку поглинання. Це може вказувати на те, що певна частина сформованих наносфер змінила свої геометричні параметри. Однак, нові сферичні наноструктури продовжують утворюватися із присутніх в розчині зародків під впливом опромінення тим же синім світлом. Це припущення підтверджується ТЕМ-візуалізацією, представленою на рис. 3.21, де зафіксовано проміжну стадію формування декаедричної наноструктури срібла у водному розчині.

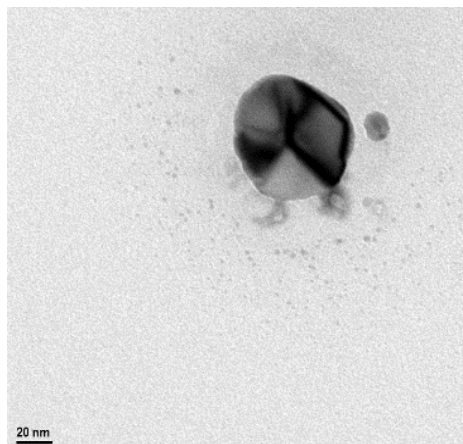


Рис. 3.21. ТЕМ-зображення формування наноструктури срібла у водному розчині після опромінення синім випромінюванням з довжиною хвилі 465 нм

Далі визначено, як впливає збільшення концентрації вихідних розчинів на оптичні параметри колоїдів срібла.

4. Концентрація водного розчину цитрату натрію та солі срібла становить $5 \cdot 10^{-3}$ Моль/л.

Синтез наночастинок срібла виконано аналогічно попереднім випадкам. В результаті отримано колоїд срібла насиченого темного кольору, однак, в цьому випадку, крупних агрегатів срібла у вигляді осаду не виявлено, на відміну від колоїдів з концентраціями вихідних речовин 2 та 3 мМоль/л. Отриманий колоїд срібла опромінено у радіальному опромінювачі синім, зеленим та червоним випромінюванням. Дослідження поглинання дослідних зразків проведено за допомогою спектрофотометра СМ 2203 (рис. 3.22).

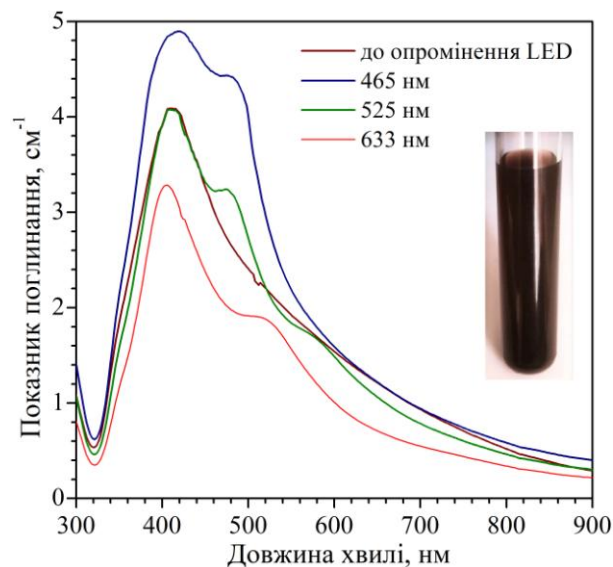


Рис. 3.22. Спектри поглинання колоїдів срібла з концентрацією вихідних реагентів 5 мМоль/л до та після опромінення LED з довжинами хвиль 633 нм, 525 нм та 465 нм

На кривій, що описує коефіцієнт поглинання опромінених колоїдів червоним випромінюванням (633 нм), з'явився додатковий пік поглинання на довжині хвилі 520 нм. При освітленні зеленим випромінюванням (525 нм) додатковий пік поглинання знаходиться на довжині хвилі 475 нм, а для опромінених синім (465 нм) – на довжині хвилі 480 нм. Слід зазначити, що амплітуда піків

поглинання, що відповідають початковому піку (420 нм), отриманому для сферичних наночастинок залишилась найвищою. Це вказує на те, що не всі утворені наночастинок срібла в розчині змінили свою геометричну форму. Можна припустити, що такий ефект пов'язаний із високою концентрацією наноструктур у розчині.

Отже, тенденцію зміни оптичного відгуку та утворення додаткового піку ЛППР на спектрі поглинання колоїдів, модифікованих LED, залежно від концентрації вихідних реагентів представлено на рис. 3.23.

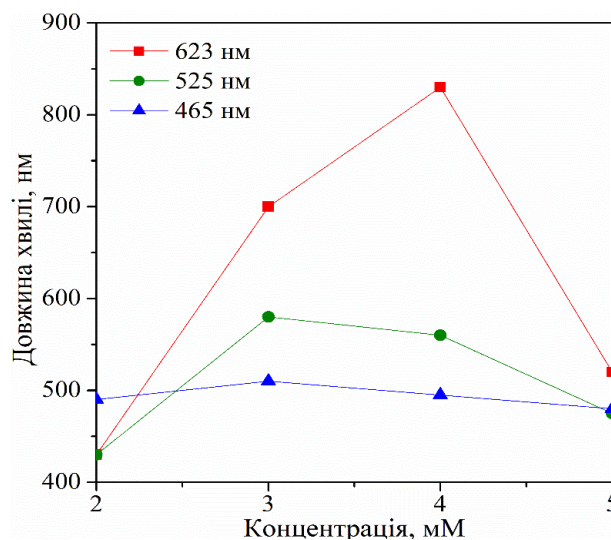


Рис. 3.23. Залежність положення додаткового піку поглинання на спектральній шкалі від концентрації вихідних реагентів

Таким чином, отримані результати показують, що положення додаткового піку поглинання колоїду модифікованого синім світлом мало чутливе до зміни концентрації вихідних реагентів, в той час як додатковий пік поглинання колоїдів срібла, опромінених червоними LED, зміщується на 400 нм. Найбільш ефективний зсув піків плазмонного поглинання наноструктур срібла вдалося отримати при концентрації водних розчинів солі срібла та цитрату натрію $4 \cdot 10^{-3}$ Моль/л. Причому, інтенсивність плазмонних піків на спектральних кривих після їх опромінювання LED протягом 6 діб є значно вищою за поглинання початкових колоїдів. Співвідношення $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ до AgNO_3 у всіх описаних досліджуваних зразках становила 5:1.

3.4.3. Характеризація модифікованих наноструктур срібла

На наступному етапі досліджень встановлено зміну оптичних параметрів колоїдів срібла при використанні співвідношення $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ до AgNO_3 як 4:1 при концентрації вихідних реагентів $4 \cdot 10^{-3}$ Моль/л.

У цьому випадку, синтез наночастинок срібла у водному розчині проведено аналогічно попереднім, описаними вище. Отриманий колоїд має плазмонний пік поглинання на 423 нм та характерний жовтий колір колоїду, який змінився після опромінювання LED. Доведено, що зміна оптичних параметрів пов'язана із зміною просторової геометрії наноструктур. Першим індикатором, який сигналізує про модифікацію геометрії наночастинок, є зміна кольору колоїду від типового жовтого до зеленого, синього та помаранчевого (рис. 3.24).



Рис. 3.24. Колоїди срібла до (А) та після опромінювання червоними (В), зеленими (С) та синіми (D) LED

Спектральні залежності коефіцієнта поглинання дослідних зразків представлено на рис.3.25, з якого видно, що у спектрах поглинання опромінених колоїдів синіми LED з'являється одне додатковий пік поглинання, а опромінених зеленими та червоними LED – по два додаткові піки.

Після опромінення LED з довжиною хвилі 465 нм, як і для попереднього колоїду з концентрацією 4 мМ, пік плазмонного поглинання розщеплюється, і на спектральній кривій з'являється слабке додаткове плече на 490 нм (рис. 3.25, d). ТЕМ зображення показує часткову модифікацію утворених наноструктур, однак, явно вираженої декаедричної структури для вказаної концентрації вихідних реагентів отримати не вдалося.

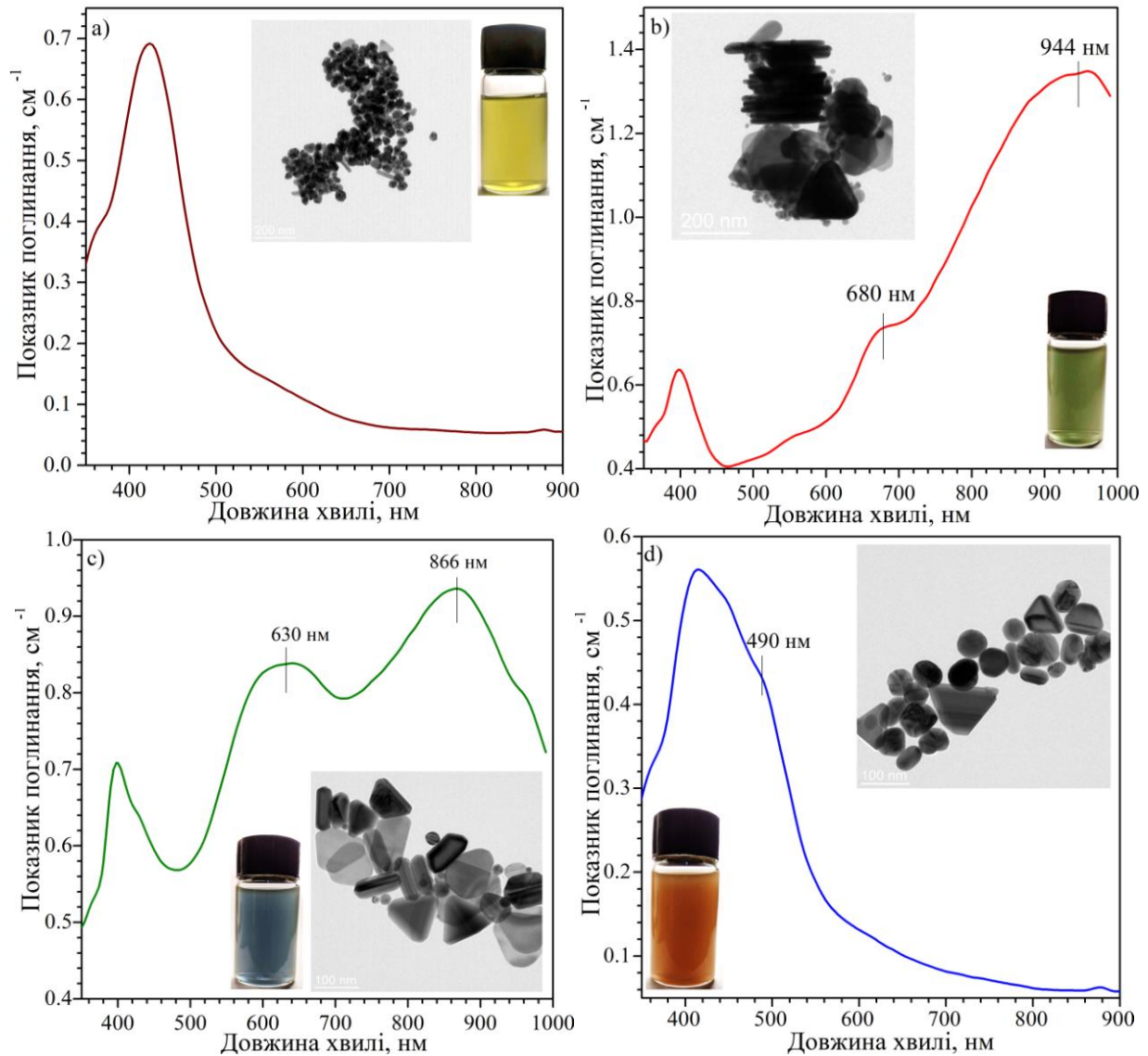


Рис.3.25. Спектри поглинання колоїдів срібла з концентрацією вихідних реагентів 4 мМ до (a) та після опромінення LED з довжинами хвиль 635 нм (b), 525 нм (c) та 465 нм (d) при співвідношенні $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ до AgNO_3 4:1.

Для зручності подальшого опису та кращого розуміння введено позначення отриманих колоїдів срібла: F0 – початковий колоїд срібла, отриманий фотостимульованим відновленням (рис.3.25, a); FR – колоїд срібла, модифікований LED з довжиною хвилі 633 нм (рис.3.25, b); FG – колоїд срібла, модифікований LED з довжиною хвилі 525 нм (рис.3.25, c); та FB – колоїд срібла, модифікований LED з довжиною хвилі 465 нм (рис.3.25, d).

Зміна спектральної кривої поглинання колоїду FG проявляється у виникненні додаткових максимумів на довжинах хвиль 630 нм та на 866 нм (рис. 3.25, c). Другий з них викликає особливе зацікавлення, оскільки цей пік потрапляє у

біологічний діапазон досліджень. Окрім того, інтенсивність додаткових піків значно вища за початковий. Припускаємо, що це пов'язано із резонансом поверхневих плазмонів під впливом падаючою хвилі, яка на момент взаємодії створює тимчасовий диполь, зумовлюючи приєднання вільних іонів срібла в розчині до утворених наносфер. Мікрофотографії ТЕМ показують, що окрім сферичних наночастинок в колоїді присутні трикутні наноструктури та наностержні срібла, що відповідає додатковим пікам поглинання колоїду (630 нм та 866 нм).

На спектрі оптичного поглинання опроміненого червоним світлом (623 нм) колоїду срібла (зразок FR) виникає додатковий пік поглинання на довжині хвилі 944 нм (рис. 3.25, *b*), що майже вдвічі перевищує по інтенсивності пік поглинання колоїду, опроміненого зеленим світлом (зразок FG), та в чотири рази інтенсивність початкового піку F0 (рис. 3.25, *a*). Також спостерігається присутність додаткового максимуму на довжині хвилі 680 нм. Трансмісійна електронна мікроскопія показала, що окрім наносфер срібла в колоїді після опромінювання зеленим світлом, утворилися також трикутні наноструктури.

Для оцінки стану частинок у водній дисперсії та їх гідродинамічного розміру використано метод динамічного розсіювання світла DLS (рис. 3.26).

З рис. 3.26 видно, що найбільш інтенсивні групи сферичних наночастинок срібла у водному середовищі мають діаметр 50 нм (рис. 3.26, *a*). Розподіл DLS колоїдів FR (рис. 3.26, *b*) та FG (рис. 3.26, *c*), показує, що середні розміри найбільш інтенсивних груп утворених наноструктур срібла становлять 90 нм та 85 нм відповідно. Колоїд срібла FB характеризується максимумом інтенсивності на позначці 75 нм (рис. 3.26, *d*).

Окрім цього, для досліджуваних колоїдів срібла визначено індекси полідисперсності (PdI) методом динамічного розсіювання світла DLS за допомогою установки Nanoplus HD 3. Діапазон отриманих значень PdI, приведених в табл. 3.1, вказує на стабільність колоїдних розчинів у часі.

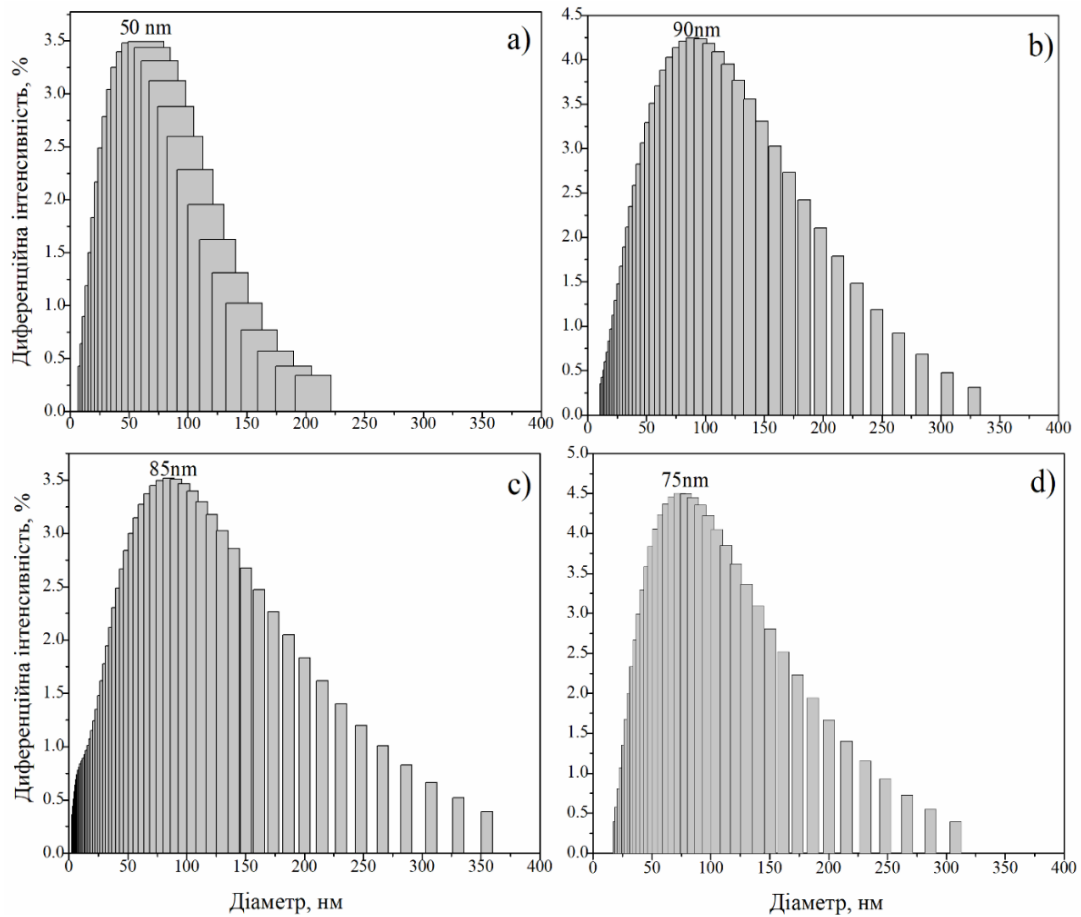


Рис.3.26. Розподіл DLS колоїдів срібла до (a) та після опромінювання червоними (b), зеленими (c) та синіми (d) LED

Табл. 3.1. Індеси полідисперсності PdI досліджуваних колоїдів

| № | Колоїд срібла | Індекс полідисперсності |
|----|--|-------------------------|
| 1. | Вихідний колоїд, до опромінення (F0) | 0.218 |
| 2. | Опромінений LED з довжиною хвилі 623 нм (FR) | 0.261 |
| 3. | Опромінений LED з довжиною хвилі 525 нм (FG) | 0.304 |
| 4. | Опромінений LED з довжиною хвилі 465 нм (FB) | 0.253 |

Як було сказано, колоїди срібла FG та FR із максимумами поглинання у ближній ІЧ області (рис.3.25, b, c) викликають особливу зацікавленість через можливість біомедичного застосування. Для пояснення отриманих експериментальних результатів (рис.3.25) проведено моделювання спектрів поглинання для початкових (сферичних) та модифікованих наноструктур срібла зеленим та червоним випромінювання. Для моделювання було використано

доступне програмне забезпечення DDSCAT+ [115], що базується на методі дискретного дипольного наближення (див. Розділ 2).

Моделювання спектру поглинання наносфер срібла проведено для частинок діаметром 50 нм (визначено із розподілу DLS), що знаходяться у середовищі з показником заломлення 1.33. Результати моделювання ефективного коефіцієнта поглинання показують, що для сферичних наночастинок срібла максимальне значення поглинання спостерігається на довжині хвилі 420 нм, що добре корелює з експериментальними результатами (рис. 3.27). Таким чином, можемо стверджувати, що сферичні наночастинок переважають у досліджуваному зразку.

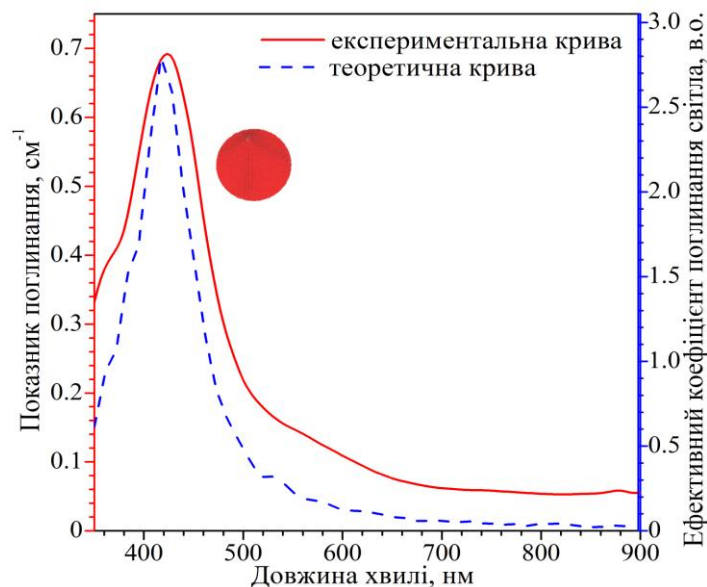


Рис.3.27. Спектри поглинання сферичних наночастинок срібла визначений експериментально та розрахованих для наносфер діаметром 50 нм у середовищі з показником заломлення 1.33

Відомо, що трикутні наноструктури зазвичай характеризуються подвійними піками резонансного локалізованого поверхневого плазмонного поглинання (ЛППР) [116, 117], але в більшості випадків різниця між амплітудами окремих піків ЛППР є значною. Таким чином, для пояснення отриманих експериментальних спектрів (рис.3.25, *b, c*) проведено теоретичні розрахунки положення піків ЛППР для трикутних наноструктур, використовуючи підхід ДДА в програмному забезпеченні DDSCAT+.

На основі TEM зображень (рис. 3.25, *c*) та DLS розподілу розмірів наноструктур (рис. 3.26, *c*), отриманих для модифікованих нанотрикутників FG, проведено розрахунки для трьох різних розмірів нанотрикутників, оскільки розподіл розмірів DLS достатньо широкий від 10 до 350 нм. Зокрема, розраховано нанотрикутники із довжинами ребер 85 нм, оскільки це найінтенсивніша група нанооб'єктів із найбільшим впливом на оптичний відгук, 350 нм - найбільших присутніх наноструктур у зразку та 175 нм - середнє значення (рис.3.28).

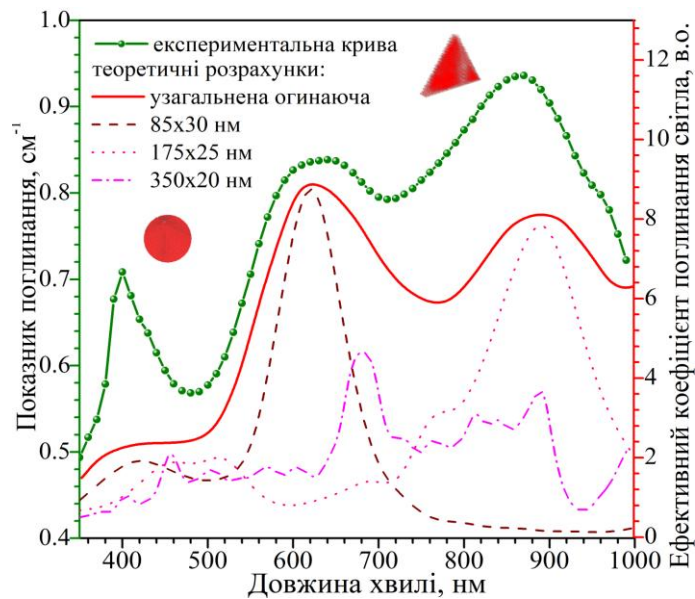


Рис.3.28. Експериментальний та розраховані спектри поглинання для модифікованих трикутних наноструктур срібла FG у середовищі з показником заломлення 1.33 та розмірами 85x30, 175x25 та 350x20 нм

На рис.3.28 показані результати теоретичних розрахунків коефіцієнта ефективності поглинання світла трикутними нанопризмами із довжинами ребер 85, 175 та 350 нм та товщиною 30, 25 та 20 нм відповідно. Трикутні нанопризми 85x30 нм мають інтенсивний пік поглинання на 620 нм, а трикутники 175x20 нм мають максимальний пік поглинання приблизно на 890 нм. Теоретичне моделювання показало, що максимальне поглинання трикутних нанопризм розміром 350x20 нм знаходиться в ІЧ-області, однак можна спостерігати деякі низькоінтенсивні піки у видимому діапазоні. Таким чином, слід зазначити, що найбільші наноструктури не мають істотного внеску в отриманий спектр поглинання.

Для отриманих теоретичних спектрів була знайдена відповідна огинаюча крива, яка характеризується двома максимальними значеннями, що відповідають положенню піків ЛППР на експериментальній кривій. Амплітуда піків пов'язана з концентрацією наноструктур. Плазмонний пік близько 400 нм відповідає поглинанню наявним у колоїді сферичним наночастинкам. В процесі моделювання було встановлено, що товщина нанотрикутників зменшується зі збільшенням довжини ребра. Цей висновок добре корелює із зображенням TEM (рис. 3.25, *c*), який показує трикутні наноструктури в різних положеннях. Отже, за допомогою теоретичного моделювання можна оцінити товщину трикутних наноструктур.

Для модифікованих червоними LED колоїдів срібла FR проведено аналогічні теоретичні розрахунки положення піків ЛППР трикутних наноструктур та оцінка їх товщини за допомогою програмного забезпечення DDSCAT+. TEM зображення (рис. 3.25, *b*) та розподіл розмірів наноструктур DLS (рис. 3.26, *b*), показують, що найбільш інтенсивна група нанооб'єктів, що вносить вагомий вплив на спектр поглинання, має розмір 90 нм, а найбільші за розміром нанооб'єкти у зразку 330 нм. Тому теоретичні розрахунки проводилися для нанотрикутників довжиною ребер 90, 120, 150 та 330 нм (рис. 3.29). Слід зазначити, що в цьому випадку зі збільшенням довжини ребер товщина нанотрикутників також зменшується.

На рис.3.29 наведені результати теоретичних розрахунків ефективного коефіцієнта поглинання світла трикутними нанопризмами з довжинами ребер 90, 120, 150 та 330 нм та товщиною 20, 18, 15 та 10 нм відповідно. Видно, що великі нанооб'єкти (розміром 330x10 нм) мають поглинання в ІЧ-спектральній області. Отриманий основний експериментальний пік поглинання при 940 нм збігається з піком поглинання нанотрикутників з розмірами біля 150x15 нм. Побудована огинаюча крива, яка описує теоретичні результати та добре корелює з експериментальною кривою. Таким чином, підрахунки показують, що трикутні нанопризми з різними розмірами від 90x20 нм до 150x15 нм утворюють пік поглинання досліджуваного зразка.

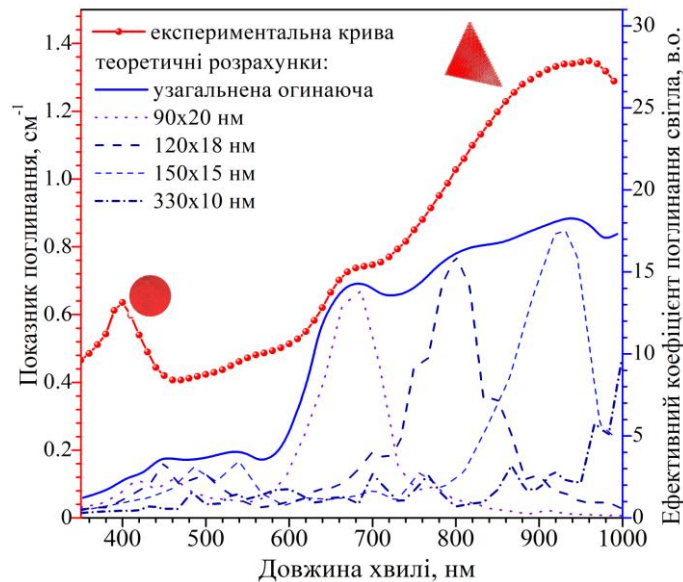


Рис.3.29. Експериментальний та розраховані спектри поглинання для модифікованих червоними LED трикутних наноструктур срібла у середовищі з показником заломлення 1.33 та розмірами 90x20, 120x18, 150x15 та 330x10 нм

Отож, проведенні дослідження показують, що електромагнітне випромінювання оптичного діапазону є ефективним та перспективним інструментом, який може бути використаний не лише для синтезу, але й для модифікації оптичних та геометричних параметрів наноструктур. Можливість маніпулювання плазмонними резонансами та їх зміщення у ближню ІЧ область особливо приваблива для вирішення практичних завдань біомедицини та дозволяє розширити область можливих застосувань плазмонних нанооб'єктів.

3.4.4. Вплив стабілізуючого середовища на оптичні параметри наноструктур срібла

Для дослідження впливу стабілізуючого середовища на утворення наночастинок срібла та вивчення їх властивостей проведено синтез наночастинок у водних розчинах екстракту дріжджів «*Saccharomyces cerevisiae*» та натрій ацетиламінобензенсульфінової кислоти. При цьому відбувається фотовідновлення іонів срібла з водного розчину нітрату срібла AgNO_3 за допомогою лазерного опромінювання. Також проведена їх характеристика.

3.4.4.1. Синтез наночастинок Ag у водному розчині екстракту дріжджів «*Saccharomyces cerevisiae*».

Утворення срібних наноструктур у екстракті дріжджів проведено шляхом їх інкубування протягом двох днів з водою при температурі 30°C та неперервному струшуванні. Після цього, культура піддавалася центрифугуванню (3000 об/хв) протягом 5 хв за допомогою термоелектричної центрифуги. До отриманого водного екстракту дріжджів (pH=10) додано крапельно нітрат срібла при опромінюванні лазерним випромінюванням, як і в попередньому випадку.

Для отриманого колоїду проведено модифікацію параметрів утворених наноструктур срібла за допомогою опромінювання різними довжинами хвиль. Реєстрування оптичних відгуків отриманих наноструктур срібла у водному розчині екстракту дріжджів проведено за допомогою UV-VIS спектрометра UV-3600.

Спектр поглинання наноструктур срібла, отриманих у водному екстракті дріжджів шляхом фотоіндукованого відновлення наведено на рис.3.30.

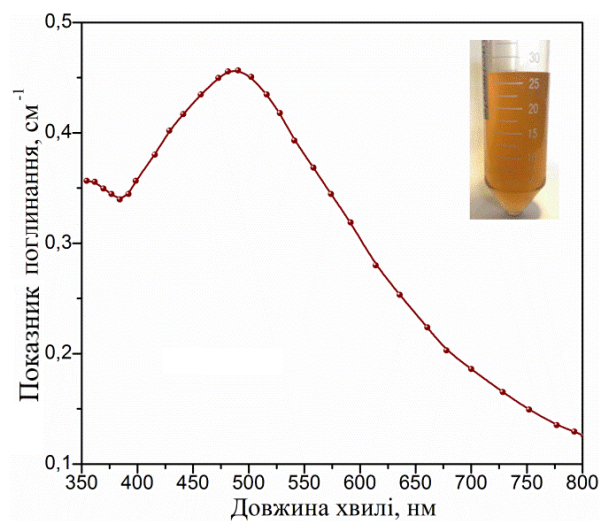


Рис. 2.30. Спектр поглинання колоїду срібла, отриманого у екстракті дріжджів «*Saccharomyces cerevisiae*»

Спектр поглинання містять плазмонний пік на довжині хвилі 490 нм та типовий для наносрібла жовтий колір колоїду. У цьому випадку положення піку поглинання вказує на утворення більших за розміром наночастинок порівняно із наночастинками, синтезованими у водному середовищі. Варто зазначити, що у

цьому випадку оточуюче середовище характеризується вищим показником заломлення та оптичною густиною порівняно з водним середовищем. Це також має значний вплив на положення максимуму поглинання, що зміщується в довгохвильову область спектру.

Аналогічно попереднім дослідженням, отримані наночастинки срібла у екстракті дріжджів опромінювали LED за аналогічних умов. Спектри поглинання опромінених наночастинок срібла в екстракті дріжджів червоним та зеленим світлом показано на рис.3.31. У цьому випадку розщеплення піків поглинання опромінених дослідних зразків не спостерігається. З отриманих результатів випливає, що суттєвих модифікацій наночастинок срібла в екстракті дріжджів під впливом світла не відбулося.

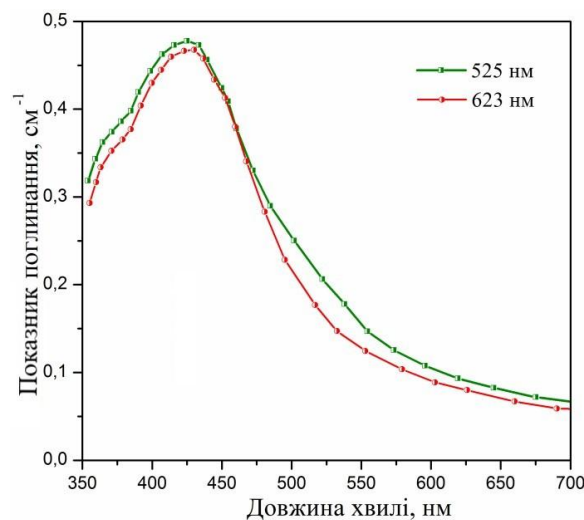


Рис.3.31. Спектр поглинання колоїду срібла після експонування LED ($\lambda = 525$ нм та 623 нм)

Спектр поглинання розчину наносрібла у водному екстракті дріжджів, що піддавався опроміненню синім світлом (рис. 3.32), дещо відрізняється від спектрів приведених на рис. 3.31. На кривій поглинання наноструктур срібла у екстракті дріжджів після експонування LED з довжиною хвилі 465 нм з'являється додатковий пік на довжині 523 нм, при чому, інтенсивність його є нижчою порівняно з основним піком поглинання. Це свідчить про незначні зміни просторової конфігурації утворених наноструктур.

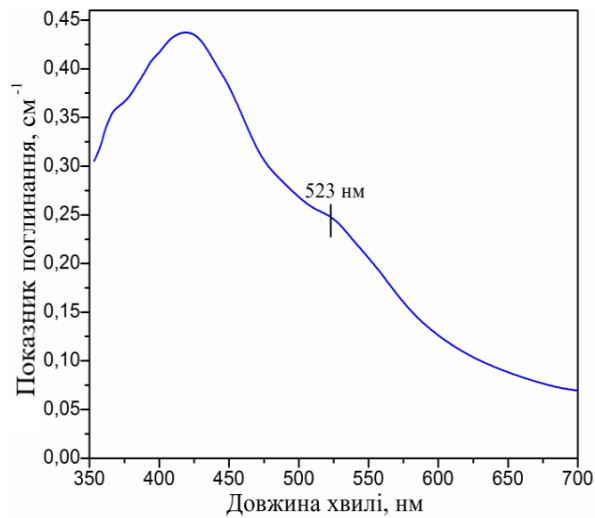


Рис.3.32. Спектр поглинання колоїду Ag отриманого у екстракті дріжджів після опромінення LED з довжиною хвилі 465 нм

Для отриманих у дріжджовому екстракті та опромінених за допомогою LED колоїдів срібла визначено індекси полідисперсності (Табл.3.2). Отримані результати вказують на високу стабільність колоїдних систем.

Табл.3.2. Індеси полідисперсності колоїдів срібла у екстракті дріжджів

| № | Довжини хвиль опромінення колоїдів срібла | Індекс полідисперсності |
|---|---|-------------------------|
| 1 | 525 нм | 0,268 |
| 2 | 623 нм | 0,295 |
| 3 | 465 нм | 0,305 |

Отже, для наноструктур срібла, отриманих у екстракті дріжджів, спостерігається один чітко виражений пік поглинання. Причому, після опромінення червоним та зеленим світлом криві поглинання є дуже близькими за формою. Лише при опроміненні синім світлом можна зауважити додатковий слабкий пік поглинання на довжині хвилі 523 нм, що може свідчити про часткову зміну форми наночастинок. Таким чином, присутність екстракту дріжджів в розчині мінімізує фотоіндукований ефект трансформації форми, що спостерігався в чистих водних колоїдах.

3.4.4.2. Синтез наночастинок срібла у водному розчині натрій-ацетиламінобензен сульфїнової кислоти

Відновлення іонів срібла із водного розчину солі срібла проведено за допомогою лазерного випромінювання у середовищі натрій-ацетиламінобензен сульфїнової кислоти – біологічно-активної сполуки, що характеризується широким спектром біологічної дії, високою розчинністю у воді та відносно низькою токсичністю [118].

Водний розчин сульфокислоти готували у тій же концентрації, що для попередніх стабілізуючих розчинів для можливості проведення порівняльного аналізу (0.1 г речовини на 100 мл дистильованої води). Співвідношення розчину стабілізатора до солі срібла під час синтезу використано 4:1, аналогічно попереднім досліджуваним зразкам.

На рис. 3.33 представлено спектр поглинання та SEM зображення отриманого колоїду срібла у середовищі сульфокислоти фотостимульованим методом. Спектр поглинання отриманого колоїду, з піком плазмонного поглинання на довжині хвилі 437 нм (рис. 3.33), отримано за допомогою спектрофотометра ULAB 102.

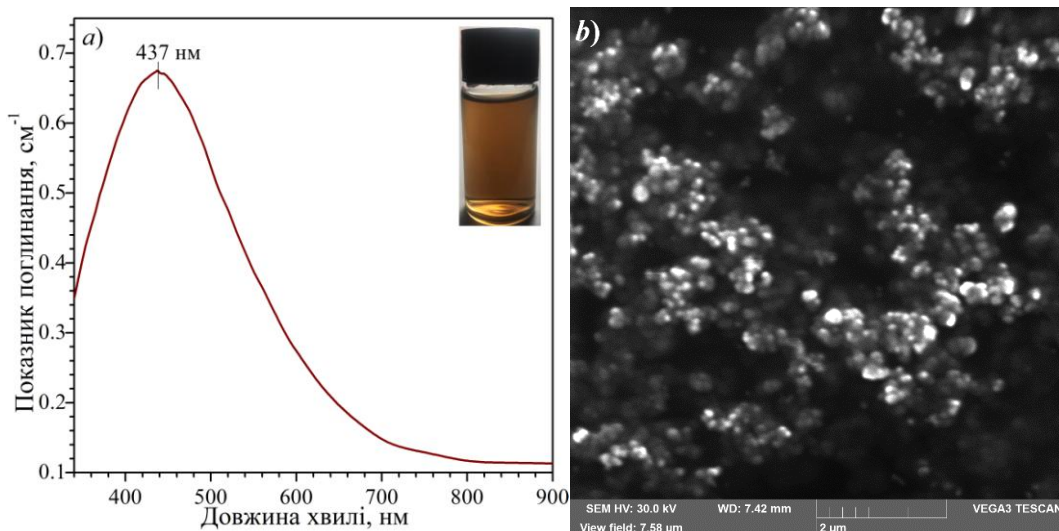


Рис. 3.33. Спектр поглинання (a) та SEM зображення (b) наночастинок срібла приготованих у водному розчині сульфокислоти

Стабільність колоїду (зета-потенціал ζ) та гідродинамічний розмір наночастинок визначено методом динамічного розсіювання світла DLS.

На рис.3.34, *a* показано результати вимірювання електроосмотичного профілю швидкості наночастинок у досліджуваному зразку. Броунівський рух частинок характеризується піком Лоренца (1 на рис. 3.34), зосередженим на зміні частоти, що характеризує електрофоретичну рухливість частинок. З рис. 3.34, *a* видно, що електроосмотичний потік має симетричний та параболічний профіль, це вказує на рівномірний розподіл частинок у колоїді та його стабільність. Результати вимірювання розподілу рухливості наночастинок срібла у сульфокислоті показано на рис. 3.34, *b*.

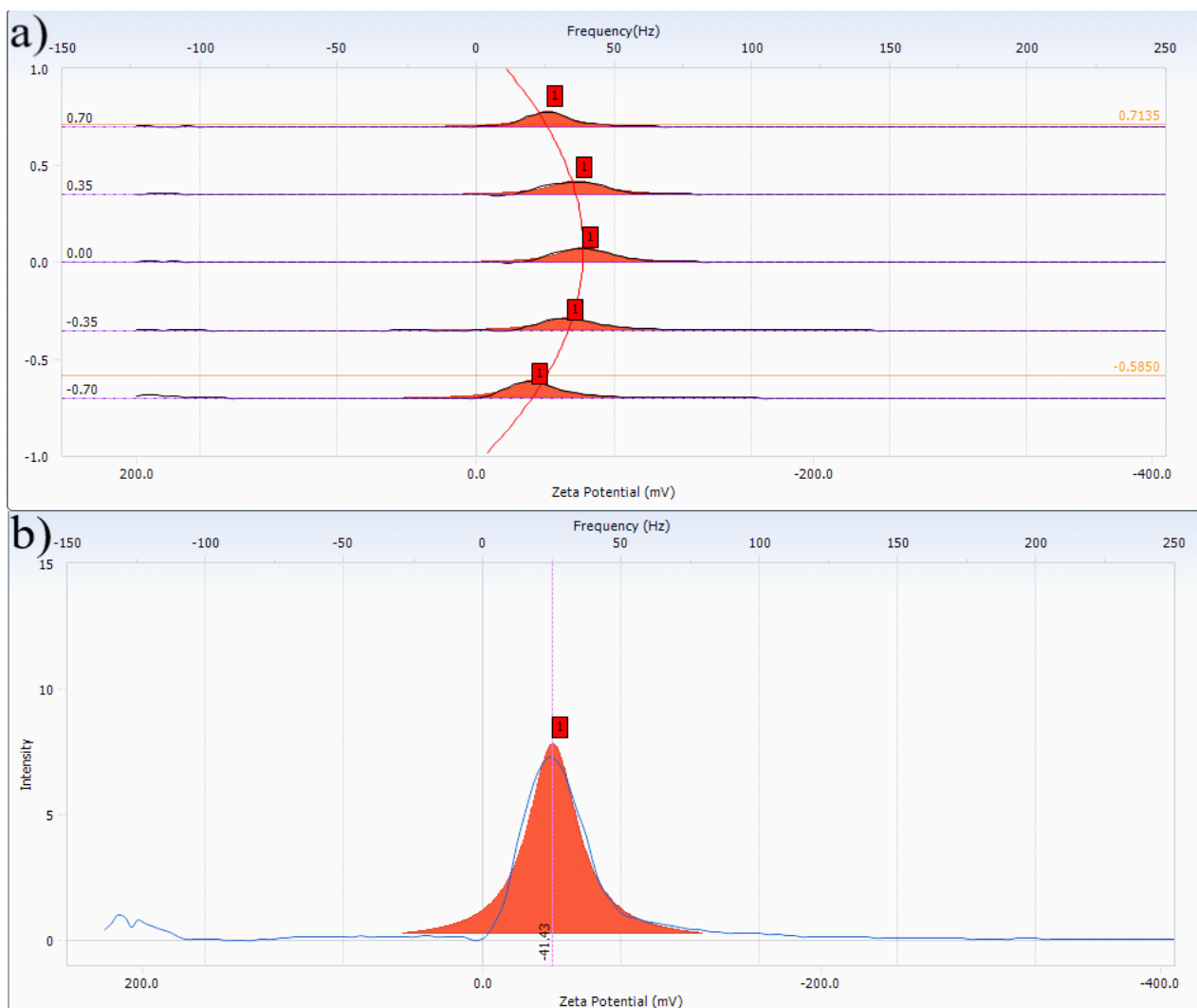


Рис.3.34. Крива електроосмосу EOS (*a*) та діаграма розподілу рухливості наночастинок срібла у сульфокислоті (*b*) де синя лінія - необроблені дані вимірювання, червона крива - припасовані усереднені дані, рожева вертикальна лінія зображує зсув частоти базового сигналу, викликаного ефектом Доплера.

В результаті синтезу отримано колоїд срібла у водному розчині сульфокислоти, що відрізняється значно вищою стабільністю по відношенню до досліджуваних розчинів у інших середовищах (вода та екстракт дріжджів), однак, розподіл утворених наноструктур за розміром досить широкий (рис. 3.36, *a*). Вимірювання показали, що зета-потенціал колоїду срібла становить $-41,34$ мВ, а його індекс полідисперсності (PdI) становить $0,186$.

Отримані наночастинки срібла у водному розчині сульфокислоти, аналогічно попереднім дослідженням, опромінювали LED з довжинами хвиль 623 , 525 та 465 нм для оцінки ефективності використання випромінювання оптичного діапазону для модифікації морфології та оптичного відгуку колоїду срібла.

На рис. 3.35 представлено криві поглинання наночастинок срібла у сульфокислоті після їх додаткового опромінювання LED протягом 5 діб. Спектр поглинання виміряно за допомогою спектрофотометра ULAB 102.

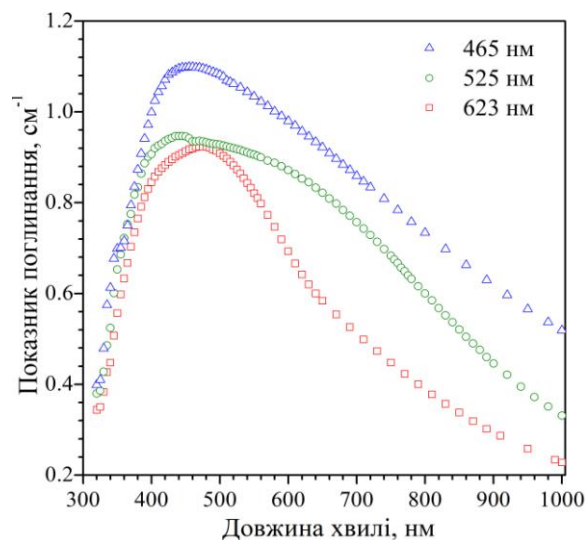


Рис. 3.35. Спектри поглинання колоїдів срібла отриманих у водному розчині сульфокислоти після їх додаткового опромінювання LED (623 , 525 та 465 нм)

З рис. 3.35 видно, що після експонування колоїду піки поглинання розширюються, однак їх зміщення в область більших довжин хвиль не спостерігається. Це може бути пов'язано із збільшенням розміру наночастинок а не зміною їх форми. Ці припущення підтверджуються розподілами DLS (рис. 3.36), які показують зростання гідродинамічного розміру наночастинок після опромінювання.

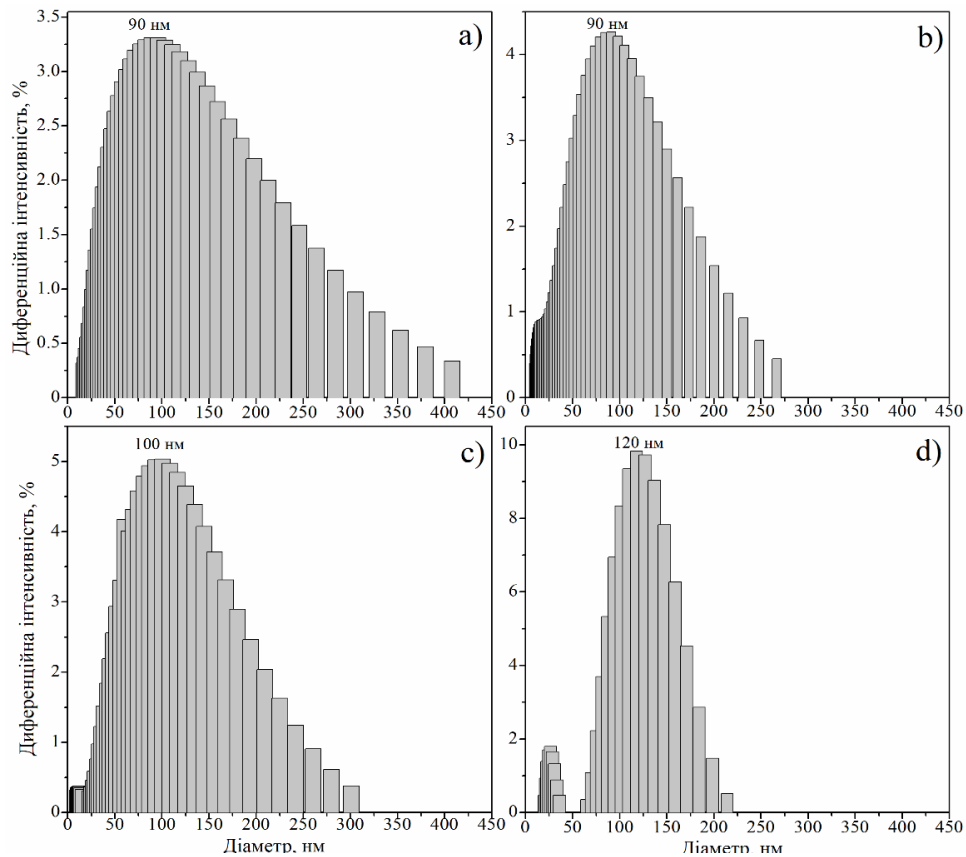


Рис.3.36. Розподіл DLS колоїдів срібла у водному розчині сульфокислоти до (a) та після опромінювання синіми (b), зеленими (c) та червоними (d) LED

Результати вимірювання стабільності модифікованих світлом колоїдів срібла (зета-потенціал та індекси полідисперсності) представлено в Табл.3.3.

Табл.3.3. Індекси полідисперсності та зета-потенціал колоїдів срібла в середовищі натрій- ацетиламінобензен сульфінної кислоти

| № | Довжини хвиль опромінення колоїдів срібла | Індекс полідисперсності PdI | Зета-потенціал, мВ |
|---|---|-----------------------------|--------------------|
| 1 | 525 нм | 0.266 | -50.62 |
| 2 | 623 нм | 0.223 | -49.02 |
| 3 | 465 нм | 0.297 | -53.35 |

Отже, результати дослідження впливу стабілізуючого середовища на оптичні параметри наноструктур срібла показують, що здатність наночастинок срібла до модифікації морфології світловим випромінюванням та зсуву піку поглинання у ближню ІЧ область мінімізується високими стабілізуючими властивостями середовища. Чим вища стабільність розчину, тим важче керувати оптичними та просторовими параметрами наночастинок срібла.

3.5. Синтез метал-напівпровідникових наноструктур методом фотостимульованого відновлення та їх характеристика

Відомо, що наночастинки благородних металів активно використовуються для підвищення фотокаталітичних властивостей речовин-каталізаторів [119]. Окрім цього, використання метал-напівпровідникових структур дозволяє змістити максимум поглинання каталітичних наносистем у видиму область спектру, що відкриває нові можливості та перспективи застосування таких наноструктур. Одним із найбільш поширених та перспективних напівпровідникових матеріалів є діоксид титану TiO_2 , який характеризується високою хімічною стійкістю, низькою токсичністю, біологічною інертністю та низькою вартістю. Однак, ширина забороненої зони TiO_2 лежить в діапазоні 3.0-3.2 eV, тобто максимум його поглинання знаходиться в ультрафіолетовому діапазоні спектру. Це призводить до його низької ефективності під впливом видимого випромінювання, оскільки УФ-частина спектру складає лише 7 % сонячної енергії, в той час як на видимий діапазон припадає 48 % енергії. Підвищити фотокаталітичні властивості TiO_2 у видимому спектрі можна шляхом легування діоксиду титану, наприклад сіркою, або, додаванням металевої складової, наприклад нанести оболонку срібла.

Проведене теоретичне моделювання (Розділ 2) показало, що наносистеми TiO_2/Ag мають високу поглинаючу здатність та чутливість до змін навколишнього середовища та їх структурних параметрів, що в свою чергу дозволяє ефективно маніпулювати резонансами локалізованих поверхневих плазмонів.

У більшості випадків виготовлення наносистем TiO_2/Ag відбувається у два етапи. На першому етапі проводиться синтез наночастинок TiO_2 , наступний етап передбачає синтез наночастинок Ag в присутності вже отриманого діоксиду титану.

Отже, на цьому етапі дослідження здійснено відновлення іонів срібла з водного розчину солі срібла (4 мМ) шляхом його опромінення лазерним випромінюванням ($\lambda = 445$ нм) за присутності 0.20 г наночастинок TiO_2 та стабілізатора у співвідношенні розчинів AgNO_3 до цитрату натрію як 1:4.

При цьому, зародки срібла утворюються безпосередньо на поверхні наночастинок діоксиду титану, таким чином формуючи тонку оболонку на його поверхні (Рис. 3.37).

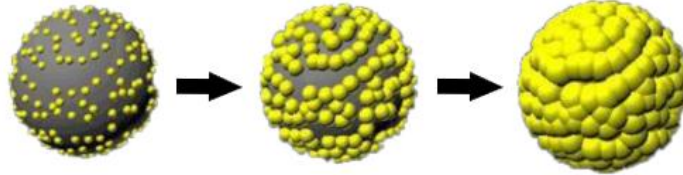


Рис. 3.37. Схема формування оболонки Ag на поверхні наночастинок TiO_2

Як показано на рис.3.37, спершу невелика кількість утворених в розчині наночастинок срібла адсорбуються на поверхні TiO_2 і такий процес відбувається доти, поки частинки срібла не утворять рівномірну оболонку навколо діоксиду титану повністю заповнивши його поверхню. Кількістю утвореного наносрібла на поверхні TiO_2 можна керувати за рахунок концентрації вихідних реагентів та часу реакції фотовідновлення срібла. Чим довший вплив лазерного випромінювання, тим більшою буде товщина утвореної оболонки.

Одним із основних недоліків використання діоксиду титану як фотокаталізатора є те, що його фотохімічна активність знаходиться в УФ-області спектру. Це значно обмежує можливі галузі та перспективи його застосування. Тому, проведено аналогічний синтез наночастинок срібла на поверхні TiO_2 модифікованого вуглецем та сіркою ($\text{TiO}_2:\text{C,S}$). Модифікація діоксиду титану сіркою дозволяє розширити область його світлопоглинання, значно покращити його фотокаталітичні властивості та розширити діапазон можливих практичних застосувань, оскільки фотокаталітичні реакції можуть відбуватися під дією видимого випромінювання, що дозволяє використовувати енергію сонця [120].

Спектри поглинання використаних нанопорошкових TiO_2 та $\text{TiO}_2:\text{C,S}$ представлено на рис. 3.38, з якого видно, що легований діоксид титану характеризується піком поглинання у видимій області спектру на довжині хвилі 450 нм (рис.3.38, *b*) та має яскраво виражений жовтий колір в той час як максимум поглинання чистого TiO_2 знаходиться в УФ-діапазоні (рис.3.38, *a*).

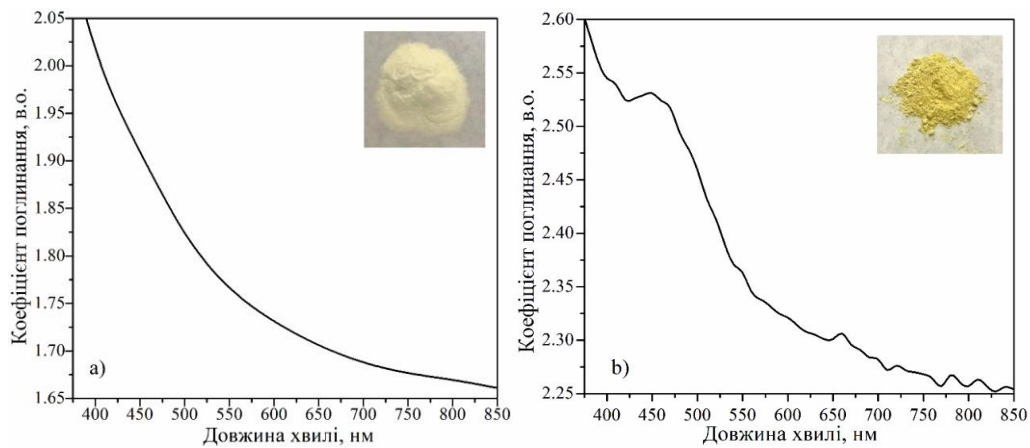


Рис. 3.38. Спектри поглинання нанопорошкового діоксиду титану (а) та C,S допованого діоксиду титану (b)

При проведенні синтезу наночастинок срібла у присутності в розчині 0.2 г TiO_2 за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (TEM) та енергодисперсної рентгенівської спектроскопії (EDS) спостерігаємо формування як окремих наночастинок срібла при поверхні нанокристалів діоксиду титану так і утворення їх крупних агрегатів (рис.3.39).

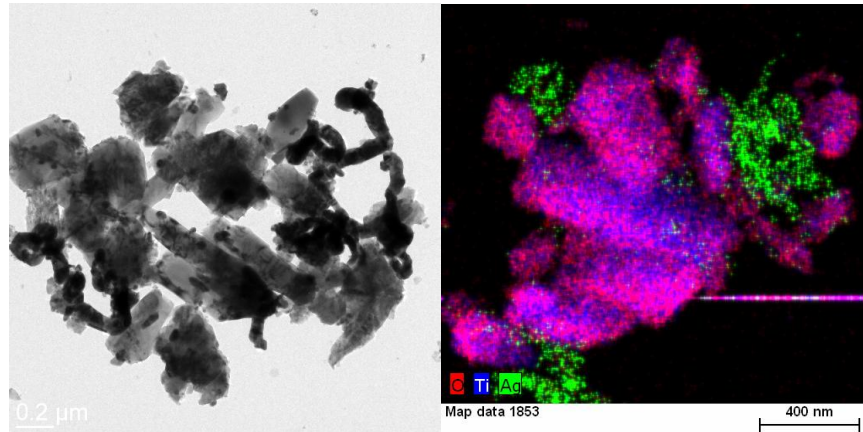


Рис. 3.39. Результати TEM та EDS наносистем TiO_2/Ag

Відповідно, на спектрі поглинання утвореної наносистеми (рис. 3.40) спостерігається один чітко виражений, характерний для наносрібла, пік поглинання на довжині хвилі 410 нм. За присутності такої ж кількості нанопорошкового $\text{TiO}_2:\text{C,S}$ (0.2 г) під час фотостимульованого синтезу наночастинок срібла спостерігається підвищення інтенсивності коефіцієнта поглинання утворених в розчині наносистем $\text{TiO}_2:\text{C,S}/\text{Ag}$ у видимому діапазоні (рис. 3.41).

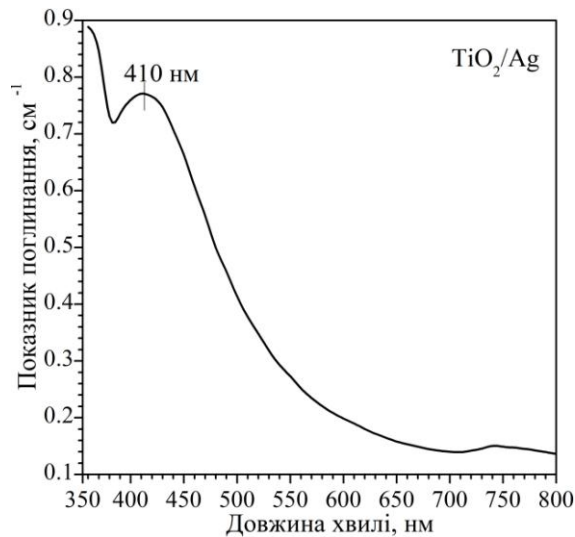


Рис. 3.40. Спектр поглинання наносистеми TiO_2/Ag

При цьому, на спектрі не спостерігається різкого піку (краю) поглинання. Окрім цього, максимум поглинання наносистем $\text{TiO}_2:\text{C,S}/\text{Ag}$ припадає на оптичний діапазон від 400 до 550 нм. До прикладу, максимум спектра випромінювання поширеного в стоматології синього LED (SMD3528) знаходиться на довжині хвилі 465 нм, а півширина спектра становить 80 нм, що перекривається із максимально чутливим діапазоном наносистем $\text{TiO}_2:\text{C,S}/\text{Ag}$.

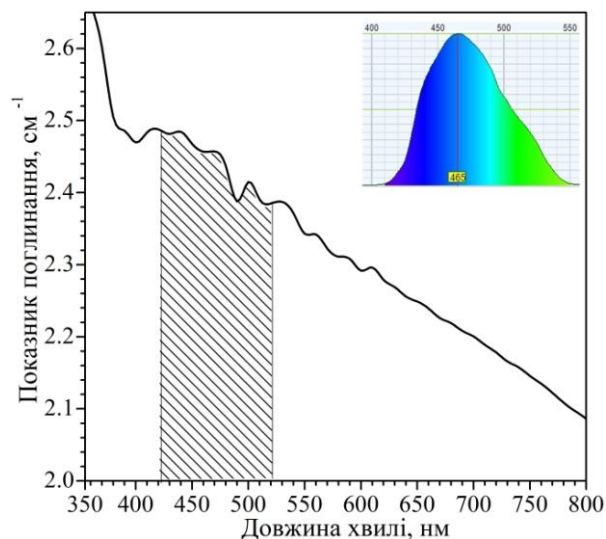


Рис. 3.41. Спектр поглинання наносистеми $\text{TiO}_2:\text{C,S}/\text{Ag}$

Результати трансмісійної електронної мікроскопії та енергодисперсної рентгенівської спектроскопії для наносистем $\text{TiO}_2:\text{C,S}/\text{Ag}$ показують розподіл срібних наночастинок на поверхні нанокристалів $\text{TiO}_2:\text{C,S}$ (рис.3.42).

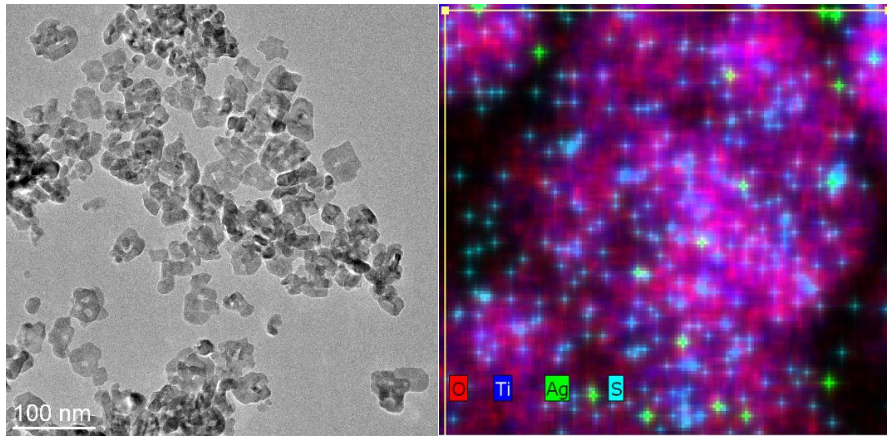


Рис. 3.42. Результати TEM та EDS наносистем $\text{TiO}_2\text{:C,S /Ag}$

Отже, описані метал-напівпровідникові наносистеми можуть ефективно використовуватися як в стоматології (для дезінфекції чи відбілювання емалі зубів), так і в якості фотокаталізаторів для окиснення шкідливих речовин, що ефективно поглинають випромінювання широкого діапазону.

3.6. Висновки до третього розділу

Удосконалено спосіб одержання розчину колоїдного срібла шляхом відновлення іонів срібла Ag^+ з водного розчину нітрату срібла, де цитрат натрію використовується як стабілізатор наночастинок, а відновником іонів срібла виступають кванти світла з енергією, достатньою для відновлення та ініціювання хімічних перетворень шляхом поглинання фотонів атомами при кімнатній температурі. Це дозволяє підвищити чистоту та стабільність розчину колоїдного срібла, а також спростити та здешевити технологічні умови його одержання за рахунок використання електромагнітного випромінювання видимого діапазону.

Розроблено методику формування наночастинок срібла декаедричної та призматичної форми, що відбувається у два етапи. Першим етапом є синтез наночастинок срібла сферичної форми за допомогою фотостимульованого відновлення іонів срібла з розчину солі срібла. На другому етапі проводиться модифікація просторових параметрів сферичних наночастинок під впливом світлових потоків. Для практичної реалізації цієї методики розроблено та виготовлено оригінальну установку радіального опромінювача з трьома ізольованими камерами для опромінювання колоїдних розчинів наночастинок

синім, зеленим та червоним випромінюванням. Розроблена установка забезпечує рівномірне ізольоване радіальне опромінювання дослідного зразка та передбачає відведення тепла для виключення перегріву світлодіодів протягом тривалого опромінення та дозволяє досягти стабільної температури комірок та мінімізувати вплив теплових ефектів на формування та ріст наночастинок різної конфігурації під впливом оптичного випромінювання.

Проведено синтез наночастинок срібла у водній дисперсії та модифікацію їх просторових та, відповідно, оптичних параметрів. При цьому визначено оптимальний компонентний склад колоїду срібла, при якому зсув максимумів поглинання модифікованих наноструктур срібла у ближню ІЧ область є максимальним. Отримані результати показали, що найбільш ефективний зсув піків плазмонного поглинання наноструктур срібла вдалося отримати при концентрації водних розчинів солі срібла та цитрату натрію $4 \cdot 10^{-3}$ Моль/л при співвідношенні розчинів $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ до AgNO_3 4:1. Проведено характеризацію утворених наноструктур срібла. Засобами спектрофотометрії, TEM, SEM та EDS підтверджено модифікацію морфології, а, отже, зміну оптичних параметрів наночастинок срібла. Показано, що світло є ефективним та перспективним інструментом, який може бути використаний не лише для синтезу, але й для модифікації оптичних та геометричних параметрів наноструктур. Вивчено вплив середовища на модифікацію оптичних параметрів наноструктур срібла. Показано, що фотоіндукований ефект модифікації параметрів наночастинок Ag у екстракті дріжджів «*Saccharomyces cerevisiae*» та натрій- ацетиламінобензен сульфінаної кислоти, порівняно із водною дисперсією, мінімальний. Однак, наночастинок срібла у екстракті дріжджів та сульфокислоті характеризуються кращою стабільністю в часі.

Здійснено синтез метал-напівпровідникових наноструктур шляхом фотостимульованого відновлення наносрібла безпосередньо на поверхні наночастинок діоксиду титану та діоксиду титану, легованого сіркою. Отримані результати показують, що наносистеми $\text{TiO}_2:\text{C,S} / \text{Ag}$ характеризуються широким діапазоном поглинання електромагнітного випромінювання видимого спектру.

РОЗДІЛ 4

ПЕРСПЕКТИВИ ПРИКЛАДНОГО ЗАСТОСУВАННЯ МЕТАЛЕВИХ ТА МЕТАЛ-НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НАНОСТРУКТУР У БІОМЕДИЦИНІ

Останніми роками виконуються значні дослідження по використанню функціональних наноструктур у біомедицині [121]. Частинки нанометрового масштабу є ефективними для локального доставлення ліків, оскільки вони проникають в клітинні мембрани і не прилягають до кровоносних судин та органів людського організму, дезінфекції, фототермічної терапії і т.д. [122]. У цьому розділі представлено дослідження можливого застосування виготовлених металевих та метал-напівпровідникових наносистем у окремих галузях біомедицини та вивчення їх фототермічних, бактерицидних, фунгіцидних та фотокаталітичних властивостей. Результати описаних досліджень висвітлено у наукових публікаціях [123, 124, 125, 126, 127].

4.1. Вимірювальне обладнання

Вимірювання генерації тепла колоїдами срібла проводилися за допомогою двох лазерних джерел: безперервного лазерного діода з довжиною хвилі випромінювання 445 нм (Eshine, Китай), потужністю якого можна керувати (максимальна вихідна потужність – 1 Вт, розбіжність пучка менше 3 мрад) та безперервного напівпровідного лазера 880 нм (CNI, Китай) з керованою потужністю (максимальна вихідна потужність 2,4 Вт). Попереднє калібрування лазерних джерел випромінювання проводилася за допомогою вимірювача потужності Ophir StarLite, оснащеного тепловим давачем пучка 10 A-PPS (вимірювані потужності лазера від 20 мВт до 10 Вт, реєстрування розміру плями лазерного променя з 5% точністю - Ophir, Ізраїль). Досліджувані колоїди були захищені саморобною чорною коробкою для обмеження теплообміну з навколишнім середовищем. Для контролю за зміною температури колоїду використана термовізійна камера FLIR T660, а отримані дані були проаналізовані за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення ResearchIR, наданого

виробником FLIR. Аналогічна конфігурація була використана для контролю температурних ефектів колоїдів срібла, введених безпосередньо в канали зубів.

Вимірювання спектрів люмінесценції органічного барвника Родамін Ж проведено за допомогою портативного міні USB-спектрометра Thunder Optics, обладнаного волоконно-оптичним входом для введення даних. Прилад може проводити вимірювання у спектральному діапазоні 350-1000 нм.

4.2. Фототермічні властивості модифікованих наноструктур срібла

Наноструктури срібла з модифікованими параметрами, що характеризуються максимумом поглинання в області ближнього інфрачервоного вікна (див. Розділ 3, рис. 3.25) можуть ефективно поглинати енергію світла та нагріватися, локально знищуючи нездорові клітини чи шкідливі бактерії в організмі людини. Висока ефективність плазмонного поглинання наноструктур дає можливість нагрівати колоїд до температури, необхідної для руйнування клітин.

Проведено дослідження ефективності генерації тепла початковими сферичними наноструктурами срібла (зразок F0) та модифікованих з використанням LED з довжинами хвиль 525 нм (зразок FG) та 633 нм (зразок FR) наноструктур. Для цих зразків розраховано значення питомого коефіцієнта поглинання електромагнітної енергії живою тканиною (SAR) за наступним рівнянням:

$$SAR = \frac{C}{N} \frac{dT}{dt}, \quad (4.1)$$

де C - питома теплоємність розчину ($C_{H_2O} = 4185 \text{ J/L}^K$); N – концентрація наночастинок у колоїді (г/л); dT/dt – нахил кривої нагріву [128].

Крім цього, проведено порівняння ефективності нагрівання досліджуваних колоїдів внаслідок поглинання випромінювання синього та ближнього ІЧ діапазону. Перетворення світлової енергії в тепло вивчено для колоїдів срібла, що

містять різні концентрації частинок N , у залежності від довжини хвилі випромінювання, густини лазерної потужності та часу експонування [127].

4.2.1. Ефективність генерації теплової енергії наноструктурами срібла

Для якісного порівняння ефективності генерування тепла колоїдами FG та FR проведено їх експонування лазерним випромінюванням з довжинами хвиль 880 нм та 445 нм, оскільки на спектрах поглинання присутні максимуми як в ближній ІЧ області, так і на довжині хвилі 420 нм. Для цього, лазерний промінь з діаметром пучка 1 см фокусували на досліджуваній зразок, поміщений у склянку діаметром 1 см. Відстань від лазера до поверхні досліджуваного колоїду розраховувалась для забезпечення необхідної оптичної густини випромінювання (рис. 4.1).

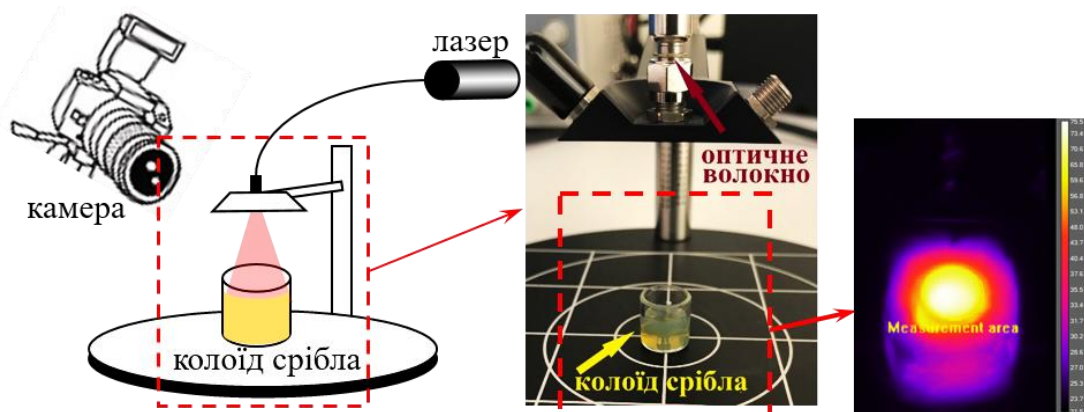


Рис.4.1. Схема реєстрації температурних змін колоїдів срібла за допомогою тепловізійної інфрачервоної камери FLIR T660

Реєстрування температурних змін колоїдів срібла об'ємом 0,5 мл під впливом лазерного випромінювання проведено за допомогою тепловізійної інфрачервоної камери FLIR T660.

На першому етапі дослідження проведено вимірювання нагрівання колоїду срібла, отриманого фотостимульованим методом з піком поглинання на довжині хвилі 420 нм (рис. 4. 2, а) при опромінюванні лазером з довжиною хвилі випромінювання 445 нм та питомою потужністю опромінення (ПП) 0.07, 0.16 та 0.28 Вт/см² (рис. 4.2, б). Питомі коефіцієнти поглинання SAR для вказаних значень ПП розраховано для концентрації наночастинок 1 мг/мл.

Колоїд срібла нагрівали лазерним випромінюванням довжиною хвилі 445 нм протягом 10 хв. Використовувана довжина хвилі добре корелює з плазмонним поглинанням наночастинок срібла на спектральній шкалі. Це дозволяє отримати максимальне поглинання світла і, як результат, максимальне підвищення температури досліджуваного зразка.

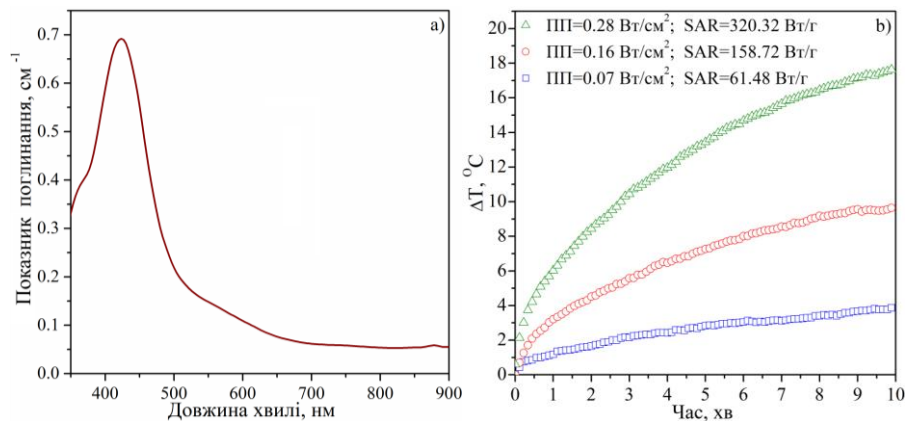


Рис.4.2. Спектр поглинання (а) та генерування тепла (б) колоїду срібла при опроміненні лазером з довжиною хвилі 445 нм та різною питомою потужністю (ПП). Концентрація наночастинок становить 1 мг/мл.

На рис.4.3. показані результати зміни температури ΔT колоїду срібла з різною концентрацією наночастинок, опромінених лазерним випромінюванням з різною питомою потужністю.

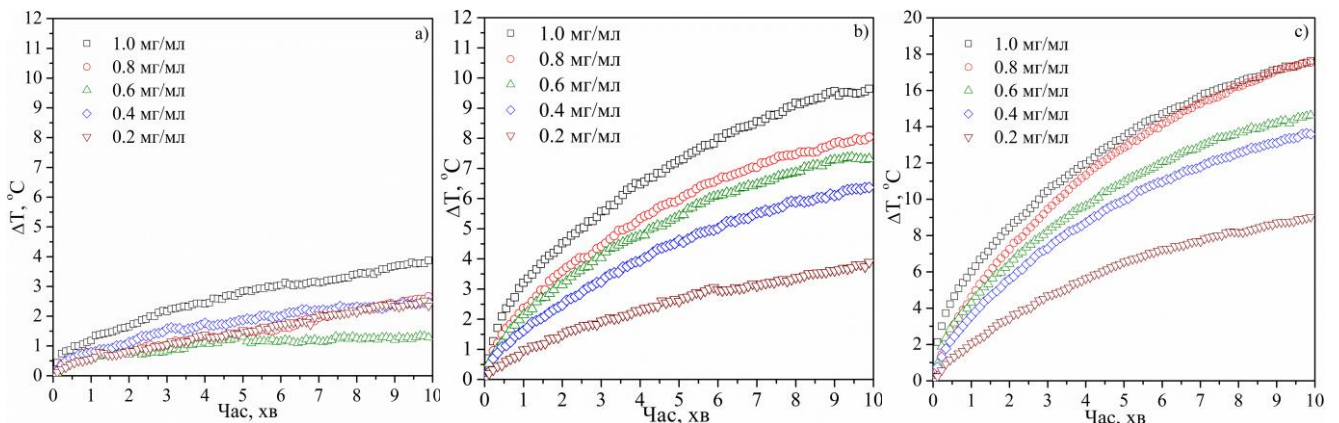


Рис.4.3. Температурна залежність колоїду Ag з різною концентрацією наночастинок при лазерному опроміненні (445 нм) з питомою потужністю 0.07 (а), 0.16 (б) та 0.28 $\text{Вт}/\text{см}^2$ (с) від часу експонування

З рис.4.3. видно, що збільшення концентрації наночастинок призводить до швидшого нагрівання кожного зразка. Крім того, слід зазначити, що використання

більш високої питомої потужності опромінення дозволяє отримати швидше нагрівання колоїду.

Нагрівання зразка FG, спричинене здатністю наноструктур поглинати оптичне випромінювання, здійснювалося аналогічно лазерним опроміненням з різною питомою потужністю (рис. 4.4). Зразок FG об'ємом 0,5 мл опромінювали лазером з довжиною хвилі 880 нм та 445 нм протягом 10 хв.

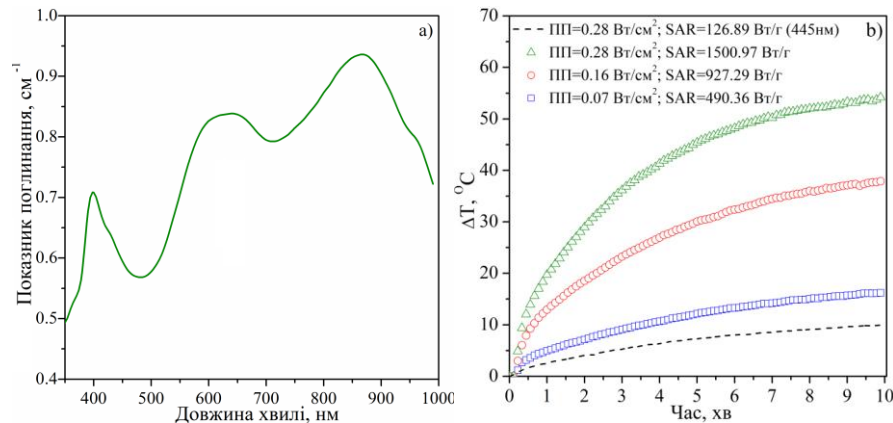


Рис. 4.4. Спектр поглинання (а) та генерування тепла зразка FG, опроміненого світлом з довжинами хвиль 880 та 445 нм (б) для різної питомої потужності (ПП). Концентрація наночастинок становить 1 мг/мл.

Отримані результати показують, що для $\text{ПП}=0,28 \text{ Вт}/\text{см}^2$ значення ΔT для зразка, опроміненого 880 нм, становить приблизно 55°C , коли при опроміненні 445 нм різниця температур становить 8°C . Це пов'язано з різною амплітудою піків ЛППР на вибраних довжинах хвиль, як видно з рис. 4.4, а. Значення SAR при опроміненні лазером з довжиною хвилі 880 нм та $\text{ПП} = 0,07$ та $0,16 \text{ Вт}/\text{см}^2$ становлять 490,36 та 927,29 $\text{Вт}/\text{г}$ відповідно. Для питомої потужності $0,28 \text{ Вт}/\text{см}^2$ SAR становить 1500,97 $\text{Вт}/\text{г}$ при опроміненні світлом з довжиною хвилі 880 нм та 126,89 $\text{Вт}/\text{г}$ при довжині хвилі 445 нм.

На рис. 4.5 представлені результати перетворення енергії світла в тепло у колоїдах срібла, що містять різні концентрації частинок, залежно від питомої потужності опромінення та часу експонування. Для зразка FG, після 10 хв опромінювання отримано максимальну зміну температури 55°C для концентрації наноструктур у розчині 1 мг/мл.

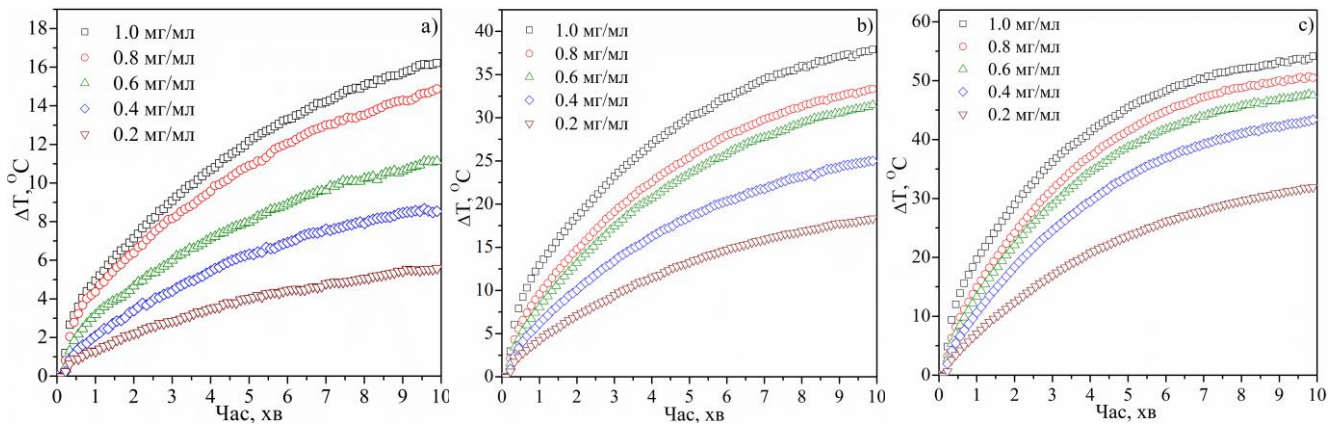


Рис. 4.5. Температурна залежність колоїду FG з різною концентрацією наночастинок при лазерному опроміненні (880 нм) з питомою потужністю 0.07 (a), 0.16 (b) та 0.28 Вт/см² (c) від часу експозиції

Срібні наноструктури з модифікованими геометричними та оптичними параметрами FR нагрівали лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 880 нм та 445 нм протягом 10 хв. З рис. 4.6 видно, що збільшення питомої потужності лазерного випромінювання призводить до збільшення швидкості нагріву досліджуваного зразка. Зміна температури ΔT зразка FR зростає від 0 до 53°C за 10 хв впливу випромінювання з довжиною хвилі лазера 880 нм (рис. 4.6, b) та від 0 до 12°C при опроміненні світлом з довжиною хвилі 445 нм (рис. 4.6, c) при рівному часі експонування та питомій потужності випромінювання. Видно, що для однакових ПП лазерів питома швидкість поглинання (SAR) для довжини хвилі 880 нм і 445 нм сильно відрізняється.

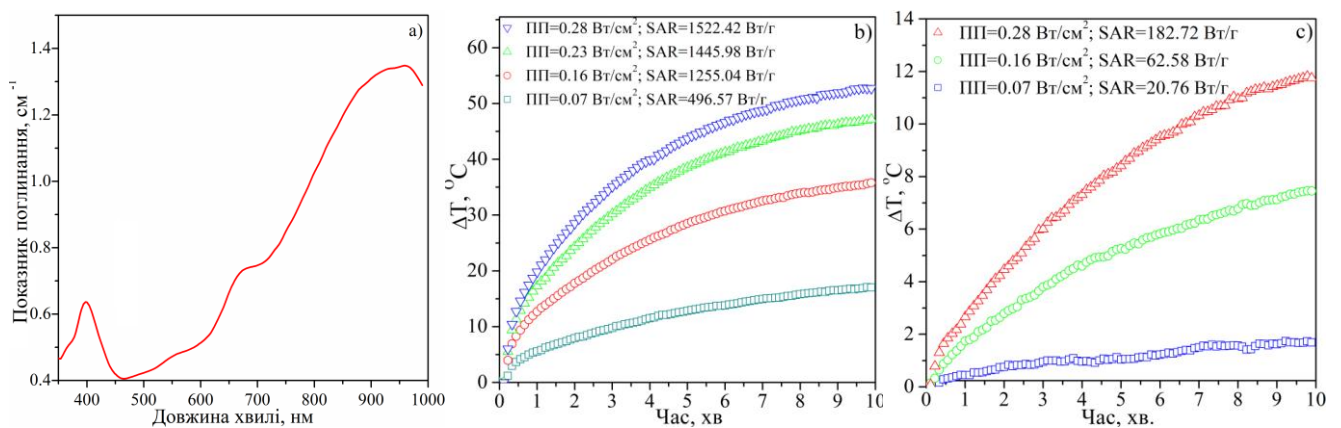


Рис. 4.6. Спектр поглинання (a) та генерування тепла зразка FR, опроміненого лазерами з довжиною хвилі 880 нм (b) та 445 нм (c) та різною питомою потужністю випромінювання. Концентрація наночастинок рівна 1 мг/мл.

Отримані результати нагрівання колоїду відповідають оптичному спектру поглинання, показаному на рис.4.6, а. Інтенсивність плазмонного піку поглинання на довжині хвилі 940 нм значно перевищує інтенсивність піку поглинання початкового колоїду (420 нм) і, отже, ефективно нагрівається за рахунок поглинання лазерного випромінювання в ближньому ІЧ діапазоні.

Досліджено ефективність генерації тепла різних концентрацій зразка FR об'ємом 0,5 мл, опроміненого лазером з довжинами хвиль 445 та 880 нм. На рис. 4.7 та рис. 4.8 показані результати порівняння нагрівання зразка FR з концентраціями від 0,2 до 1 мг/мл для питомої потужності випромінювання 0,07, 0,16 та 0,28 Вт/см² з довжинами хвиль 445 нм та 880 нм.

Як видно з рис. 4.7 та рис. 4.8, зразок FR характеризується більш високою ефективністю нагрівання під дією лазерного випромінювання з $\lambda=880$ нм. Наприклад, для концентрації 1 мг/мл та питомої потужності випромінювання 0,07 Вт/см², максимальне підвищення температури, отримане при опроміненні 880 нм, становить 17°C та 1,7°C для 445 нм, що знаходиться в межах похибки кімнатної температури.

Отримані результати показують, що використання наноструктур несферичної форми з модифікованими оптичними властивостями дозволяє отримувати більш високу зміну температури за аналогічних часі експонування, питомої потужності випромінювання та концентрації порівняно зі сферичними наноструктурами.

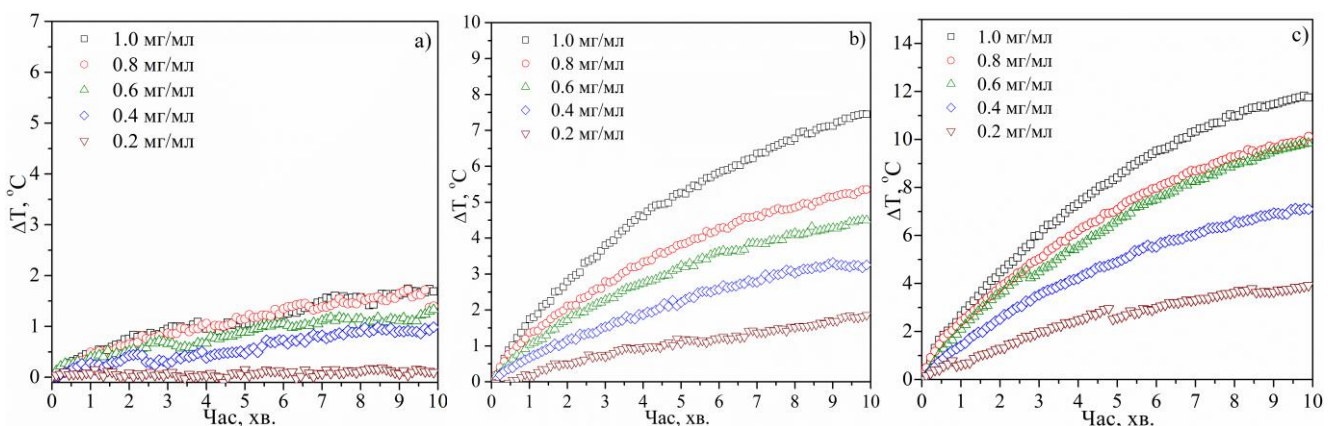


Рис. 4.7. Зміна температури колоїду FR від часу експонування з різною концентрацією наночастинок при опроміненні світлом з довжиною хвилі 445 нм та питомою потужністю опромінення 0,07 (а), 0,16 (б) та 0,28 Вт/см² (с)

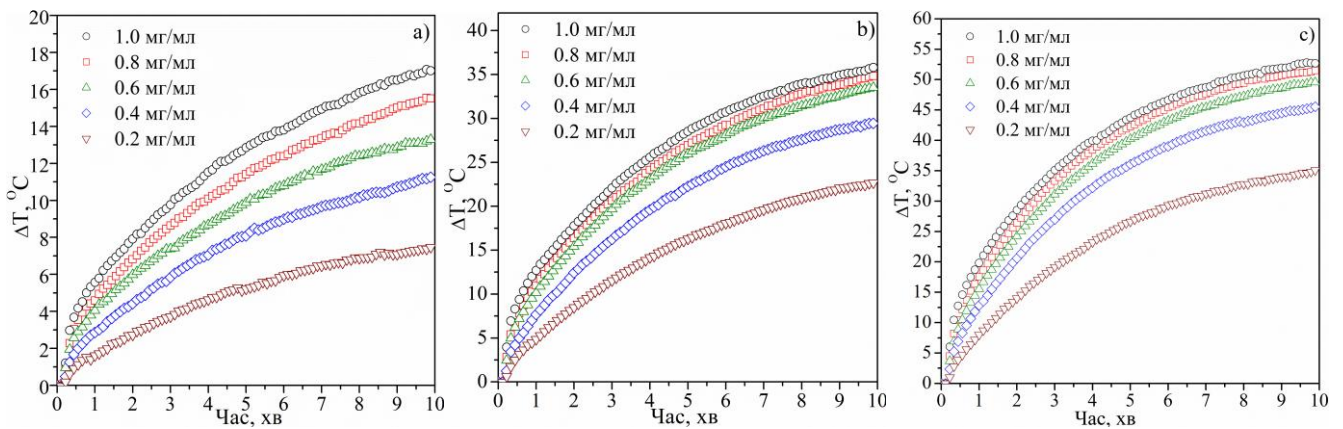


Рис. 4.8. Зміна температури колоїду FR від часу експонування з різною концентрацією наночастинок при опроміненні світлом з довжиною хвилі 880 нм та питомою потужністю опромінення 0,07 (а), 0,16 (б) та 0,28 Вт/см² (с)

Таким чином, висока ефективність генерації тепла і здатність наноструктур поглинати випромінювання в ближній інфрачервоній спектральній області є дуже важливими та привабливим аспектом для практичного застосування модифікованих колоїдів срібла.

4.2.2. Генерація теплової енергії наноструктурами срібла у біологічних об'єктах

В наступному етапі досліджень проведено вивчення ефективності нагрівання наноструктур у біологічних об'єктах задля підвищення їх бактерицидної дії. Відомо, що початкова стадія денатурації (зсідання) білків починається при підвищенні їх температури до 40°C. В результаті чого білки втрачають свої природні властивості, що призводить до зменшення життєздатності організмів.

У цьому випадку у відкритий кореневий канал зуба поміщено 15 мкл колоїду срібла FR із концентрацією 0,4 мг/мл. Попередні дослідження показали, що така концентрація дозволяє отримати зростання температури протягом мінімального часу, а це може мати вирішальне значення в процесі лікування. Після висихання колоїду у кореновому каналі проведено вимірювання зміни температури поверхні зуба під дією лазерного випромінювання (рис.4.9), відповідно до представленої схеми на рис.4.1. Усі вимірювання проведено за присутності наноструктур та без них для врахування нагрівання самих біологічних об'єктів під дією потужного лазерного випромінювання.

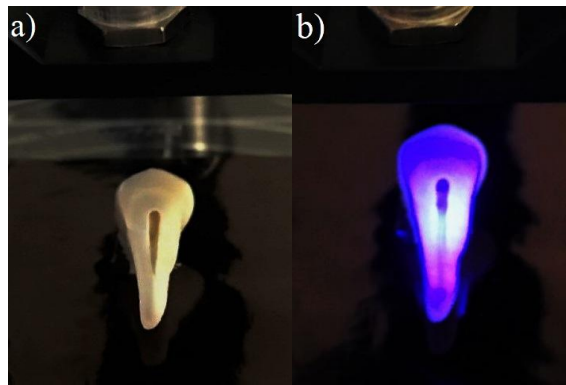


Рис.4.9. Реєстрування зміни температури у кореновому каналі зуба під впливом лазерного випромінювання

Результати вимірювання зміни температури у відкритому кореновому каналі зуба із 6 мкг наноструктур срібла всередині каналу проведено при опромінюванні лазером із довжиною хвилі 445 нм та 880 нм (рис. 4.10) та питомою потужністю 0.28 Вт/см^2 .

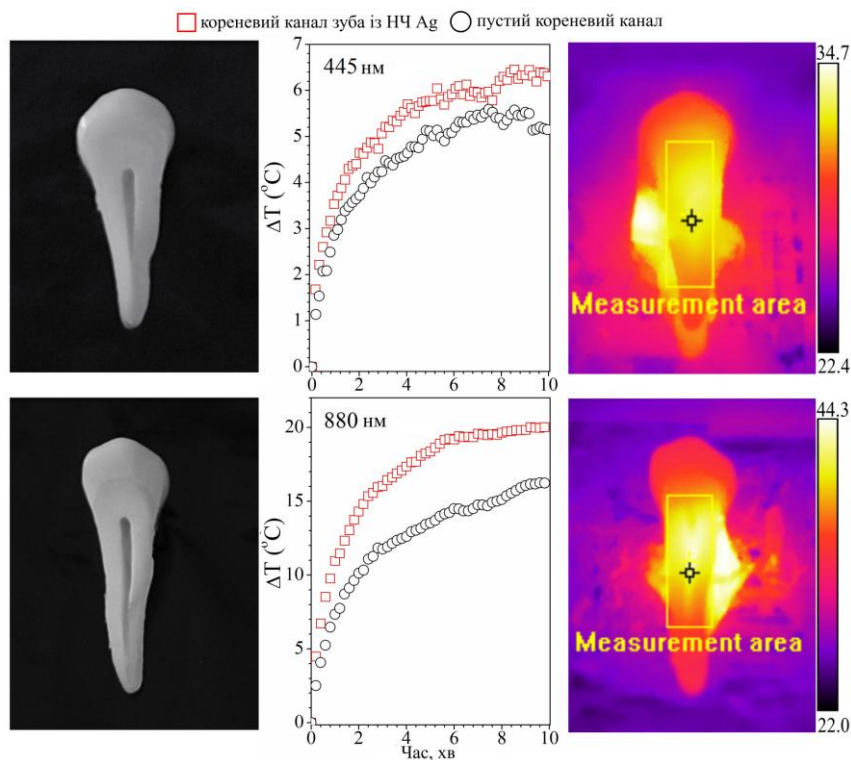


Рис. 4.10. Зміна температури зубного каналу з FR нанотрикутниками (6 мкг) та без них під час опромінення довжиною хвилі 445 нм та 880 нм із питомою потужністю 0.28 Вт/см^2

З рис. 4. 10 видно, що 6 мкг FR наноструктур у зубному каналі спричинило підвищення температури на 1°C при опроміненні синім світлом та 4°C під впливом

червоного випромінювання. На підставі результатів, представлених на рис. 4. 7 та рис. 4. 8, можна очікувати, що збільшення кількості наноструктур призведе до зростання температури у каналі зуба. Цей ефект може бути використаний для швидкої дезінфекції зубів і зубних каналів та підвищення антибактеріальних властивостей наноструктур срібла.

Наступне дослідження проведено для сферичних наночастинок срібла F0, які характеризуються максимумом поглинання у синій області спектру (рис. 4.2, *a*), оскільки джерела синього випромінювання широкодоступні та активно використовуються у стоматологічних кабінетах. Для цього дослідження використано зуб із відкритим кореневим каналом для відтворення максимально близьких до реальних клінічних умов.

В ході експерименту 15 мкл колоїду срібла із концентрацією 0.8 мг/мл було додано у відкритий кореневий канал зуба. Після цього лазерний промінь з довжиною хвилі 445 нм (184 мВт) було направлено безпосередньо в канал зуба за допомогою оптичного волокна, зафіксованого над поверхнею зуба (рис.4.11). Зміни температури фіксували за допомогою термовізійної камери FLIR T660 із поверхні емалі зуба. Аналогічний експеримент проведено для лазера із довжиною хвилі 880 нм (186 мВт).

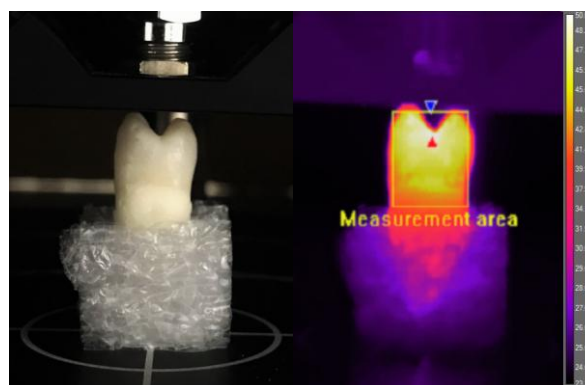


Рис. 4.11. Реєстрування зміни температури поверхні емалі зуба

Результати вимірювання змін температури емалі зуба під дією лазерного випромінювання показано на рис. 4.12, *a* для 445 нм та рис. 4.12, *b* для 880 нм. Показано, що температура поверхні зуба із чистим кореневим каналом без

наночастинок зростає на 12°C під дією синього лазера (445 нм), та на 1°C під дією червоного лазера (880 нм). Це спричинено поглинанням лазерного випромінювання твердими тканинами зуба. Зміна температури поверхні зуба за присутності наночастинок срібла у кореновому каналі зростає на 25°C при 445 нм та на 4°C при опроміненні 880 нм.

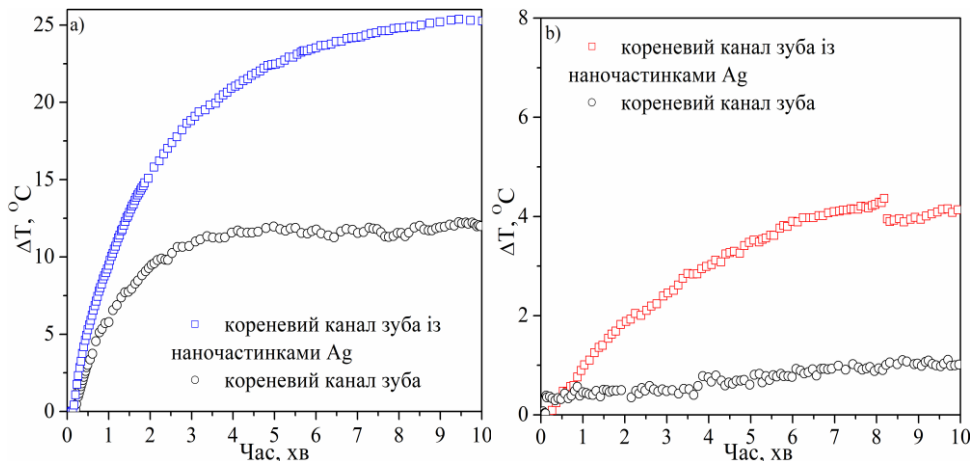


Рис. 4.12. Зміна температури поверхні зуба із наночастинками F0 у кореновому каналі та без них під час опромінення довжиною хвилі 445 нм та 880 нм із питомою потужністю 0.28 Вт/см^2

В цьому випадку досліджуваний зуб було розглянуто як ізольовану систему, в якій тепло, утворене від нагрівання наночастинок, поширюється із кореневого каналу зуба до його поверхні. Це дозволило оцінити тепловий вплив на прилеглі до зуба живі тканини. Отже, підбором часу експонування та концентрації наночастинок можна досягти оптимальної температури як у середині зубного каналу так і на його поверхні.

4.3. Бактерицидна та фунгіцидна дія наноструктур срібла

Наступним пунктом цієї роботи було вивчено вплив наноструктур срібла різної морфології на життєздатність колоній бактерій *Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus*, а також грибової інфекції *Candida albicans*. Ці мікроорганізми є частиною мікрофлори людини, однак можуть виступати збудниками багатьох інфекцій та захворювань при збільшенні їх кількості в організмі.

Отже, визначено бактерицидну та фунгіцидну дію біосумісних колоїдів срібла F0, FR, FG та FB із концентрацією 1 мг/мл.

При цьому 400 мкл колоїду срібла було додано до 150 мкл чистої культури та проведено посів мікроорганізмів у чашки Петрі із підготовленим поживним середовищем агару. Для інкубування та утворення колоній підготовлені чашки Петрі з мікроорганізмами та наночастинками срібла поміщалися у термостат на 24 год при температурі 37°C для бактерій і 42°C для грибової інфекції. Бактерицидний та фунгіцидний потенціал наночастинок срібла оцінювали за зменшенням популяцій бактерій у % порівнянні з контрольним посівом мікроорганізмів (К) без наночастинок.

На рис. 4.13 показано фунгіцидну дію досліджуваних наноструктур у вигляді відсоткового зменшення популяції грибової інфекції *Candida albicans*.

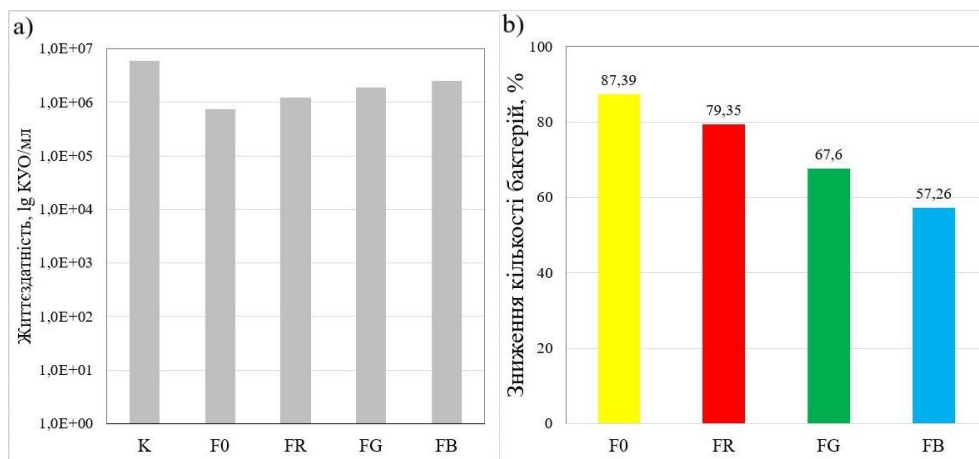


Рис. 4.13. Фунгіцидна дія колоїдів срібла F0, FR, FG та FB із концентрацією 1 мг/мл на грибову інфекцію *Candida albicans*

На рис. 4.13, а показано життєздатність колоній *C. albicans* після їх інкубування у термостаті протягом доби для контрольного посіву (К) мікроорганізмів без наночастинок та для *C. albicans* із колоїдами F0, FB, FG та FR. З рис. 4.13, b видно, що кількість мікроорганізмів з колоїдом F0, порівняно із контрольним посівом (К), зменшилась на 87.39 %. Кількість мікроорганізмів з колоїдами FR та FG зменшилася на 79.35 і 67.7 % відповідно. Найменшу фунгіцидну дію має колоїд FB, для якого зменшення кількості мікроорганізмів становить 57.26 %. Отже, отримані результати показують, що морфологія

наночастинок срібла впливає не тільки на їх фізико-хімічні, а й на фунгіцидні властивості.

Аналогічні дослідження проведено для бактерій *Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus* при дотриманні тих же процедур та концентрацій, за винятком температури інкубування культури. Для цих бактерій оптимальною є температура інкубування 37°C.

Антибактеріальний ефект колоїдів срібла F0, FR, FG та FB із концентрацією 1 мг/мл показано на колоніях *E.coli* (рис.4.14) та *S.aureus* (рис.4.15). В обох випадках бачимо, що зниження кількості бактерій у порівнянні з контрольним посівом (К) становить 100 %.

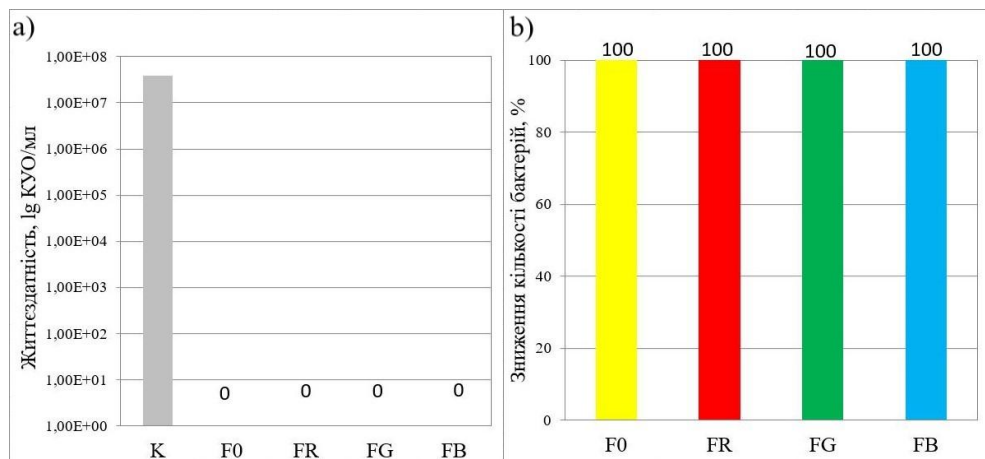


Рис. 4.14. Бактерицидна дія колоїдів срібла F0, FR, FG та FB із концентрацією 1 мг/мл на колонії *Escherichia coli*

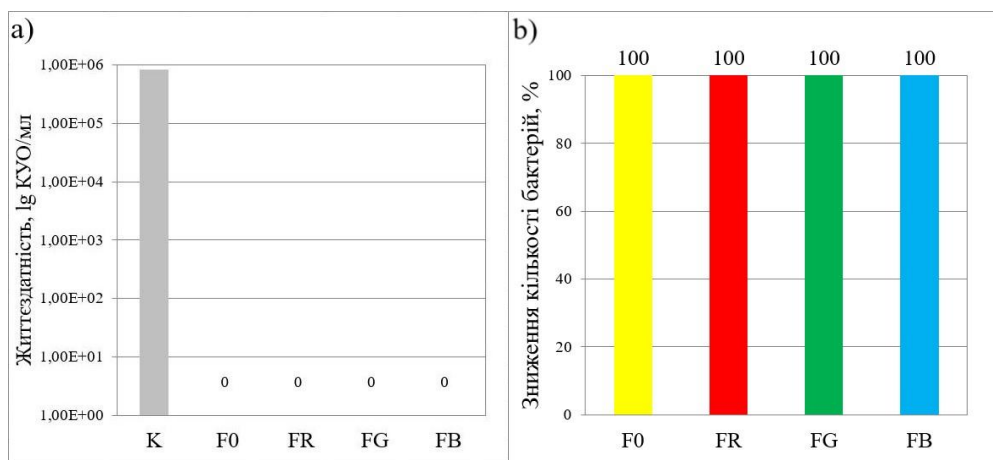


Рис. 4.15. Бактерицидна дія колоїдів срібла F0, FR, FG та FB із концентрацією 1 мг/мл на колонії *Staphylococcus aureus*

На рис. 4.16 приведено приклад бактерицидної дії колоїду срібла FB (0.8 мг/мл) на колонії *Staphylococcus aureus* після інкубування культури з наночастинками протягом доби.

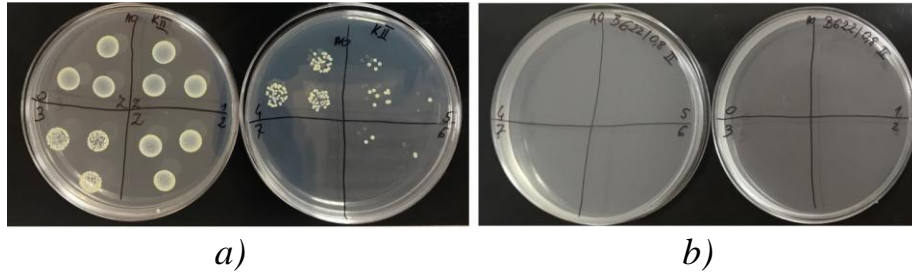


Рис. 4.16. Антибактеріальний ефект колоїду срібла FB (b) у порівнянні з контрольним посівом колонії *Staphylococcus aureus* (a)

Оскільки наночастинки срібла характеризуються певною токсичністю, яка зростає при їх накопиченні в організмі, наступні дослідження бактерицидної дії проведено для колоїдів срібла FB, FG та FR різної концентрації на прикладі бактерій *S.aureus*. При цьому концентрацію колоїдів зменшували до 0.8, 0.6, 0.4 та 0.2 мг/мл, а концентрація бактерій залишалася незмінною.

На рис. 4.17 показано залежність життєздатності бактерій *S.aureus* від концентрації наноструктур срібла FR. З рисунка видно, що при концентрації наносрібла 0.4 мг/мл спостерігається послаблення їх бактерицидної дії лише на 0.08 %, а при концентрації 0.2 мг/мл бактерицидна дія становить 98.8 %.

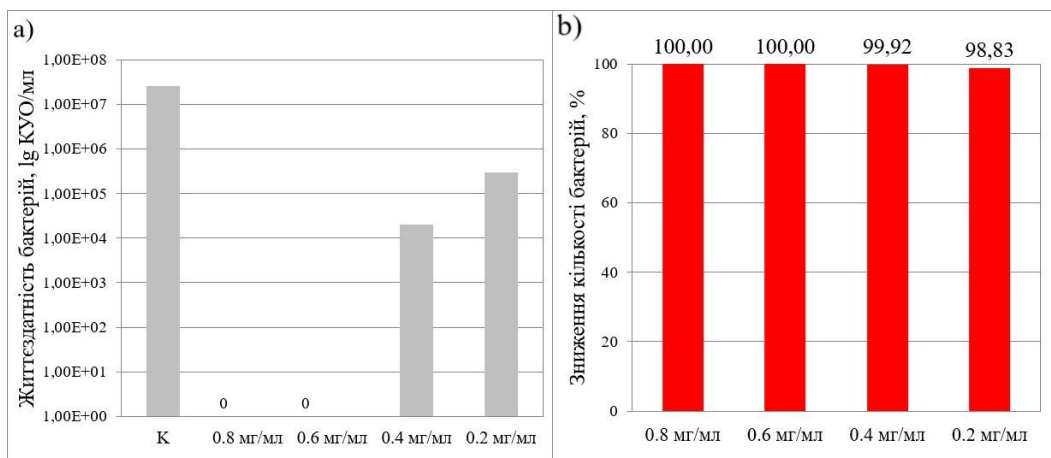


Рис. 4.17. Бактерицидна дія колоїду срібла FR із різною концентрацією на колонії *Staphylococcus aureus*

Схожі результати бактерицидної дії отримано також для колоїду срібла FG (рис. 4.18), яка послаблюється при зменшенні концентрація наносрібла до 0.4 мг/мл і зниження кількості бактерій відбувається на 99.7 %, а при концентрації наносрібла 0.2 мг/мл – на 94.5 %.

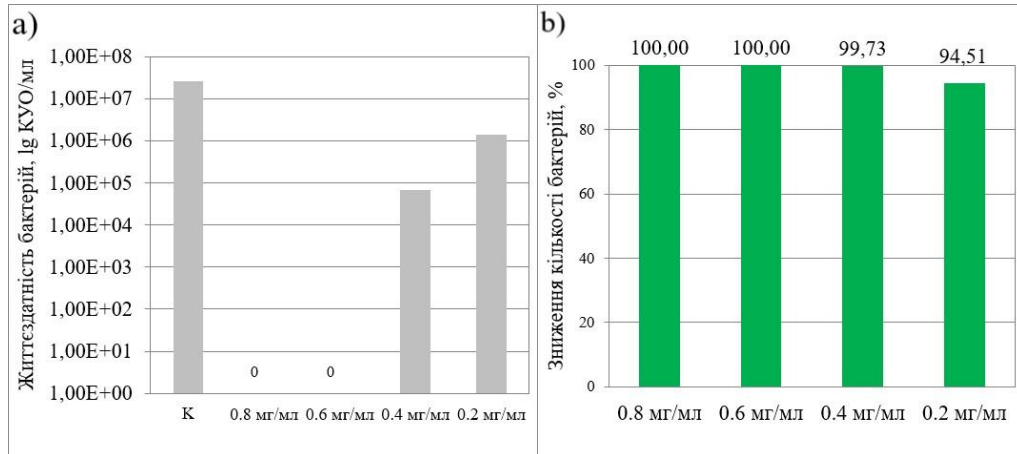


Рис. 4.18. Бактерицидна дія колоїду срібла FG із різною концентрацією на колонії *Staphylococcus aureus*

Найкращі результати бактерицидної дії отримано для колоїду срібла FB (рис. 4.19). У цьому випадку зниження кількості бактерій відбувається лише при концентрації наносрібла 0.2 мг/мл і становить 99.4 %.

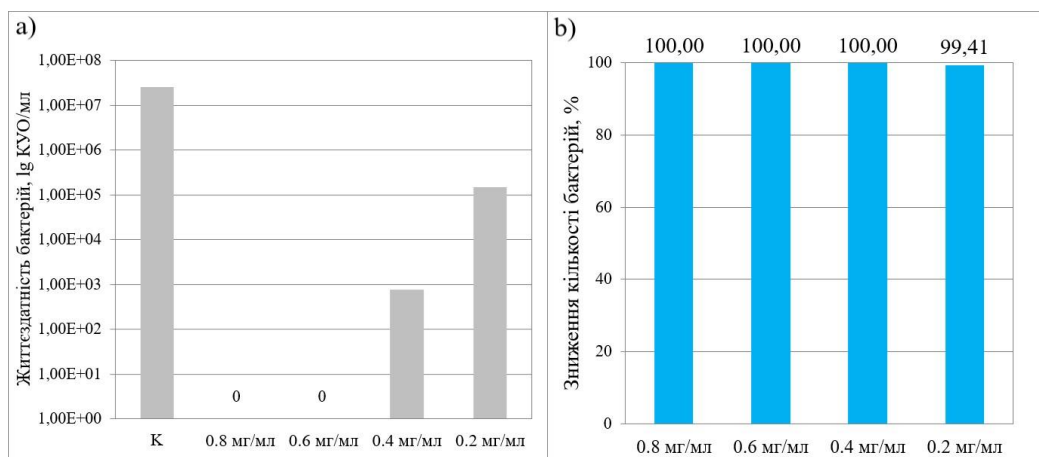


Рис. 4.19. Бактерицидна дія колоїду срібла FB із різною концентрацією на колонії *Staphylococcus aureus*

Отже, отримані результати показують, що при найменшій досліджуваній концентрації наноструктур срібла (0.2 мг/мл) вдається досягти якісного

бактерицидного ефекту. Можливо, що практичним застосуванням цього ефекту може бути використання вказаних наноструктур як домішки до зубної пасти, чи рідини для зберігання і очищення зубних протезів. Завдяки цьому можна було б отримати додатковий тривалий бактерицидний ефект у ротовій порожнині.

Завершенням дослідження бактерицидної дії є вивчення впливу додаткового опромінювання наночастинок срібла в режимі плазмонного резонансу на популяцію бактерій. Це дослідження проведено з метою оцінити антибактеріальний ефект модифікованих наночастинок (колоїди F0, FG та FR) після додаткового експонування кожного з них лазерним променем з довжиною хвилі 445 або 880 нм та перевірити, як впливає генерація тепла наноструктурами на популяцію бактерій.

Вибір довжини хвилі для опромінювання базується на основі попередніх результатів вимірювання спектрів поглинання колоїдів та їх ефективності генерування теплової енергії. Як згадувалося вище, колоїд F0 характеризується максимальним оптичним поглинанням на довжині хвилі 423 нм, отже для цього колоїду обрано довжину хвилі експонування 445 нм. На спектрах поглинання колоїдів FG та FR спостерігалися деякі слабкі піки в області 420 нм та інтенсивні піки у ближньому ІЧ діапазоні. Тож, для колоїду FG обрано довжину хвилі експонування 880 нм, а колоїд FR опромінено обома довжинами хвиль 445 та 880 нм.

Для проведення експерименту було підготовлено три набори зразків, щоб дослідити дію наноструктур срібла під впливом світла на колонії *S.aureus*. Досліджувані розчини поміщали у пластикову пластину із прозорими комірками діаметром 1 см та глибиною 2 см.

Перша дослідна пластина з контрольними розчинами включала комірку з бактеріями *S.aureus* (200 мкл) та 400 мкл NaCl (для збереження однакової концентрації у кожній комірці) і три комірки з 200 мкл бактерій, змішаних з 400 мкл колоїдів F0, FG або FR (концентрація наночастинок 0.4 мг/мл). Ця контрольна пластина не піддавалась опромінюванню та використана для порівняння та оцінки впливу світла на мікробіологічну чутливість наносрібла.

Наступна досліджувана пластина містила комірки з чистою культурою *S.aureus* та *S.aureus*, змішаними із колоїдами F0 або FR при однакових об'ємах та концентрації. Кожну комірку з розчинами опромінювали лазером з довжиною хвилі 445 нм та питомою потужністю 0.28 Вт/см^2 протягом 3 хв.

Остання тестова пластина містила комірки з чистою культурою *S.aureus* та *S.aureus*, змішані із зразками FG або FR, опромінені протягом 3 хв лазером з довжиною хвилі 880 нм та питомою потужністю 0.28 Вт/см^2 .

Після почергового експонування комірок з досліджуваними розчинами та їх 2-годинного відновлення виконано посів бактерії *S.aureus* у поживне середовище агару та їх подальша інкубація у термостаті протягом 24 годин при температурі 37°C . Антибактеріальний потенціал та посилюючий вплив світла на наночастинки срібла оцінювали за рахунок зменшення популяцій бактерій *Staphylococcus aureus*. На рис. 4.20 показано антибактеріальний потенціал досліджуваних наноструктур у вигляді відсоткового зниження популяції бактерій *S.aureus*.

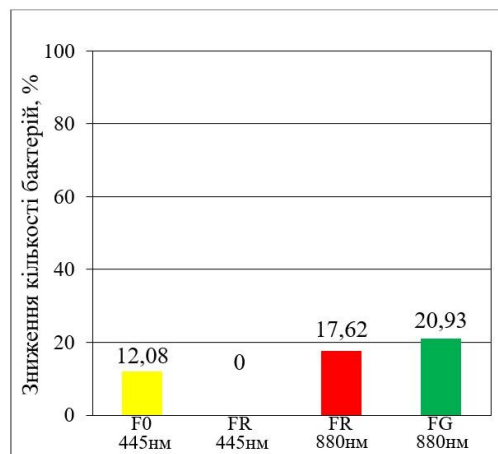


Рис. 4.20. Відсоткове зниження популяції бактерій *S.aureus* із наночастинками срібла після 3 хвилин експонування лазером з довжинами хвиль 445 або 880 нм та 2 годин відновлення

З рис. 4.20 видно, що для колоїду F0, що зазнав впливу синього світла (445 нм) зниження популяції бактерій відбулося на 12 %, тоді як для колоїдів FR та FG, що піддавалися впливу червоного світла (880 нм), зменшення популяції бактерій становить 17 та 20 % відповідно. При експонування колоїду FR лазером з довжиною хвилі 445 нм зниження популяції бактерій відносно контрольного зразка

не спостерігалось. Отримані результати говорять про те, що життєздатність бактерій залежить від морфології та плазмонних властивостей наночастинок срібла. Така залежність досліджена і в праці [129], де показано, що трикутні нанопризми у порівнянні зі сферами чи наностержнями мають найвищу бактерицидну дію. Автори обґрунтовують таку залежність тим, що площини $\{111\}$ нанотрикутників срібла мають високу густину атомів та велику питому поверхню, що сприяє їх реакційній здатності. В той час як у наносфер чи наностержнів переважають площини $\{100\}$ і вони характеризується значно меншою взаємодією із клітинами бактерій. Крім цього встановлено, що додаткове опромінювання колоїдів срібла в режимі плазмонного резонансу призводить до підвищення їх бактерицидної дії. Також, зміною концентрації та часу експонування можна керувати бактерицидною дією наночастинок срібла.

4.4. Фотокаталітична активність напівпровідникових та метал-напівпровідникових каталізаторів у видимому діапазоні

Фотокаталітичні властивості матеріалів проявляються в окисленні та розкладанні шкідливих органічних речовин за рахунок утворення гідроксильних радикалів OH^\bullet на поверхні речовин-каталізаторів [130]. Одним із найбільш явних методів спостереження фотокаталітичної дії наноструктурованих матеріалів є знебарвлення різного роду органічних барвників від впливом електромагнітного випромінювання. Отже, дослідження фотокаталітичних властивостей діоксиду титану, діоксиду титану, легованого сіркою, та діоксиду титану, покритого оболонкою наносрібла, проведено за допомогою фотодеградації органічного барвника Родамін Ж та проведено порівняння ефективності їх використання для різних прикладних застосувань.

4.4.1. Фотокаталітична активність каталізаторів TiO_2 та $\text{TiO}_2:\text{C,S}$ у видимому діапазоні

Для дослідження фотокаталітичних властивостей наносистем на основі TiO_2 обрано органічний барвник Родамін 6Ж ($\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{O}_3$, Сфера Сім) (Рис.4.21),

оскільки він найчастіше використовується у різного роду біологічних дослідженнях як люмінесцентний індикатор. Під впливом електромагнітного випромінювання молекули барвника можуть трансформуватися. Світлова енергія поглинається молекулами люмінофорів та призводить до зміни їх структури за рахунок розриву слабких водневих чи гідрофобних зв'язків, або до повного їх руйнування через розрив ковалентних зв'язків. Таким чином, спектральні властивості утворених речовин відрізняються від початкових властивостей матеріалу та можуть бути виявлені засобами спектрального аналізу.

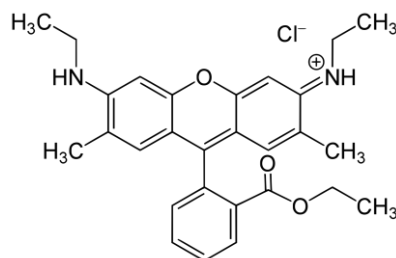


Рис.4.21. Структурна формула Родаміну 6Ж [131]

Відомо, що максимум поглинання Родаміну 6Ж знаходиться на довжині хвилі 532 нм, а максимум люмінесценції зміщений у довгохвильову область спектру (зсув Стокса) та знаходиться у діапазоні від 570 до 660 нм [132]. Отже, деградацію Родаміну 6Ж можна реєструвати за спектром його люмінесценції.

Для зручності проведення фотодеградації Родаміну на поверхні будь-яких об'єктів, досліджувані зразки готувалися у вигляді гелеподібної пасти на основі полівінілового спирту (ПВС). При цьому, водний розчин полівінілового спирту, що містить 1.5 г ПВС та 8.5 мл дистильованої води, підігрівався при постійному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки ММ-7П близько 10 хвилин до утворення золю. Щоб забезпечити належний перебіг хімічних та фізичних процесів переходу золю в гель, суспензію настоювали протягом 2 годин. Після цього, в отриманий гель було введено потрібну кількість нанопорошкового TiO_2 (чи $TiO_2:C,S$) та 0.5 % розчин барвника Родамін 6Ж у пероксиді водню (джерело вільних радикалів) при змішуванні до утворення однорідної пасти. Максимальна допустима концентрація пероксиду водню H_2O_2 у складі професійних відбілюючих

засобів, що дозволена всесвітньою асоціацією стоматологів, становить 6%. Отже, для перевірки можливості застосування досліджуваних зразків у біомедицині також використано 6%-й розчин H_2O_2 .

Таким чином, було приготовано серію досліджуваних зразків, що містять у своєму складі 1 мл гелю на основі ПВС, 1 мл 6%-го розчину пероксиду водню з Родаміном 6Ж та різний вміст фотокаталізаторів TiO_2 та $TiO_2:C,S$ задля визначення їх оптимальної концентрації та порівняння отриманих результатів фотодеградації. Дослідження фотокаталітичної дії каталізаторів TiO_2 та $TiO_2:C,S$ у видимому діапазоні проведено для серії дослідних зразків із різною кількістю нанопорошкового каталізатора (табл. 4.1). Оскільки каталітичні властивості діоксиду титану проявляються, в основному, під впливом ультрафіолетового випромінювання, досліджено лише дві його концентрації: 0,02 г і 0,12 г для порівняння мінімальної та максимальної концентрації фотокаталізаторів.

В ході експерименту кожен із дослідних зразків було нанесено на лабораторне скельце та опромінено лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 445 нм. Результати опромінювання фіксувалися в процесі фотодеградації через визначені часові інтервали (від 30 секунд до 2 хвилин) залежно від концентрації фотокаталізатора.

Табл. 4.1. Елементний склад дослідних зразків

| № | Гелеподібна паста на основі ПВС | 0.5% розчин Родаміну 6Ж у 6 % H_2O_2 | Нанопорошковий $TiO_2:C,S$ | Нанопорошковий TiO_2 |
|---|---------------------------------|--|----------------------------|------------------------|
| 1 | 1 мл | 1 мл | 0,02 г | 0,02 г |
| 2 | | | 0,04 г | |
| 3 | | | 0,08 г | |
| 4 | | | 0,12 г | 0,12 г |
| 5 | | | 0,14 г | |
| 6 | | | 0,16 г | |

На рис. 4.22 та рис. 4.23 приведені результати фотодеградації барвника досліджуваною пастою із вмістом 0,02 г TiO_2 та $TiO_2:C,S$ відповідно.



Рис. 4.22. Фотодеградація барвника Родамін 6Ж за допомогою 0,02 г TiO_2

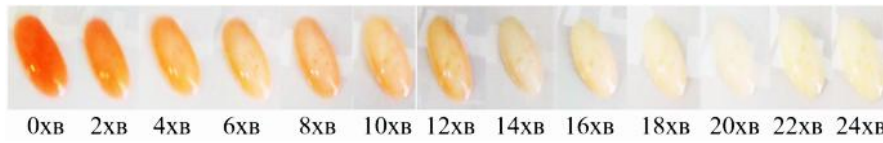


Рис. 4.23. Фотодеградація барвника Родамін 6Ж за допомогою 0,02 г $\text{TiO}_2\text{:C,S}$

Як видно з рис.4.22, при використанні 0,02 г фотокаталізатора TiO_2 у видимому діапазоні змін забарвлення дослідного зразка через 24 хв опромінення не спостерігається. При використанні діоксиду титану легованого сіркою з тією ж концентрацією бачимо, що під дією світла дослідний зразок повністю знебарвлюється після 16 хвилин опромінювання (рис. 4.23). Для досліджуваної пасти із вмістом 0,02 г фотокаталізатора $\text{TiO}_2\text{:C,S}$ зареєстровано спектри люмінесценції Родаміну 6Ж до та після його фотодеградації (рис. 4.24). Вимірювання спектрів люмінесценції проведено за допомогою міні USB-спектрометра Thunder Optics.

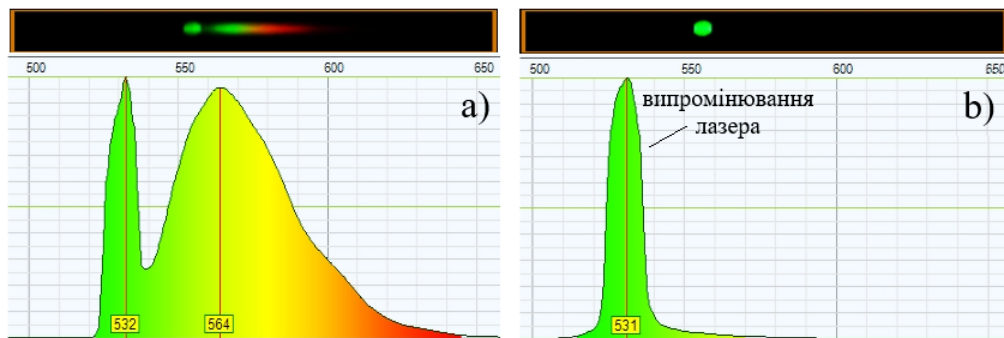


Рис.4.24. Спектри люмінесценції досліджуваного зразка із 0,02 г $\text{TiO}_2\text{:C,S}$ перед (a) та після фотодеградації (b)

З рис.4.24 видно, що окрім свічення лазерного випромінювання на довжині хвилі 532 нм з'являється додатковий пік на довжині хвилі 565 нм (рис.4.24, a), що відповідає люмінесценції присутнього в досліджуваній пасти барвника Родамін 6Ж. Після опромінювання пасти лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 445 нм

у зареєстрованому спектрі (рис.4.24, *b*) пік люмінесценції барвника відсутній. Це вказує на повну деградацію барвника під впливом лазерного опромінювання.

Для визначення залежності впливу кількості каталізатора на процес фотодеградації концентрацію $\text{TiO}_2\text{:C,S}$ в досліджуваній пасті змінено до 0.04 г, 0.08 г, 0.12 г, 0.14 г та 0.16 г при сталій кількості решти складових елементів пасті. При цьому, знебарвлення Родаміну 6Ж відбулося через 9 хв експонування лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 445 нм для 0.04 г $\text{TiO}_2\text{:C,S}$ та через 6 хв для 0.08 г $\text{TiO}_2\text{:C,S}$.

Дослідження фотодеградації Родаміну 6Ж використовуючи 0.12 г каталізатора проведено для TiO_2 та $\text{TiO}_2\text{:C,S}$ для порівняння їх фотокаталітичної активності. На рис. 4.25 та рис. 4.26 представлено результати фоторуйнування барвника нанопорошковими TiO_2 та $\text{TiO}_2\text{:C,S}$ відповідно. Експеримент проведено аналогічно попереднім.

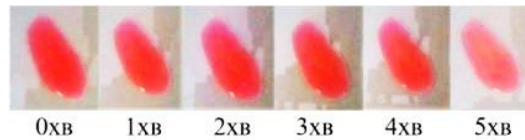


Рис. 4.25. Фотодеградація барвника Родамін 6Ж за допомогою 0.12 г TiO_2



Рис. 4.26. Фотодеградація барвника Родамін 6Ж за допомогою 0.12 г $\text{TiO}_2\text{:C,S}$

Отож, рис.4.25 показує, що як і для 0,02 г TiO_2 (рис.4.22) видимих змін забарвлення дослідного зразка не відбулося незважаючи на значне збільшення кількості каталізатора. У випадку S-легованого діоксиду титану бачимо, що зі збільшенням його кількості у дослідній пасті швидкість перебігу реакції фотознебарвлення також зростає. При використанні 0,12 г $\text{TiO}_2\text{:C,S}$ спостерігаємо повне знебарвлення пасті уже через 4 хв опромінення (рис. 4.26).

Дослідження впливу 0.14 та 0.16 г $\text{TiO}_2\text{:C,S}$ на руйнування структури Родаміну 6Ж показали, що присутність 0.14 г каталізатора у досліджуваній гелеподібній пасті призвела до знебарвлення за 3 хв експонування, а при 0.16 г

$\text{TiO}_2:\text{C,S}$ повне знебарвлення спостерігалось після 8 хв експонування лазером із довжиною хвилі 445 нм. Отже, дослідження показали, що при збільшенні кількості $\text{TiO}_2:\text{C,S}$ до 0,16 г спостерігається ефект насичення фотокаталізатором, після якого спостерігається сповільнення реакції фотодеградації барвника.

Узагальнені результати фоторуйнування барвника Родамін 6Ж за допомогою фотокаталізатора $\text{TiO}_2:\text{C,S}$ під впливом лазерного випромінювання представлено на рис.4.27. З рисунку видно, що збільшення масової частки каталізатора $\text{TiO}_2:\text{C,S}$ призводить до скорочення часу повної деградації барвника при опромінюванні досліджуваних зразків синім лазерним випромінюванням видимого спектрального діапазону (445 нм).

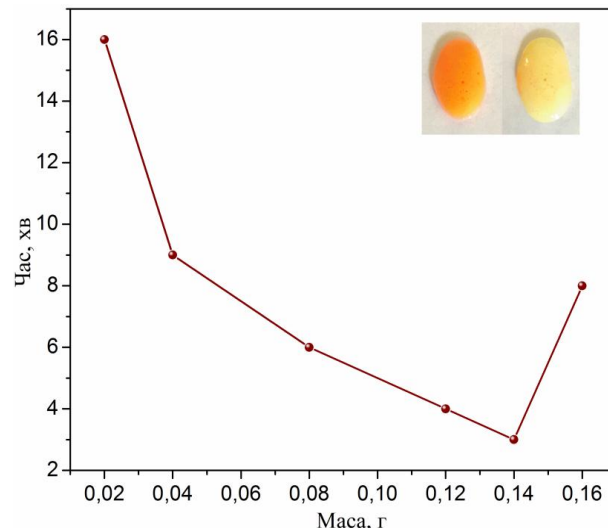


Рис. 4.27. Залежність часу фотодеградації Родаміну 6Ж від маси фотокаталізатора $\text{TiO}_2:\text{C,S}$

Так, при використанні 0,14 г $\text{TiO}_2:\text{C,S}$ реакція окислення Родаміну 6Ж проходить за 3 хв при 6 % H_2O_2 . Така висока ефективність фотокаталізатора на основі модифікованого сіркою TiO_2 дозволяє використовувати його для біомедичних застосувань в якості бактерицидного агента широкого спектру дії, зокрема і в сучасній стоматології та, особливо, в ендодонтії та пародонтології [133]. Однак, встановлено, що існує певна межа насичення досліджуваного зразка каталізатором, після якої спостерігається сповільнення фотодеградації.

4.4.2. Фотодеградація барвника Родамін 6Ж метал-напівпровідниковими наноструктурами

Дослідження руйнування структури барвника Родамін 6Ж під дією лазерного випромінювання проведено з використанням гелеподібної пасти на основі ПВС, що містить різний вміст нанопорошкового фотокаталізатора $\text{TiO}_2\text{:C,S}$, 1 мл 6 %-го розчину пероксиду водню з барвником та 1 мл колоїду срібла (4 мМоль/л), отриманого фотовідновленням, з піком поглинання на 420 нм (табл.4.2).

Зміну концентрації барвника в досліджуваних зразках визначено із закону Бугера-Ламберта-Бера через співвідношення інтенсивностей падаючого пучка лазерного випромінювання до пучка, що пройшов крізь зразок товщиною 1 мм. Для цього було приготовано комірки, що склалися із двох скелець, закріплених на відстані 1 мм одне від одного.

Табл. 4.2. Елементний склад дослідних зразків

| № | Гелеподібна паста на основі ПВС | 0.5% розчин Родаміну 6Ж у 6 % H_2O_2 | Колоїд срібла (4 мМоль/л) | Нанопорошковий $\text{TiO}_2\text{:C,S}$ |
|---|---------------------------------|--|---------------------------|--|
| 1 | 1 мл | 1 мл | 1 мл | 0,10 г |
| 2 | | | | 0,12 г |
| 3 | | | | 0,14 г |

Результати реєстрації фоторуйнування структури барвника Родамін 6Ж за рахунок визначення зміни його концентрації представлено на рис.4.28, з якого видно, що при збільшенні концентрації каталізатора $\text{TiO}_2\text{:C,S}$ у досліджуваному зразку швидкість фотодеградації барвника також зростає.

Отже, отримані результати показують, що чутливий у видимій області спектру легований сіркою діоксид титану у поєднанні з наночастинками срібла може використовуватися для очищення та знезараження стічних вод під впливом сонячного світла, виготовлення самоочисних поверхонь (стіни будівлі, посуд), виведення плям чи відбілювання зубної емалі.

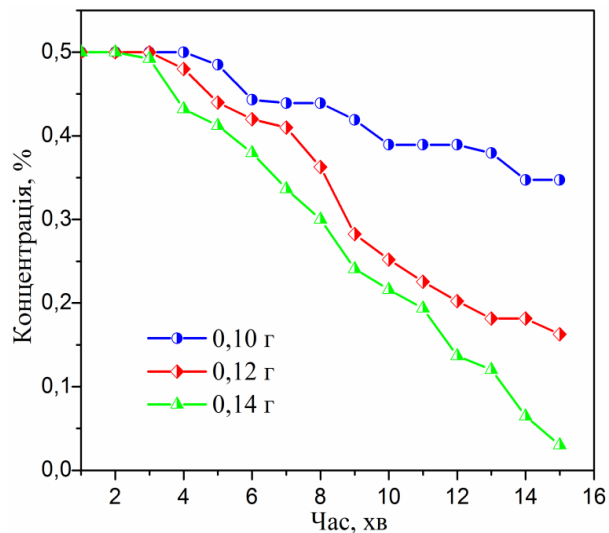


Рис. 4.28. Фотодеградація Родаміну бЖ з часом опромінювання лазером з довжиною хвилі 445 нм за допомогою наносрібла та 0.10, 0.12 та 0.14 г $\text{TiO}_2\text{:C,S}$

4.5. Застосування напівпровідникових та метал-напівпровідникових наносистем у біомедицині

Як було сказано, легування діоксиду титану домішками, чи утворення гібридних (метал-напівпровідникових) нанооболонок на його основі з метою зміщення спектру поглинання у видиму область дозволяє значно розширити діапазон можливих практичних застосувань TiO_2 . Фотокаталітичну дію наносистем на основі діоксиду титану легованого сіркою перевірено на прикладі відбілювання поверхні емалі зуба. Коригування кольору зубної емалі (відбілювання) проводять спеціальними засобами на основі пероксиду водню (близько 30 %) під впливом тривалого опромінювання, що може призвести до перегріву пульпи зубів та руйнування поверхневого шару емалі. Отже, дослідження спрямовані на скорочення часу фотовідбілювання безпечними та не шкідливими для людини речовинами є надзвичайно актуальними.

Для дослідження процесу фоторуйнування структури органічних барвників на поверхні емалі зуба приготувану гелеподібну пасту на основі полівінілового спирту. Оскільки дослідження показали, що оптимальний вміст $\text{TiO}_2\text{:C,S}$ у досліджуваному зразку рівний 0.14 г, при якому можна отримати повне знебарвлення зразка за найкоротший час, подальші дослідження проведено саме для такого компонентного складу досліджуваного зразка. Для проведення

експерименту використано зуби телят, попередньо витримані у розчині чаю протягом 6 днів. Для визначення початкового відтінку зуба та його тону після відбілювання використовувалась стоматологічна шкала відтінків “Vitapan classic”.

Проведено визначення початкового відтінку зуба. Показано, що після його забарвлення органічним барвником тон емалі відповідає зразку А4 (рис. 4.29, *a*). На поверхню емалі зуба було нанесено гелеподібну суміш на основі ПВС із вмістом 0.5% розчину барвника Родамін 6Ж (за знебарвленням якого контролюємо процес відбілювання) та 0.14 г нанопорошкового $\text{TiO}_2\text{:C,S}$.

Підготований зразок було розміщено безпосередньо під лазерне випромінювання із довжиною хвилі 445 нм та проведено експонування до повного знебарвлення Родаміну 6Ж. Результат фотовідбілювання емалі показано на рис. 4.29, *b*. Відтінок емалі зуба змінився на два тони (від D4 до D2) за 15 хв опромінювання.

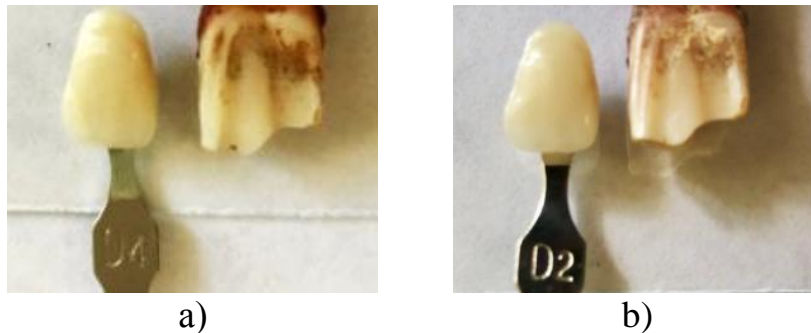


Рис. 4.29. Визначення відтінку емалі зуба перед (*a*) та після (*b*) фотовідбілювання

Визначення фотокаталітичної дії наносистем $\text{Ag/TiO}_2\text{:C,S}$ також проведено шляхом відбілювання поверхні зубної емалі. Для цих вимірювань використано масовий вміст каталізатора 0.14 г.

На рис. 4.30. показано фото зубної емалі до та після процесу відбілювання. Досліджувану пасту наносили лише на праву частину зуба, при цьому ліву половину було заклеєно стрічкою для її збереження в початковому стані. Початковий відтінок емалі зуба відповідає зразку D3.



Рис. 4.30. Фотовідбілювання зубної емалі пастою на основі $\text{TiO}_2:\text{C,S}$ та наносрібла

В ході експерименту на поверхню емалі зуба наносили гелеподібну пасту, яка містить 0,5% розчин барвника Родамін 6Ж (за знебарвленням якого контролюється процес відбілювання зубів) та 0,14 г нанопорошку $\text{TiO}_2:\text{C,S}$ з наносріблом. Підготовлений зуб поміщали під лазерне випромінювання з довжиною хвилі 445 нм і опромінювали до повної деградації барвника. З рис. 4.30 видно результат фотовідбілювання зубної емалі після 10 хв експонування лазерним випромінюванням. Відтінок зуба змінився від тону D3 до D2 протягом 10 хв опромінення.

На рис. 4.31 представлені мікрофотографії поверхні зуба до та після його фотовідбілювання під дією випромінювання з довжиною хвилі 445 нм.

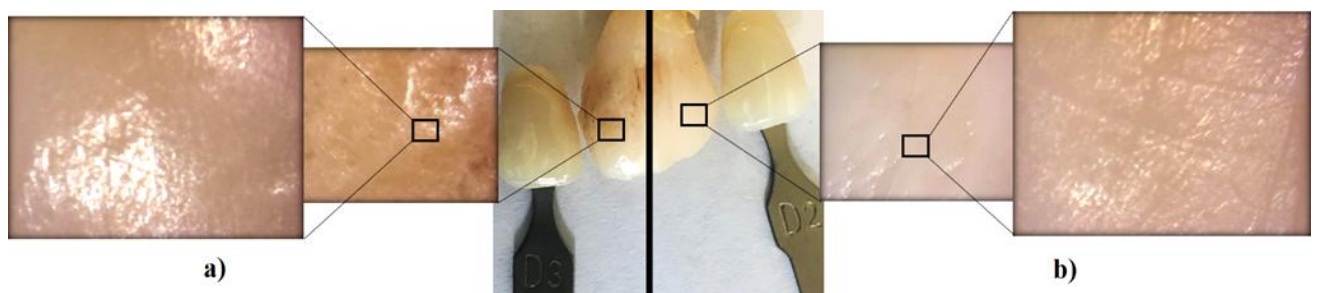


Рис. 4.31. Мікрофотографії поверхні зуба до (a) та після (b) фотовідбілювання

З рис. 4.31 видно, що явних змін структури емалі та її руйнування в процесі відбілювання не відбулося. Поверхня зуба залишилася гладкою, а отже, стійкою до подальших забруднень. Таким чином, скорочення часу фотовідбілювання емалі зуба не шкідливими для людини речовинами та випромінюванням є можливим, а подальший розвиток цього напрямку досліджень надзвичайно актуальним.

4.6. Висновки до четвертого розділу

Проведено дослідження фототермічних властивостей модифікованих наноструктур срібла під дією лазерного випромінювання з довжиною хвилі 445 та 880 нм, придатного для застосування у біомедицині, зокрема у фототерапії. Результати генерації тепла наноструктурами показують, що отримані трикутні нанопризми зі зміщеним оптичним поглинанням у ближню ІЧ область дозволяють отримувати більші значення зміни температури порівняно зі сферичними наночастинками срібла. Таким чином, модифіковані наноструктури характеризуються високою ефективністю нагріву під червоним випромінюванням, що дуже важливо для практичного застосування. Отримані результати були підтверджені під час дослідження ефективності нагрівання наноструктур всередині кореневого каналу зуба. Виявлено, що використання випромінювання з довжиною хвилі 880 нм забезпечує більший ріст температури на модифікованих наноструктурах FG та FR порівняно із синім випромінюванням (445 нм). Показано, що підбором часу експонування та концентрації наночастинок можна досягти оптимальної температури як у середині зубного каналу так і на його поверхні.

Визначено бактерицидну та фунгіцидну дію модифікованих світлом наноструктур срібла на прикладі колоній бактерій *Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus*, а також грибової інфекції *Candida albicans*. Показано, що морфологія наночастинок срібла впливає на їх фунгіцидні властивості. Найвищий відсоток зниження популяції грибової інфекції *Candida albicans* отримано для сферичних наночастинок срібла (87.4 %). Антибактеріальні властивості колоїдів срібла із концентрацією 1 мг/мл досліджено на колоніях *E.coli* та *S.aureus*. В обох випадках зниження популяції бактерій становить 100 %. Досліджено також бактерицидну дію для різної концентрації колоїдів срібла на прикладі бактерій *S.aureus*. Отримані результати показують, що навіть при найменшій досліджуваній концентрації наноструктур срібла (0.2 мг/мл) вдається досягти якісного бактерицидного ефекту. Окрім цього, визначено вплив генерації тепла наноструктурами на популяцію бактерій *Staphylococcus aureus* під час їх експонування лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 445 або 880 нм. Встановлено, що додаткове опромінювання

колоїдів срібла в режимі плазмонного резонансу призводить до підвищення їх антибактеріальних властивостей. Також зміною концентрації наночастинок срібла та часу експонування можна керувати їх бактерицидною дією.

Досліджено фотокаталітичну активність каталізаторів TiO_2 та $\text{TiO}_2\text{:C,S}$ у видимому діапазоні. Проведено порівняння фотокаталітичних властивостей нанопорошкових TiO_2 та $\text{TiO}_2\text{:C,S}$ під час процесу фотодеградації органічних сполук. Активацію процесу знебарвлення проведено за допомогою напівпровідникового лазера з довжиною хвилі випромінювання 445 нм. Визначено, що модифікований сіркою діоксид титану проявляє значно кращі фотокаталітичні властивості у видимому спектральному діапазоні та суттєво зменшує тривалість реакції, що є важливою характеристикою для широкого практичного застосування нанофотокаталізатора. Встановлено, що наноструктури $\text{TiO}_2\text{:C,S}$ із наносріблом, характеризуються інтенсивним поглинанням випромінювання всього видимого діапазону за рахунок синергічного ефекту плазмонного резонансу. Підтверджено, що метал-напівпровідникові наносистеми можуть ефективно використовуватися в якості фотокаталізаторів в екології для стимулювання хімічних реакцій окиснення шкідливих органічних речовин під дією сонячного випромінювання; в медицині, зокрема в стоматології, для гігієни та відбілювання зубної емалі під впливом випромінювання видимого діапазону та інших галузях промисловості.

ВИСНОВКИ

В дисертації розв'язано важливе наукове завдання мікро- та наносистемної техніки дослідження фотодинамічних властивостей вибраних металевих та метал-напівпровідникових наноструктур в умовах плазмонного резонансу для біомедичних застосувань. Розуміння принципів взаємодії оптичного випромінювання із плазмонними наноструктурами є важливим для їх ефективного практичного використання у елементах і пристроях мікро- та наносистемної техніки. Базуючись на проведених дослідженнях, отримано наступні основні наукові та практичні результати дисертації:

1. Проаналізовано методи керування оптичними параметрами наночастинок благородних металів шляхом контролю їх розмірів, форми, структури та параметрів оточуючого середовища. Окреслено можливості практичного використання плазмонних наноструктур у пристроях та технологіях мікро- та наносистемної техніки, а саме в елементах сенсорики та мікроактуаторах. Розглянуто принципи взаємодії оптичного випромінювання з напівпровідниковими та метал-напівпровідниковими наносистемами. Проаналізовано шляхи підвищення фотокаталітичної дії напівпровідника TiO_2 та показано, що найбільш перспективними методами сенсibiлізації напівпровідникових матеріалів до видимої області спектру є як легування домішками, так і синтез структур ядро-оболонка.

2. Проведено моделювання оптичних параметрів вибраних плазмонних металевих та метал-напівпровідникових наноструктур різної просторової конфігурації. Зокрема, вивчено вплив геометричних параметрів наноструктур та середовища, в якому вони знаходяться на амплітуду плазмонного резонансу та його положення на спектральній шкалі. Показано, що оптичний відгук наноструктур на основі Ag, у порівнянні з іншими благородними металами, найбільш чутливий до змін морфології та навколишнього середовища. Отримані результати показують, що використання наносистем Ag/TiO_2 різної просторової конфігурації дозволяє ефективно керувати їх оптичними параметрами та зміщувати

їх плазмонні піки від видимого до ближнього інфрачервоного діапазону, що особливо важливо для практичного використання у біомедицині.

3. Удосконалено спосіб одержання розчину колоїдного срібла шляхом відновлення іонів срібла Ag^+ з водного розчину нітрату срібла при кімнатній температурі, що дозволяє підвищити чистоту та стабільність розчину колоїдного срібла, а також спростити та здешевити технологічні умови його одержання за рахунок використання випромінювання видимого діапазону. Здійснено синтез метал-напівпровідникових наноструктур шляхом фотостимульованого відновлення наносрібла безпосередньо на поверхні наночастинок діоксиду титану та діоксиду титану, легovanого сіркою. Отримані результати показують, що наносистеми $\text{Ag}/\text{TiO}_2:\text{C},\text{S}$ характеризуються широким діапазоном поглинання електромагнітного випромінювання видимого спектру.

4. Розроблено методику формування наночастинок срібла різної форми. Для практичної реалізації цієї методики розроблено та виготовлено оригінальний пристрій модифікації геометрії плазмонних наноструктур під впливом оптичного випромінювання. Проведено синтез та характеризацію наночастинок срібла та модифікацію їх просторових і оптичних параметрів. Показано, що фотонні потоки можуть бути використані як для синтезу, так і для модифікації оптичних та геометричних параметрів наноструктур.

5. Проведено дослідження фототермічних властивостей модифікованих наноструктур срібла при їх експонуванні лазерним випромінюванням, придатним для застосування у біомедицині. Встановлено, що трикутні нанопризми Ag характеризуються найвищою ефективністю нагріву під червоним випромінюванням, що дуже важливо для їх практичного застосування. Отримані результати підтверджено під час дослідження ефективності нагрівання наноструктур всередині кореневого каналу зуба. Показано, що підбором часу експонування та концентрації наночастинок можна досягти оптимальної температури в макроканалі зуба людини з метою альтернативної фізичної дезинфекції.

6. Визначено бактерицидну та фунгіцидну дію модифікованих світлом наноструктур срібла на прикладі колоній бактерій *Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus*, а також грибової інфекції *Candida albicans*. Показано, що морфологія наночастинок срібла впливає на їх фунгіцидні властивості. Встановлено, що додаткове опромінювання колоїдів срібла в режимі плазмонного резонансу призводить до підвищення їх антибактеріальних властивостей.

7. Досліджено фотокаталітичну активність каталізаторів TiO_2 та $\text{TiO}_2\text{:C,S}$ у видимому діапазоні під час процесу фотодеградації органічних сполук. Визначено, що модифікований сіркою діоксид титану проявляє значно кращі фотокаталітичні властивості у видимому спектральному діапазоні та суттєво зменшує тривалість реакції, що є важливою характеристикою для широкого практичного застосування нанофотокаталізатора. Встановлено, що наноструктури $\text{TiO}_2\text{:C,S}$ із наносріблом, характеризуються інтенсивним поглинанням випромінювання всього видимого діапазону. Підтверджено, що метал-напівпровідникові наносистеми можуть ефективно використовуватися в якості фотокаталізаторів в біомедицині, зокрема в сучасній стоматології, для гігієни та відбілювання зубної емалі під впливом випромінювання видимого діапазону на противагу згубному впливу ультрафіолету.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Eustis, S., & El-Sayed, M. A. (2006). Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical society reviews*, 35(3), 209-217. <https://doi.org/10.1039/B514191E>
2. Narayanan, R., & El-Sayed, M. A. (2005). Catalysis with transition metal nanoparticles in colloidal solution: nanoparticle shape dependence and stability. *J. Phys. Chem. B*, 109, 12663-12676. <https://doi.org/10.1021/jp051066p>
3. Mahato, K., Nagpal, S., Shah, M. A., Srivastava, A., Maurya, P. K., Roy, S., ... & Chandra, P. (2019). Gold nanoparticle surface engineering strategies and their applications in biomedicine and diagnostics. *3 Biotech*, 9(2), 57. <https://doi.org/10.1007/s13205-019-1577-z>
4. Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *J. Phys. Chem. B*, 107, 668-677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>
5. Choi, H., Ko, S. J., Choi, Y., Joo, P., Kim, T., Lee, B. R., ... & Hwang, I. W. (2013). Versatile surface plasmon resonance of carbon-dot-supported silver nanoparticles in polymer optoelectronic devices. *Nature Photonics*, 7(9), 732. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.181>
6. Zhang, X., Chen, Y. L., Liu, R. S., & Tsai, D. P. (2013). Plasmonic photocatalysis. *Reports on Progress in Physics*, 76(4), 046401. <http://hdl.handle.net/10397/26822>
7. Maccaferri, N., Gregorczyk, K. E., De Oliveira, T. V., Kataja, M., Van Dijken, S., Pirzadeh, Z., ... & Vavassori, P. (2015). Ultrasensitive and label-free molecular-level detection enabled by light phase control in magnetoplasmonic nanoantennas. *Nature communications*, 6(1), 1-9. <https://doi.org/10.1038/ncomms7150>
8. Soref, R. (2010). Mid-infrared photonics in silicon and germanium. *Nature photonics*, 4(8), 495. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.171>

9. Im, H., Shao, H., Park, Y. I., Peterson, V. M., Castro, C. M., Weissleder, R., & Lee, H. (2014). Label-free detection and molecular profiling of exosomes with a nano-plasmonic sensor. *Nature biotechnology*, 32(5), 490-495. <https://doi.org/10.1038/nbt.2886>
10. Giner-Casares, J. J., Henriksen-Lacey, M., Coronado-Puchau, M., & Liz-Marzán, L. M. (2016). Inorganic nanoparticles for biomedicine: where materials scientists meet medical research. *Materials Today*, 19(1), 19-28. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.07.004>
11. Zhao, J., Zhang, X., Yonzon, C. R., Haes, A. J., & Van Duyne, R. P. (2006). Localized surface plasmon resonance biosensors, 1(2), 219-228. <https://doi.org/10.2217/17435889.1.2.219>
12. Myroshnychenko, V., Rodriguez-Fernandez, J., Pastoriza-Santos, I., Funston, A. M., Novo, C., Mulvaney, P., ... & De Abajo, F. J. G. (2008). Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 37(9), 1792-1805. <https://doi.org/10.1039/B711486A>
13. Сотников, Д. В., Жердев, А. В., & Дзантиев, Б. Б. (2015). Детекция межмолекулярных взаимодействий, основанная на регистрации поверхностного плазмонного резонанса. *Успехи биологической химии*, 55, 391-420. <https://www.fbras.ru/wp-content/uploads/2017/10/Sotnikov.pdf>
14. Zhang, J., Wang, Z. L., Liu, J., Chen, S., & Liu, G. Y. (2003). *Self-assembled nanostructures* (Vol. 2). Springer Science & Business Media.
15. Zhang, J. Z., & Noguez, C. (2008). Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. *Plasmonics*, 3(4), 127-150. <https://doi.org/10.1007/s11468-008-9066-y>
16. Maier, S. A. (2007). *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media.
17. Mie, G. (1908). Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der physik*, 330(3), 377-445. <https://doi.org/10.1002/andp.19083300302>

18. Борен, К. Ф., & Хафмен, Д. Р. (1986). *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*. Мир.
19. Yang, W. H., Schatz, G. C., & Van Duyne, R. P. (1995). Discrete dipole approximation for calculating extinction and Raman intensities for small particles with arbitrary shapes. *The Journal of chemical physics*, *103*(3), 869-875. <https://doi.org/10.1063/1.469787>
20. Sullivan, D. M. (2013). *Electromagnetic simulation using the FDTD method*. John Wiley & Sons.
21. Zienkiewicz, O. C., Taylor, R. L., Nithiarasu, P., & Zhu, J. Z. (1977). *The finite element method* (Vol. 3). London: McGraw-hill.
22. Pastoriza-Santos, I., & Liz-Marzán, L. M. (2008). Colloidal silver nanoplates. State of the art and future challenges. *Journal of Materials Chemistry*, *18*(15), 1724-1737. <https://doi.org/10.1039/B716538B>
23. Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(7), 908-931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
24. González, A. L., & Noguez, C. (2007). Optical properties of silver nanoparticles. *physica status solidi c*, *4*(11), 4118-4126. <https://doi.org/10.1002/pssc.200675903>
25. Hammond, J. L., Bhalla, N., Rafiee, S. D., & Estrela, P. (2014). Localized surface plasmon resonance as a biosensing platform for developing countries. *Biosensors*, *4*(2), 172-188. <https://doi.org/10.3390/bios4020172>
26. Krutyakov, Y. A., Kudrinskiy, A. A., Olenin, A. Y., & Lisichkin, G. V. (2008). Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. *Russian Chemical Reviews*, *77*(3), 233. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003751>
27. Khodashenas, B., & Ghorbani, H. R. (2019). Synthesis of silver nanoparticles with different shapes. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(8), 1823-1838. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.014>
28. Shkir, M., Yahia, I. S., Kilany, M., Abutalib, M. M., AlFaify, S., & Darwish, R. (2019). Facile nanorods synthesis of KI: HAp and their structure-morphology, vibrational

and bioactivity analyses for biomedical applications. *Ceramics International*, 45(1), 50-55. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.132>

29. Yan, F., Hu, Z., Tian, Q., & Wang, B. (2020). Facile synthesis of porous hollow Au nanoshells with enhanced catalytic properties towards reduction of p-nitrophenol. *Inorganic Chemistry Communications*, 107896. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107896>

30. Qu, A., Wu, X., Li, S., Sun, M., Xu, L., Kuang, H., & Xu, C. (2020). An NIR- Responsive DNA- Mediated Nanotetrahedron Enhances the Clearance of Senescent Cells. *Advanced Materials*, 32(14), 2000184. <https://doi.org/10.1002/adma.202000184>

31. Ahn, J., Kim, J., & Qin, D. (2020). Orthogonal deposition of Au on different facets of Ag cuboctahedra for the fabrication of nanoboxes with complementary surfaces. *Nanoscale*, 12(1), 372-379. <https://doi.org/10.1039/C9NR08420G>

32. Xue, C., & Mirkin, C. A. (2007). pH- switchable silver nanoprism growth pathways. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(12), 2036-2038. <https://doi.org/10.1002/anie.200604637>

33. Moros, M., Lewinska, A., Merola, F., Ferraro, P., Wnuk, M., Tino, A., & Tortiglione, C. (2020). Gold nanorods and nanoprisms mediate different photothermal cell death mechanisms in vitro and in vivo. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(12), 13718-13730. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c02022>

34. Amirjani, A., Koochak, N. N., & Haghshenas, D. F. (2019). Investigating the Shape and Size-Dependent Optical Properties of Silver Nanostructures Using UV-vis Spectroscopy. *Journal of Chemical Education*, 96(11), 2584-2589. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00559>

35. Hermoso, W., Alves, T. V., de Oliveira, C. C., Moriya, E. G., Ornellas, F. R., & Camargo, P. H. (2013). Triangular metal nanoprisms of Ag, Au, and Cu: modeling the influence of size, composition, and excitation wavelength on the optical properties. *Chemical Physics*, 423, 142-150. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2013.07.008>

36. Austin, L. A., Mackey, M. A., Dreaden, E. C., & El-Sayed, M. A. (2014). The optical, photothermal, and facile surface chemical properties of gold and silver

nanoparticles in biodiagnostics, therapy, and drug delivery. *Archives of toxicology*, 88(7), 1391-1417. <https://doi.org/10.1007/s00204-014-1245-3>

37. González, A. L., Noguez, C., Beránek, J., & Barnard, A. S. (2014). Size, shape, stability, and color of plasmonic silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(17), 9128-9136. <https://doi.org/10.1021/jp5018168>

38. Baletto, F., & Ferrando, R. (2005). Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Reviews of modern physics*, 77(1), 371. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.371>

39. Klimov, V. (2014). *Nanoplasmonics*. CRC press.

40. Noguez, C. (2007). Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(10), 3806-3819. <https://doi.org/10.1021/jp066539m>

41. Ovcharov, M. L., Mishura, A. M., Shvalagin, V. V., & Granchak, V. M. (2019). Semiconductor Nanocatalysts for CO₂ Photoconversion Giving Organic Compounds: Design and Physicochemical Characteristics: A Review. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 55(1), 2-28. <https://doi.org/10.1007/s11237-019-09591-9>

42. Rozhkova, E. A., Ulasov, I., Lai, B., Dimitrijevic, N. M., Lesniak, M. S., & Rajh, T. (2009). A high-performance nanobio photocatalyst for targeted brain cancer therapy. *Nano letters*, 9(9), 3337-3342. <https://doi.org/10.1021/nl901610f>

43. O'Neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L., & Wilcox, S. (2000). Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent. *Applied microbiology and biotechnology*, 53(2), 249-254. <https://doi.org/10.1007/s002530050016>

44. Nasuha, N., Hameed, B. H., & Din, A. T. M. (2010). Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), 126-132. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.138>

45. Habibi, M. H., Esfahani, M. N., & Egerton, T. A. (2007). Photochemical characterization and photocatalytic properties of a nanostructure composite TiO₂ film. *International Journal of Photoenergy*, 2007. <https://doi.org/10.1155/2007/13653>

46. Byrne, C., Fagan, R., Hinder, S., McCormack, D. E., & Pillai, S. C. (2016). New approach of modifying the anatase to rutile transition temperature in TiO₂ photocatalysts. *RSC advances*, 6(97), 95232-95238. <https://doi.org/10.1039/C6RA19759K>

47. Ganguly, P., Byrne, C., Breen, A., & Pillai, S. C. (2018). Antimicrobial activity of photocatalysts: fundamentals, mechanisms, kinetics and recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 51-75. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.018>

48. Byrne, C. (2019). Anatase to rutile transition in titanium dioxide photocatalytic nanomaterials (Doctoral dissertation, Institute of Technology, Sligo).

49. Etacheri, V., Michlits, G., Seery, M. K., Hinder, S. J., & Pillai, S. C. (2013). A highly efficient TiO_{2-x}C_x nano-heterojunction photocatalyst for visible light induced antibacterial applications. *ACS applied materials & interfaces*, 5(5), 1663-1672. <https://doi.org/10.1021/am302676a>

50. Periyat, P., Pillai, S. C., McCormack, D. E., Colreavy, J., & Hinder, S. J. (2008). Improved high-temperature stability and sun-light-driven photocatalytic activity of sulfur-doped anatase TiO₂. *The journal of physical chemistry C*, 112(20), 7644-7652. <https://doi.org/10.1021/jp0774847>

51. Czoska, A. M., Livraghi, S., Chiesa, M., Giamello, E., Agnoli, S., Granozzi, G., ... & Pacchioni, G. (2008). The nature of defects in fluorine-doped TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(24), 8951-8956. <https://doi.org/10.1021/jp8004184>

52. Oropeza, F. E., Harmer, J., Egdell, R. G., & Palgrave, R. G. (2010). A critical evaluation of the mode of incorporation of nitrogen in doped anatase photocatalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(4), 960-969. <https://doi.org/10.1039/B914733K>

53. Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., & Pillai, S. C. (2015). Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 1-29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>

54. Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H., & Asai, K. (2002). Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Applied Physics Letters*, *81*(3), 454-456. <https://doi.org/10.1063/1.1493647>

55. Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Mitsui, T., & Matsumura, M. (2004). Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A: General*, *265*(1), 115-121. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.007>

56. Cui, Y., Du, H., & Wen, L. (2009). Origin of visible-light-induced photocatalytic properties of S-doped anatase TiO₂ by first-principles investigation. *Solid State Communications*, *149*(15-16), 634-637. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.01.021>

57. Harb, M., Sautet, P., & Raybaud, P. (2013). Anionic or cationic S-doping in bulk anatase TiO₂: insights on optical absorption from first principles calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, *117*(17), 8892-8902. <https://doi.org/10.1021/jp312197g>

58. Chen, S. F., Li, J. P., Qian, K., Xu, W. P., Lu, Y., Huang, W. X., Yu, S. H. (2010). Large scale photochemical synthesis of M@ TiO₂ nanocomposites (M= Ag, Pd, Au, Pt) and their optical properties, CO oxidation performance, and antibacterial effect. *Nano Research*, *3*(4), 244-255. <https://doi.org/10.1007/s12274-010-1027-z>

59. Yang, G. J., Li, C. J., Huang, X. C., Li, C. X., & Wang, Y. Y. (2007). Influence of silver doping on photocatalytic activity of liquid-flame-sprayed-nanostructured TiO₂ coating. *Journal of thermal spray technology*, *16*(5-6), 881-885. <https://doi.org/10.1007/s11666-007-9110-z>

60. Cushing, S. K., Li, J., Meng, F., Senty, T. R., Suri, S., Zhi, M., ... & Wu, N. (2012). Photocatalytic activity enhanced by plasmonic resonant energy transfer from metal to semiconductor. *Journal of the American Chemical Society*, *134*(36), 15033-15041. <https://doi.org/10.1021/ja305603t>

61. Hu, C., Peng, T., Hu, X., Nie, Y., Zhou, X., Qu, J., & He, H. (2010). Plasmon-induced photodegradation of toxic pollutants with Ag– AgI/Al₂O₃ under visible-light irradiation. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(2), 857-862. <https://doi.org/10.1021/ja907792d>

62. Takai, A., & Kamat, P. V. (2011). Capture, store, and discharge. Shuttling photogenerated electrons across TiO₂-silver interface. *Acs Nano*, 5(9), 7369-7376. <https://doi.org/10.1021/nn202294b>

63. Seery, M. K., George, R., Floris, P., & Pillai, S. C. (2007). Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189(2-3), 258-263. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.02.010>

64. Wang, L., Clavero, C., Huba, Z., Carroll, K. J., Carpenter, E. E., Gu, D., & Lukaszew, R. A. (2011). Plasmonics and enhanced magneto-optics in core-shell Co-Ag nanoparticles. *Nano letters*, 11(3), 1237-1240. <https://doi.org/10.1021/nl1042243>

65. Bulavinets, T. O., Yaremchuk, I. Y., Kotsko, A. Y., & Bobitski, Y. V. (2016, September). Modeling absorption and scattering cross sections of the multilayer nanoshells in the near infrared spectrum region. In *2016 IEEE 13th International Conference on Laser and Fiber-Optical Networks Modeling (LFNM)* (pp. 35-37). IEEE.

66. Хлебцов, Н. Г. (2008). Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом. *Квантовая электроника*, 38(6), 504-529. <http://mi.mathnet.ru/qe13829>

67. Булавинець Т. О., Яремчук І. Я., Бобицький Я. В. (2018) Спектральні характеристики наноструктур типу ядро-оболонка в умовах плазмонного резонансу. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія «Радіоелектроніка та телекомунікації»*, 909, 62–69. <http://science.lpnu.ua/srt/all-volumes-and-issues>

68. Taylor, A. B., & Zijlstra, P. (2017). Single-molecule plasmon sensing: current status and future prospects. *ACS sensors*, 2(8), 1103-1122. <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00382>

69. Климов, В. В. (2010). *Наноплазмоника*. Физматлит.

70. Bulavinets T., Yaremchuk I., Fitio V., Barylyak A., Bobitski Ya. (2019, September) Comparison of Spectral Characteristics of TiO₂@Ag and Ag@TiO₂ Core-Shell Nanoparticles. *Fourth International Conference on Information and Telecommunication Technologies and Radio Electronics (UkrMiCo '2019)* (p.1-4) IEEE.

71. Bobitski Ya., Yaremchuk I., Bulavinets T. (2019, June) Spectral characteristics of laser-irradiated micro and nanostructures on the base of nanoshells under plasmon resonance condition. *7th International Conference "Radiation in Various Fields of Research" (RAD 2019)* (p.48). Herceg Novi, Montenegro.

72. Brioude, A., Jiang, X. C., & Pileni, M. P. (2005). Optical properties of gold nanorods: DDA simulations supported by experiments. *The Journal of Physical Chemistry B*, *109*(27), 13138-13142. <https://doi.org/10.1021/jp0507288>

73. Kokhanovsky, A. A. (2009). *Light scattering reviews 4: single light scattering and radiative transfer*. Springer Science & Business Media.

74. Choliy, V. Y. (2013). The discrete dipole approximation code DDscat. C++: features, limitations and plans. *Advances in Astronomy and Space Physics*, *3*(1), 66-70. <http://dSPACE.nbuv.gov.ua/handle/123456789/119613>

75. Logsdail, A. J., Cookson, N. J., Horswell, S. L., Wang, Z. W., Li, Z. Y., & Johnston, R. L. (2010). Theoretical and experimental studies of the optical properties of conjoined gold– palladium nanospheres. *The Journal of Physical Chemistry C*, *114*(49), 21247-21251. <https://doi.org/10.1021/jp108486a>

76. Varyshchuk V., Bulavinets T., Yaremchuk I., Bobitski Y. (2018, February) The Shape Effect on the Optical Properties of Metallic Nanoparticles. *14th International Conference "Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering" (TCSET)* (pp. 458-461) IEEE.

77. Khlebtsov, N. G. E. (2008). Optics and biophotonics of nanoparticles with a plasmon resonance. *Quantum electronics*, *38*(6), 504. <http://dx.doi.org/10.1070/QE2008v038n06ABEH013829>

78. Bulavinets, T., Yaremchuk, I., & Bobitski, Y. (2016). Modeling optical characteristics of multilayer nanoparticles of different sizes for applications in biomedicine. In *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications* (pp. 101-115). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4_9

79. Bulavinets, T., Yaremchuk, I., & Bobitski, Y. (2017, February). Spectral properties of TiO₂-Ag nanoshells with different shapes for biomedical applications. In

2017 14th International Conference The Experience of Designing and Application of CAD Systems in Microelectronics (CADSM) (pp. 441-444). IEEE.

80. Fitio, V., Vernygor, O., Yaremchuk, I., & Bobitski, Y. (2018, February). Analytical approximations of the noble metals dielectric permittivity. In *2018 14th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET)* (pp. 426-430). IEEE.

81. Yaremchuk I., Bulavinets T., Fitio V., Bobitski Ya. (2019, August) Core-shell nanostructures under localized plasmon resonance conditions. *7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2019)* (p.169). Lviv, Ukraine

82. Булавінець Т.О., Яремчук І.Я., Гримак В.А., Бобицький Я.В. (2018, Жовтень) Моделювання оптичних властивостей гібридних напівпровідникових наноструктур. *VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-8-2018)* (с. 247-248). Ужгород, Україна.

83. Yaremchuk I., Bulavinets T., Fitio V., Bobitski Y. (2018, August) Absorption and Scattering Cross-Sections of the Spheroid Plasmon Nanoparticles. *Xth International Scientific and Practical Conference Electronics and Information Technologies (ELIT-2018)* (pp. B-27 – B-30). Lviv, Ukraine

84. Яремчук І. Я., Булавінець Т. О., Фітьо В. М., Бобицький Я. В. (2018, Червень) Діелектричні властивості нанокмпозитних матеріалів на основі плазмонних наночастинок. *IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали» (РНАОПМ-2018)* (с. 113). Луцьк, Україна.

85. Ruppin, R. (2000). Evaluation of extended Maxwell-Garnett theories. *Optics communications*, 182(4-6), 273-279. [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(00\)00825-7](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(00)00825-7)

86. Li, W., et al. (2003). Physical and optical properties of sol-gel nano-silver doped silica film on glass substrate as a function of heat-treatment temperature. *Journal of applied physics*, 93(12), 9553-9561. <https://doi.org/10.1063/1.1571215>

87. Endrino, J. L., Sánchez-López, J. C., Galindo, R. E., Horwat, D., & Anders, A. (2010). Beneficial silver: antibacterial nanocomposite Ag-DLC coating to reduce

osteolysis of orthopaedic implants. In *Journal of Physics: Conference Series*(Vol. 252, No. 1, p. 012005). IOP Publishin. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/252/1/012005>

88. Yaremchuk I. Ya., Fitio V. M., Bulavinets T. O., Bobitski Y. V. (2018) Optical properties of nanocomposite materials based on plasmon nanoparticles. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 21(2), 195-199. <https://doi.org/10.15407/spqeo21.02.195>.

89. Yaremchuk I., Meskinis S., Bulavinets T., Vasiliauskas A., Andrulevicius M., Fitio V., Bobitski Ya., Tamulevicius S. (2019) Effect of Oxidation of Copper Nanoparticles on Absorption Spectra of DLC:Cu nanocomposites. *Diamond & Related Materials*, 99, 107538. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107538>

90. Сушко, М. Я., & Криськив, С. К. (2009). Метод компактных групп в теории диэлектрической проницаемости гетерогенных систем. *Журнал технической физики*, 79(3), 97-101. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20323766>

91. Яремчук І. Я., Булавінець Т. О., Бобицький Я. В. (2019, Червень) Вплив окиснення наночастинок міді на спектри поглинання нанокompatитів на їх основі. *III Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (АПФН-2019)* (с. 160). Луцьк, Україна

92. Meškinis, Š., Vasiliauskas, A., Andrulevičius, M., Jurkevičiūtė, A., Peckus, D., Kopustinskas, V., & Tamulevičius, S. (2019). Self-Saturable Absorption and Reverse-Saturable Absorption Effects in Diamond-Like Carbon Films with Embedded Copper Nanoparticles. *Coatings*, 9(2), 100. <https://doi.org/10.3390/coatings9020100>

93. Булавінець, Т., Яремчук, І. Я., Бобицький, Я. В. (2017). Синтез та фотодинамічні властивості колоїдних розчинів срібла. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. Серія: *Радіоелектроніка та телекомунікації*, (885), 136-140. <http://ena.lp.edu.ua:8080/handle/ntb/43036>

94. Bulavinets T., Varyshchuk V., Yaremchuk I., Bobitski Y. (2018) Design and Synthesis of Silver Nanoparticles with Different Shapes Under the Influence of Photon Flows. *Nanooptics, Nanophotonics, Nanostructures, and Their Applications*, 210, 231-241. https://doi.org/10.1007/978-3-319-91083-3_16

95. Булавінець Т. О., Яремчук І. Я., Бартків Л. В., Бобицький Я. В. (2019) Вплив умов синтезу на формування срібних наноструктур під дією електромагнітного випромінювання. *Мікросистеми, електроніка та акустика*, 24(3), 6-12. <https://doi.org/10.20535/2523-4455.2019.24.3.174564>

96. T. Bulavinets, V. Varyshchuk, R. Lesyuk, S. Malynych, Ya. Bobitski, A. Barylyak (2018, September) Formation of Silver Colloids by Photostimulated Reduction. *IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties* (NAP-2018). (P. 02PN11(1–4)). Zatoka, Ukraine.

97. Т. О. Булавінець, Я. В. Бобицький, І. Я. Яремчук (2019) Спосіб одержання розчину колоїдного срібла, *Патент України на корисну модель № 131184*. <https://base.uipv.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=254464>

98. Bulavinets T., Yaremchuk I., Kus-Liszkiewicz M., Lesyuk R., Bobitski Ya. (2019, April) Formation of Silver Nanostructures in Different Surrounding Media via Photoreduction. *39th International Conference on IEEE In Electronics And Nanotechnology (ELNANO)* (pp. 309-312). IEEE.

99. Булавінець Т. О., Яремчук І. Я., Кусь-Ліскевич М., Бобицький Я. В. (2019, Червень) Формування срібних наноструктур у водному екстракті дріжджів фотостимульованим методом та їх характеристикація. *III Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (АПФН-2019)* (с. 24-25). Луцьк, Україна.

100. Булавінець Т. О., Яремчук І. Я., Дністрян І. В., Бобицький Я. В. (2018, Червень) Отримання колоїдів наночастинок срібла фотостимульованим методом та їх характеристикація. *IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали» (РНАОПМ-2018)* (с. 49). Луцьк, Україна.

101. Bulavinets T., Bobitski Ya., Yaremchuk I., Todorovich Ye. (2017, August) Synthesis and photodynamic properties of silver nanoparticles. *5th International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO 2017)* (p.153). Chernivtsi, Ukraine.

102. Bulavinets T., Todorovich Ye. (2017, August) Photostimulated Synthesis of Biocompatible Colloidal Silver Nanoparticles. *9th Ukrainian-Polish Scientific and*

Practical Conference "Electronics and Information Technologies" (ELIT-2017) (pp.28–31). Lviv, Ukraine.

103. Talanov, V. M., & Ereiskaya, G. P. (2014). *Fundamentals of Nanochemistry and Nanotechnology. Publishing House NPI.*

104. Sato-Berrú, R. Y., Vázquez-Olmos, A. R., Mejía-Uriarte, E. V., Mata-Zamora, M. E., Solís-Gómez, A., Paraguay-Delgado, F., Saniger, J. M. (2018). Synthesis of Silver Colloids with a Homemade Light Source. *Journal of Cluster Science*, 29(4), 719-724. <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1392-4>

105. Khanna, P. K., Singh, N., Charan, S., Subbarao, V. V. V. S., Gokhale, R., Mulik, U. P. (2005). Synthesis and characterization of Ag/PVA nanocomposite by chemical reduction method. *Materials chemistry and physics*, 93(1), 117-121. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.02.029>

106. Li, Z., & Wang, Y. (2010). Characterization of polyaniline/Ag nanocomposites using H₂O₂ and ultrasound radiation for enhancing rate. *Polymer Composites*, 31(9), 1662-1668. <https://doi.org/10.1002/pc.20956>

107. Dong, X., Ji, X., Wu, H., Zhao, L., Li, J., Yang, W. (2009). Shape control of silver nanoparticles by stepwise citrate reduction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(16), 6573-6576. <https://doi.org/10.1021/jp900775b>

108. Almohammed, S., Zhang, F., Rodriguez, B. J., Rice, J. H. (2018). Photo-induced surface-enhanced Raman spectroscopy from a diphenylalanine peptide nanotube-metal nanoparticle template. *Scientific reports*, 8(1), 3880. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22269-x>

109. Agnihotri S., Mukherji S., Mukherji S. (2014) Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. *Rsc Advances*, 4(8), 3974-3983. <https://pubs.rsc.org/no/content/articlehtml/2014/ra/c3ra44507k>

110. Krajczewski, J., Kołataj, K., Kudelski, A. (2015). Light-induced growth of various silver seed nanoparticles: A simple method of synthesis of different silver colloidal SERS substrates. *Chemical Physics Letters*, 625, 84-90. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.02.037>

111. Illika AI et al (2011) Photostimulated recovery of Ag ions with the formation of decahedron nanoparticles. *Scientific Journal of the Chernivtsi University, 555-Chemistry*, 40-43.
112. Zheng, X. et al. (2009). Photochemical formation of silver nanodecahedra: structural selection by the excitation wavelength. *Langmuir*, 25(6), 3802-3807. <https://doi.org/10.1021/la803814j>
113. Millstone, J. E., Hurst, S. J., Métraux, G. S., Cutler, J. I., & Mirkin, C. A. (2009). Colloidal gold and silver triangular nanoprisms. *small*, 5(6), 646-664. <https://doi.org/10.1002/sml.200801480>
114. Aherne, D., Ledwith, D. M., Gara, M., & Kelly, J. M. (2008). Optical properties and growth aspects of silver nanoprisms produced by a highly reproducible and rapid synthesis at room temperature. *Advanced Functional Materials*, 18(14), 2005-2016. <https://doi.org/10.1002/adfm.200800233>
115. Draine, B. T., Flatau, P. J. (2013). User guide for the discrete dipole approximation code DDSCAT 7.3. *arXiv preprint arXiv:1305.6497*. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2013arXiv1305.6497D/abstract>.
116. Zhang, Q., Hu, Y., Guo, S., Goebel, J., & Yin, Y. (2010). Seeded growth of uniform Ag nanoplates with high aspect ratio and widely tunable surface plasmon bands. *Nano letters*, 10(12), 5037-5042. <https://doi.org/10.1021/nl1032233>
117. Lesyuk, R., Klein, E., Yaremchuk, I., & Klinke, C. (2018). Copper sulfide nanosheets with shape-tunable plasmonic properties in the NIR region. *Nanoscale*, 10(44), 20640-20651. <https://doi.org/10.1039/C8NR06738D>
118. Наконечна, А. В., Бондаренко, С. П., Шиян, Г. Б., Монька, Н. Я., Маліцька, А. В., & Лубенець, В. І. (2018). Синтез s-фталімідоалкільних естерів 4-заміщених бензентіосульфокислот та скринінг їх біологічної активності. *Вісник національного університету "Львівська політехніка". Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування*, (886), 118-127. <http://ena.lp.edu.ua:8080/handle/ntb/43620>
119. Vu, T. V., Nguyen, T. A., Nguyen, T. V., & Nguyen-Tri, P. (2019). Effect of Silver Decoration and Light Irradiation on the Antibacterial Activity of TiO₂ and ZnO

<https://www.preprints.org/manuscript/201905.0298/>

120. Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2001). Separation of linkage isomers of trithiocyanato (4, 4', 4''-tricarboxy-2, 2', 6, 2''-terpyridine) ruthenium (II) by pH-titration method and their application in nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 145(1-2), 79-86. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00572-X](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00572-X)

121. Li, J. F., Zhang, Y. J., Ding, S. Y., Panneerselvam, R., Tian, Z. Q. (2017). Core-shell nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. *Chemical Reviews*, 117(7), 5002-5069. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00596>

122. Blanco, E., Shen, H., & Ferrari, M. (2015). Principles of nanoparticle design for overcoming biological barriers to drug delivery. *Nature biotechnology*, 33(9), 941. <https://doi.org/10.1038/nbt.3330>

123. Bulavinets T., Yaremchuk I., Barylyak A., Bobitski Ya. (2020, April) Photocatalytic Properties of Metal-Semiconductor Nanosystems. *40th International Conference on IEEE In Electronics And Nanotechnology (ELNANO)* (pp. 442-445). IEEE.

124. Bulavinets T. (2019, July) Photoreduction of silver nanostructures with different shapes and their characterization. *Exciting nanostructures: Characterizing advanced confined systems* (p.49). Bad Honnef, Germany.

125. Bulavinets T., Yaremchuk I., Bobitski Y. (2019, August) Photocatalytic Activity of TiO₂ and TiO₂:S Nanopowders Under Visible Light. *7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2019)* (p.658). Lviv, Ukraine.

126. Malynych S., Moroz I., Bobitski Ya., Bulavinets T., Cebulski J. (2019, September) Tunable color filter based on optomechanical plasmonic device. *8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL-2019)* (pp.375-378) IEEE.

127. Bulavinets T., et al (2020). Efficient NIR energy conversion of plasmonic silver nanostructures fabricated with the laser assisted synthetic approach for endodontic applications (in press).
128. Pązik, R., Zachanowicz, E., Pożniak, B., Małecka, M., Zięcina, A., Marciniak, Ł. (2017). Non-contact Mn $1-x$ Ni x Fe₂O₄ ferrite nano-heaters for biological applications—heat energy generated by NIR irradiation. *RSC Advances*, 7(29), 18162-18171. <https://doi.org/10.1039/C7RA01904A>
129. Pal, S., Tak, Y. K., & Song, J. M. (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 73(6), 1712-1720. <https://doi.org/10.1128/AEM.02218-06>
130. Gligorovski, S., Strekowski, R., Barbati, S., & Vione, D. (2015). Environmental implications of hydroxyl radicals (\bullet OH). *Chemical Reviews*, 115(24), 13051-13092. <https://doi.org/10.1021/cr500310b>
131. Kauffman, J. M. (1980). Laser dye structures and synonyms. *Applied optics*, 19(20), 3431-3435. <https://doi.org/10.1364/AO.19.003431>
132. Bagchi, B., Oxtoby, D. W., & Fleming, G. R. (1984). Theory of the time development of the Stokes shift in polar media. *Chemical physics*, 86(3), 257-267. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(84\)80014-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(84)80014-2)
133. Ghiciuc, C. M., Ghiciuc, O. N., Ochiuz, L., & Lupușoru, C. E. (2017, June). Antibacterial effects of metal oxides-containing nanomaterials in dentistry. In *2017 E-Health and Bioengineering Conference (EHB)* (pp. 365-368). IEEE.

Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Yaremchuk I., Meskinis S., **Bulavinets T.**, Vasiliauskas A., Andrulėvicius M., Fitio V., Bobitski Ya., Tamulevicius S. (2019) Effect of Oxidation of Copper Nanoparticles on Absorption Spectra of DLC:Cu nanocomposites. *Diamond & Related Materials*, 99, 107538. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107538>. *Особистий внесок здобувача: моделювання спектрів поглинання наночастинок CuO , Cu_2O та наноконкомпозитних матеріалів на їх основі.*
2. **Булавінець Т. О.**, Яремчук І. Я., Бартків Л. В., Бобицький Я. В. (2019) Вплив умов синтезу на формування срібних наноструктур під дією електромагнітного випромінювання. *Мікросистеми, електроніка та акустика*, 24(3), 6-12. <https://doi.org/10.20535/2523-4455.2019.24.3.174564>. *Особистий внесок здобувача: синтез наночастинок срібла у водному розчині екстракту дріжджів «*Saccharomyces cerevisiae*» та їх характеристикація.*
3. **Bulavinets T.**, Varyshchuk V., Yaremchuk I., Bobitski Y. (2018) Design and Synthesis of Silver Nanoparticles with Different Shapes Under the Influence of Photon Flows. *Nanooptics, Nanophotonics, Nanostructures, and Their Applications*, 210, 231-241. https://doi.org/10.1007/978-3-319-91083-3_16. *Особистий внесок здобувача: синтез, характеристикація та модифікація морфології наночастинок срібла.*
4. Yaremchuk I. Ya., Fitio V. M., **Bulavinets T. O.**, Bobitski Y. V. (2018) Optical properties of nanocomposite materials based on plasmon nanoparticles. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 21(2), 195-199. <https://doi.org/10.15407/spqeo21.02.195>. *Особистий внесок здобувача: моделювання спектрів поглинання наноструктурованих матеріалів.*
5. **Булавінець Т. О.**, Яремчук І. Я., Бобицький Я. В. (2018) Спектральні характеристики наноструктур типу ядро-оболонка в умовах плазмонного резонансу. *Вісник НУ «Львівська політехніка». Серія «Радіоелектроніка та телекомунікації»*, 909, 62–69. <http://science.lpnu.ua/srt/all-volumes-and-issues>. *Особистий внесок здобувача: моделювання оптичних параметрів наноструктур типу ядро-оболонка та оформлення отриманих результатів.*
6. **Булавінець Т.**, Яремчук І., Бобицький Я. (2017) Синтез та фотодинамічні властивості колоїдних розчинів срібла. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія «Радіоелектроніка та телекомунікації»*, 885, 136-140. <http://science.lpnu.ua/srt/all-volumes-and-issues>. *Особистий внесок здобувача: синтез та модифікація світлом морфології наночастинок срібла та дослідження їх спектрів поглинання.*
7. **Bulavinets T.**, Yaremchuk I., Bobitski Ya. (2016) Modeling Optical Characteristics of Multilayer Nanoparticles of Different Sizes for Applications in Biomedicine. *Nanophysics*,

Nanophotonics, Surface Studies, and Applications, 183, 101-115. https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4_9. *Особистий внесок здобувача: моделювання перерізів поглинання та розсіювання тришарових наноструктур.*

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

8. **Т. О. Булавинець**, Я. В. Бобицький, І. Я. Яремчук (2019) Спосіб одержання розчину колоїдного срібла, *Патент України на корисну модель № 131184*. <https://base.uipv.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=254464> *Особистий внесок здобувача: оптимізація технологічних процесів отримання колоїдного срібла.*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

9. **Bulavinets T.**, Yaremchuk I., Barylyak A., Bobitski Ya. (2020, April) Photocatalytic Properties of Metal-Semiconductor Nanosystems. *40th International Conference In Electronics And Nanotechnology (ELNANO)* (pp. 442-445). IEEE. *Особистий внесок здобувача: синтез та визначення фотокаталітичних властивостей наноструктур Ag-TiO₂:S.*

10. **Bulavinets T.**, Yaremchuk I., Kus-Lisóskiewicz M., Lesyuk R., Bobitski Ya. (2019, April) Formation of Silver Nanostructures in Different Surrounding Media via Photoreduction. *39th International Conference on IEEE In Electronics And Nanotechnology (ELNANO)* (pp. 309-312). IEEE. *Особистий внесок здобувача: проведення синтезу та модифікації просторових та оптичних параметрів наноструктур срібла.*

11. **Bulavinets T.**, Yaremchuk I., Fitio V., Bobitski Ya. (2019, July) Spectral Characteristics of the Titanium Dioxide-Silver Nanoshells Under Localized Surface Plasmon Resonance. *2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON)* (pp.762-765) IEEE. *Особистий внесок здобувача: моделювання оптичного відгуку наноструктур Ag-TiO₂ із різними геометричними параметрами.*

12. Malynych S., Moroz I., Bobitski Ya., **Bulavinets T.**, Cebulski J. (2019, September) Tunable color filter based on optomechanical plasmonic device. *8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL-2019)* (pp.375-378) IEEE. *Особистий внесок здобувача: дослідження спектрів пропускання пружної плівки PDMS із вбудованим 2D-масивом наночастинок срібла.*

13. Varyshchuk V., **Bulavinets T.**, Yaremchuk I., Bobitski Y. (2018, February) The Shape Effect on the Optical Properties of Metallic Nanoparticles. *14th International Conference "Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering" (TCSET)* (pp. 458-461) IEEE. *Особистий внесок здобувача: моделювання оптичного відгуку металевих наночастинок сферичної, трикутної та декаедричної форми.*

14. **Bulavinets T.**, Varyshchuk V., Malynych S., Lesyuk R., Bobitski Ya., Barylyak A. (2018, September) Formation of Silver Colloids by Photostimulated Reduction. *8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018)* (02PN11(1-4)) IEEE. *Особистий внесок здобувача: синтез наночастинок срібла фотостимульованим методом.*

15. **Bulavinets T.**, Yaremchuk I., Bobitski Ya. (2017, February) Spectral Properties of TiO₂-Ag Nanoshells with Different Shapes for Biomedical Applications. *14-th International*

Conference The Experience of Designing and Application of CAD Systems in Microelectronics (CADSM) (pp. 441-444). IEEE. *Особистий внесок здобувача: моделювання спектрів екстинкції наноструктур TiO_2 -Ag сферичної форми.*

16. **Bulavinets T.O.**, Yaremchuk I.Y., Kotsko A.Y., Bobitski Y.V. (2016, September). Modeling absorption and scattering cross sections of the multilayer nanoshells in the near infrared spectrum region. *13th International Conference on Laser and Fiber-Optical Networks Modeling (LFNM)* (pp. 35–37). IEEE. *Особистий внесок здобувача: моделювання перерізів поглинання та розсіяння тришарових сферичних нанооболонок.*

17. Bobitski Ya., Yaremchuk I., **Bulavinets T.** (2019, June) Spectral characteristics of laser-irradiated micro and nanostructures on the base of nanoshells under plasmon resonance condition. *7th International Conference "Radiation in Various Fields of Research" (RAD 2019)* (p.48). Herceg Novi, Montenegro. *Особистий внесок здобувача: моделювання оптичного відгуку біметалевих нанооболонок.*

18. **Булавінець Т. О.**, Яремчук І. Я., Кусь-Ліскевич М., Бобицький Я. В. (2019, Червень) Формування срібних наноструктур у водному екстракті дріжджів фотостимульованим методом та їх характеристикація. *III Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (АПФН-2019)* (с. 24-25). Луцьк, Україна. *Особистий внесок здобувача: синтез наночастинок срібла у водному розчині екстракту дріжджів фотостимульованим методом.*

19. Яремчук І. Я., **Булавінець Т. О.**, Бобицький Я. В. (2019, Червень) Вплив окиснення наночастинок міді на спектри поглинання нанокмпозитів на їх основі. *III Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (АПФН-2019)* (с. 160). Луцьк, Україна. *Особистий внесок здобувача: розрахунок спектрів поглинання нанокмпозитів Cu -DLC.*

20. **Bulavinets T.** (2019, July) Photoreduction of silver nanostructures with different shapes and their characterization. *Exciting nanostructures: Characterizing advanced confined systems* (p.49). Bad Honnef, Germany.

21. **Bulavinets T.**, Yaremchuk I., Bobitski Y. (2019, August) Photocatalytic Activity of TiO_2 and $TiO_2:C,S$ Nanopowders Under Visible Light. *7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO)* (p.658). Lviv, Ukraine. *Особистий внесок здобувача: визначення фотокаталітичних властивостей нанопорошків TiO_2 та $TiO_2:C,S$ при фотодеградації барвника Родамін Ж.*

22. Yaremchuk I., **Bulavinets T.**, Fitio V., Bobitski Ya. (2019, August) Core-shell nanostructures under localized plasmon resonance conditions. *7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO)* (p.169). Lviv, Ukraine. *Особистий внесок здобувача: розрахунок оптичного відгуку біметалевих наноструктур.*

23. **Булавінець Т. О.**, Яремчук І. Я., Дністрян І. В., Бобицький Я. В. (2018, Червень) Отримання колоїдів наночастинок срібла фотостимульованим методом та їх характеристикація. *IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали» (РНАОПМ)* (с. 49). Луцьк, Україна. *Особистий внесок здобувача: синтез та моделювання спектрів поглинання наночастинок срібла методами дипольної еквівалентності та дискретного дипольного наближення.*

24. Яремчук І. Я., Булавінець Т. О., Фітьо В. М., Бобицький Я. В. (2018, Червень) Діелектричні властивості нанокмпозитних матеріалів на основі плазмонних наночастинок. *IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали» (РНАОПМ)* (с. 113). Луцьк, Україна. *Особистий внесок здобувача: моделювання оптичного відгуку нанокмпозитів Cu-DLC.*

25. Yaremchuk I., **Bulavinets T.**, Fitio V., Bobitski Ya. (2018, August) Dielectric properties of nanocomposite materials based on plasmon nanoparticles. *20-th International Conference-School "Advanced Materials and Technologies"* (p.117). Lithuania, Palanga. *Особистий внесок здобувача: визначення діелектричних властивостей нанокмпозитів Cu-DLC.*

26. Yaremchuk I., **Bulavinets T.**, Fitio V., Bobitski Y. (2018, August) Absorption and Scattering Cross-Sections of the Spheroid Plasmon Nanoparticles. *Xth International Scientific and Practical Conference Electronics and Information Technologies (ELIT-2018)* (pp. В-27 – В-30). Lviv, Ukraine. *Особистий внесок здобувача: розрахунок перерізів поглинання та розсіювання наночастинок срібла при різних показниках заломлення оточуючого середовища.*

27. Булавінець Т. О., Яремчук І. Я., Гримак В. А., Бобицький Я. В. (2018, Жовтень) Моделювання оптичних властивостей гібридних напівпровідникових наноструктур. *VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-8-2018)* (с. 247-248). Ужгород, Україна. *Особистий внесок здобувача: моделювання ефективних перерізів поглинання та розсіювання наночастинок TiO_2/Ag та SiO_2/Ag сферичної форми.*

28. **Bulavinets T.**, Bobitski Ya., Yaremchuk I., Todorovich Ye. (2017, August) Synthesis and photodynamic properties of silver nanoparticles. *5th International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO 2017)* (p.153). Chernivtsi, Ukraine. *Особистий внесок здобувача: синтез наночастинок срібла декаедричної та пірамідальної форми фотостимульованим методом.*

29. **Bulavinets T.**, Todorovich Ye. (2017, August) Photostimulated Synthesis of Biocompatible Colloidal Silver Nanoparticles. *9th Ukrainian-Polish Scientific and Practical Conference "Electronics and Information Technologies" (ELIT-2017)* (pp.28–31). Lviv, Ukraine. *Особистий внесок здобувача: дослідження процесу утворення та росту наночастинок із іонів срібла під дією оптичного випромінювання.*

Акти впровадження результатів дисертації



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор

з науково-педагогічної роботи

Національного університету

«Львівська політехніка»

Давидчак О.Р.

» _____ 2020р.

АКТ

про використання результатів дисертації аспіранта
Булавінець Тетяни Олександрівни «Фотодинамічні властивості наноструктур в
умовах плазмонного резонансу для біомедичних застосувань» представленої на
здобуття наукового ступеня доктора філософії
у навчальному процесі кафедри фотоніки

Комісія у складі зав.кафедри фотоніки д.т.н., проф. Бобицького Я.В., д.ф.-м.н., проф. Фітьо В.М., д.т.н., доц. Яремчук І.Я. та ст. викладача ЗВО Петровської Г.А. склала даний акт про те, що результати дисертації аспіранта Булавінець Т. О. «Фотодинамічні властивості вибраних металевих та метал-напівпровідникових наноструктур для біомедичних застосувань» використано у навчальному процесі кафедри фотоніки.

Зокрема, модернізовано лабораторний практикум для студентів спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка» з дисципліни «Фотонна інженерія, ч.2», в якому використано результати досліджень, щодо синтезу та характеристики колоїдного срібла шляхом фотовідновлення іонів срібла Ag^+ з водного розчину нітрату срібла, де цитрат натрію використовується як стабілізатор наночастинок, а відновником іонів срібла виступають кванти світла з енергією, достатньою для відновлення та ініціювання хімічних перетворень шляхом поглинання фотонів атомами при кімнатній температурі.

Голова комісії
завідувач кафедри фотоніки
д.т.н., проф.

Бобицький Я.В.

Члени комісії:
д.ф.-м.н., проф.

д.т.н., доц.

ст.викладач ЗВО

Фітьо В.М.

Яремчук І.Я.

Петровська Г.А.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор

з наукової роботи

Національного університету

«Львівська політехніка»

Демидов І.В.

«06/2020р.

АКТ

про використання результатів дисертації аспіранта Булавінець Тетяни Олександрівни «Фотодинамічні властивості наноструктур в умовах плазмонного резонансу для біомедичних застосувань» представленої на здобуття наукового ступеня доктора філософії при виконанні науково-дослідної роботи ДБ/Інтерфейс кафедри фотоніки Національного університету «Львівська політехніка»

Комісія у складі начальника науково-дослідної частини к.т.н. Небесного Р.В., завідувача кафедри фотоніки, д.т.н., проф. Бобицького Я.В., завідувачки відділу науково-організаційного супроводу наукових досліджень к.т.н. Лазько Г.В. та начальниці планово-фінансової групи Чулой Т.М. цим актом підтверджують, що результати дисертації аспіранта Булавінець Т.О. «Фотодинамічні властивості вибраних металевих та метал-напівпровідникових наноструктур для біомедичних застосувань» використано при виконанні науково-дослідної роботи ДБ/Інтерфейс «Наноструктуровані інтерфейси на основі нетоксичних матеріалів для прикладних застосувань», № державної реєстрації 0120U100675.

В результаті досліджень, виконаних аспірантом Булавінець Т.О.

- проведено моделювання оптичних параметрів вибраних плазмонних металевих та метал-напівпровідникових наноструктур різної просторової конфігурації. Зокрема, вивчено вплив геометричних параметрів наноструктур та середовища, в якому вони знаходяться на амплітуду плазмонного резонансу та його положення на спектральній шкалі. Показано, що оптичний відгук наноструктур на основі Ag, у порівнянні з іншими благородними металами, найбільш чутливий до змін морфології та навколишнього середовища;

- досліджено методи керування оптичними параметрами наночастинок благородних металів шляхом контролю їх розмірів, форми, структури та параметрів оточуючого середовища. Окреслено можливості практичного використання плазмонних наноструктур у пристроях та технологіях мікро- та наносистемної техніки. Розглянуто принципи взаємодії оптичного випромінювання з напівпровідниковими та метал-напівпровідниковими наносистемами;

- удосконалено спосіб одержання розчину колоїдного срібла шляхом відновлення іонів срібла Ag^+ з водного розчину нітрату срібла при кімнатній температурі, що дозволяє підвищити чистоту та стабільність розчину колоїдного срібла, а також спростити та здешевити технологічні умови його одержання за рахунок використання випромінювання видимого діапазону.

Голова комісії,
Начальник НДЧ, к.т.н.

Небесний Р.В.

Члени комісії:
Завідувач кафедри фотоніки,
д.т.н., проф.

Бобицький Я.В.

Завідувачка відділу науково-організаційного
супроводу наукових досліджень, к.т.н.

Лазько Г.В.

Начальниця планово-фінансової групи

Чулой Т.М.



ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Директор ТЗОВ ММ
 Угрин М.М.
 « » 2020р.

АКТ

про використання результатів дисертації аспіранта кафедри фотоніки
 Національного університету «Львівська політехніка»
 Булавінець Тетяни Олександрівни «Фотодинамічні властивості наноструктур в
 умовах плазмонного резонансу для біомедичних застосувань» представленої на
 здобуття наукового ступеня доктора філософії

Цим актом підтверджуємо використання низки результатів дисертації
 аспіранта кафедри фотоніки Національного університету «Львівська політехніка»
 Булавінець Тетяни Олександрівни в установі ТЗОВ «ММ», зокрема:

- дослідження фототермічних властивостей трикутних нанопризм срібла при їх експонуванні лазерним випромінюванням, придатним для застосування у біомедицині;
- дослідження ефективності нагрівання наноструктур срібла в макроканалі зуба людини з метою альтернативної фізичної дезінфекції;
- дослідження бактерицидної та фунгіцидної дії наноструктур срібла при їх додатковому опромінюванні в режимі плазмонного резонансу на прикладі грамположитивних бактерій *Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus*, а також грибової інфекції *Candida albicans*.
- дослідження фотокаталітичної дії модифікованих наносріблом каталізаторів TiO_2 та $\text{TiO}_2:\text{C,S}$ для гігієни та відбілювання емалі зуба під впливом випромінювання видимого діапазону на противагу згубному впливу ультрафіолету.

Директор
 ТЗОВ ММ



Угрин М.М.

УКРАЇНА



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 131184

СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ РОЗЧИНУ КОЛОЇДНОГО СРІБЛА

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі **10.01.2019**.

Заступник міністра економічного розвитку і торгівлі України

Ю.П. Бровченко

